

005796

2ej.



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

PROPUESTA DE MEJORA EN LA EFICIENCIA  
DE CONVERSION DE LAS PLANTAS RECUPERADORAS DE AZUFRE DE LA REFINERIA  
MIGUEL HIDALGO, EN TULA HGO.

TESIS QUE PRESENTA

**JOSE M<sup>a</sup> ISLAS MANZUR**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS: INGENIERIA QUIMICA**



1998

264605

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO:**

<b>Presidente:</b>	<b>Dr. Javier Garfias y Ayala.</b>
<b>Primer Vocal:</b>	<b>Dr. Leonardo Ríos Guerrero.</b>
<b>Secretario:</b>	<b>M. en C. Celestino Montiel Maldonado.</b>
<b>Primer suplente:</b>	<b>Dr. Rafael Herrera Nájera.</b>
<b>Segundo Suplente:</b>	<b>Dr. Walter Ramírez Márquez.</b>

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. Martín Hernández Luna.**

**SUSTENTANTE:**

**José M. Islas Manzur.**

**1998**

**A mi esposa Socorro, a quien debo la motivación y estímulo desde el inicio hasta la culminación de este trabajo.**

**A la memoria de mi padre quien dio todo de sí para mi formación profesional**

**A mi madre por todo el cariño y apoyo brindado**

## CONTENIDO

	Página
<b>INTRODUCCION</b>	<b>3</b>
<b>I. DESCRIPCION Y ANALISIS DE LAS BASES FISICOQUIMICAS DEL PROCESO DE RECUPERACION DE AZUFRE,</b>	<b>5</b>
I.1 Configuraciones del proceso.	5
I.2 Horno de reacción-caldera.	10
I.3 Convertidor Catalítico.	17
I.3.1 Catalizador de $\gamma$ -alúmina.	17
I.3.2 Mecanismo de reacción en $\gamma$ -alúmina.	19
I.3.3 Cinética de reacción en $\gamma$ -alúmina.	22
I.3.4 Desactivación del catalizador.	27
I.3.5 Otros catalizadores.	29
I.4 Equilibrio químico.	31
I.5 Equilibrios de fase.	39
I.5.1 En los condensadores.	39
I.5.2 En los convertidores.	41
<b>II EXPERIMENTACION</b>	<b>44</b>
II.1 Objetivo	44
II.2 Plan de pruebas.	44
II.3 Reacción.	45
II.4 Sistema analítico.	47
II.5 Propiedades físicas de los catalizadores.	47

II.6	Pruebas de comportamiento de los catalizadores.	51
II.6.1	A A condiciones de segundo convertidor	51
II.6.2	A A condiciones de punto de rocío	55
II.7	Discusión de los resultados.	59
II.7.1	Características de los catalizadores.	59
II.7.2	Eficiencia de reacción.	59
II.7.3	Conversión a condiciones de punto de rocío.	60
III.	<b>PROPUESTA DE MEJORA, PLANTAS DE TULA, HGO.</b>	61
III.1	Herramientas para el análisis.	63
III.1.1	Cálculo del equilibrio químico	63
III.1.2	Cálculo de la pendiente de la línea de operación.	65
III.1.3	Cálculo de puntos de rocío.	69
III.2	Análisis del esquema de diseño.	71
III.3	Situación actual de la planta industrial.	77
III.3.1	Datos de planta	77
III.3.2	Cálculo de las conversiones actuales	77
III.3.3	Diagnóstico en campo.	79
III.4	Propuesta.	83
III.5	Conclusiones. Bibliografía	90
	Bibliografía citada	91
<b>Anexos.</b>		
I	Algoritmo y programas de cálculo.	
II	Correlaciones de Sames	

## INTRODUCCION

El proceso Claus es el método más ampliamente usado para la recuperación de azufre a partir de gases ácidos. La conversión se logra con la oxidación parcial del  $H_2S$ , obtenido de procesos de desulfurización de gas natural, gases de refinación del petróleo u otras fuentes industriales.

Este proceso básicamente consiste de dos etapas: una térmica y otra catalítica, llegando a lograr conversiones cercanas al 99%, dependiendo de varios factores como son: calidad de la carga, número de etapas catalíticas, tipo de catalizador y condiciones de operación.

Como en cualquier proceso químico, también en este proceso resulta altamente deseable el llegar a altas conversiones, de manera tal de maximizar los beneficios económicos y minimizar la generación de subproductos, los cuales en ciertos casos representan un impacto ambiental.

Actualmente las plantas Claus son consideradas como instalaciones "ecológicas", ya que utilizando un subproducto de la refinación del petróleo altamente tóxico ( $H_2S$ ) se obtiene azufre elemental; una materia prima para muchos procesos industriales. Sin embargo, al no conseguirse una conversión al 100% el ácido sulfhídrico remanente tiene que emitirse a la atmósfera como bióxido de azufre, motivo por el cual este proceso ha sido sujeto a grandes esfuerzos a nivel mundial para optimizarlo tratando de llegar a las mas altas conversiones conseguibles.

También por esta causa se han desarrollado procesos conocidos como "Post-Claus", para reducir a su mínima expresión la emisión de azufre.

## **OBJETIVO**

El presente trabajo tiene como finalidad proponer una serie de medidas tendientes a mejorar la eficiencia de conversión de las plantas recuperadoras de azufre de la Refinería "Miguel Hidalgo" de PEMEX

Para esto, el trabajo se dividió en las siguientes etapas:

- I Descripción y análisis de las bases fisicoquímicas del proceso de Producción de azufre.
- II Estudio experimental del comportamiento a nivel reactor de Laboratorio del catalizador comercial ( $\gamma$ -alúmina) y de un Catalizador a base de óxido de titanio (CRS 31).
- III Diagnóstico de la situación actual de las plantas recuperadoras de azufre de la Refinería de Tula, Hgo.
- IV Propuesta para mejorar la eficiencia de conversión de dichas Plantas.



## CAPITULO I

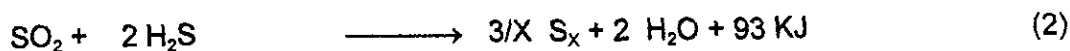
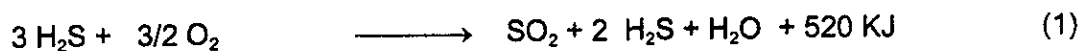
### DESCRIPCION Y ANÁLISIS DE LAS BASES FISICOQUIMICAS DEL PROCESO DE RECUPERACION DE AZUFRE.

#### I.1 Configuración del proceso.

Los primeros procesos industriales empleando la oxidación en fase vapor del ácido sulfhídrico para la obtención de azufre elemental fueron los conocidos como procesos Claus, desarrollados en 1890 y en los cuales se han basado los procesos modernos.

El proceso inicialmente involucraba la oxidación del sulfhídrico con aire sobre un lecho de bauxita en un reactor de un sólo paso. Esta reacción es altamente exotérmica por lo que la temperatura de los gases se elevaba rápidamente. En ese esquema de proceso la única forma de eliminación de calor era por radiación generando condiciones termodinámicamente desfavorables, lo cual finalmente causaba una baja en la eficiencia de conversión. Debido a esto, para poder obtener conversiones entre el 80 y 90% se tenía que restringir el espacio/velocidad de tal manera de convertir de 2 a 3 volúmenes (STP) de sulfhídrico por hora por volumen de catalizador.

El primer avance significativo se tuvo en 1937. La modificación consistió en separar el proceso en dos etapas. La primera etapa se verificaba en el horno de reacción en donde se quemaba una tercera parte de la carga, aprovechando el calor de reacción generando vapor de agua. Posteriormente el bióxido de azufre se hacia reaccionar con el sulfhídrico remanente sobre bauxita a una temperatura entre 370 y 400 °C, según las ecuaciones 1 y 2:



Aunque el proceso Claus original es aún usado en procesos que tienen una carga muy baja de concentración de sulfhídrico, actualmente la mayoría de las plantas recuperadoras de azufre se basan en el proceso Claus modificado. En ambos casos, la recuperación esta limitada a valores entre el 75 y 90 % en el caso de procesos con un solo reactor. Conversiones arriba del 98 % se logran con tres o mas reactores en serie, operando a temperaturas cada vez mas bajas entre cada paso de reacción.

A partir del primer proceso Claus modificado se han desarrollado diferentes configuraciones del proceso, no obstante en todas ellas los equipos de proceso son prácticamente los mismos (fig. 1) :

- Caldera recuperadora de calor
- Condensadores
- Recalentadores
- Convertidores y,
- Un sistema de tratamiento del gas de cola.

La diferencia entre las distintas configuraciones radica en la forma de manejar las corrientes de proceso. La variable principal que determina la configuración a emplear es la calidad de la carga, esto es; la concentración de sulfhídrico. En la fig. 2 se presentan esquematizadas las principales configuraciones, ref. 1.

En términos generales, para cargas con concentraciones altas de Sulfhídrico (de 50 a 90%) la configuración que se prefiere es la de "paso directo" (straight-through) en la cual toda la carga se pasa por la caldera en donde se oxida solamente un tercio del sulfhídrico. Bajo estas condiciones se produce azufre en fase homogénea a altos rendimientos.

Para concentraciones de carga intermedias (de 20 a 50%) se prefiere la configuración de flujo dividido (split-flow). En esta configuración sólo se alimenta a la caldera un tercio de la carga de sulfhídrico en la caldera para su oxidación hasta  $\text{SO}_2$ . Las dos terceras partes restantes de la carga se juntan con el  $\text{SO}_2$  a la entrada del convertidor.

La configuración anterior también aplica a cargas con concentraciones entre 10 y 20% pero se recomienda precalentar la carga.

Para cargas con concentraciones entre 5 y 10% se recomienda la configuración de "recirculación de azufre". En esta configuración el  $\text{SO}_2$  se genera con la oxidación de azufre, para después juntarse con la carga de sulfhídrico a la entrada del convertidor.

Finalmente, para concentraciones menores a 5% se recomienda la configuración de "oxidación directa" que consiste esencialmente en el proceso Claus original.

Debido a que la concentración típica de ácido sulfhídrico en la carga a las plantas recuperadoras de azufre de las refinerías de petróleo oscila en alrededor de 85%, la configuración que se prefiere es la de "paso directo". Como se mencionó anteriormente, en esta configuración la totalidad de la carga se alimenta al horno de reacción pero solo se permite la entrada de aire necesario para oxidar una tercera parte del sulfhídrico, de tal manera de generar la relación estequiométrica necesaria para la reacción Claus: 2 moles de  $\text{H}_2\text{S}$  por una de  $\text{SO}_2$ .

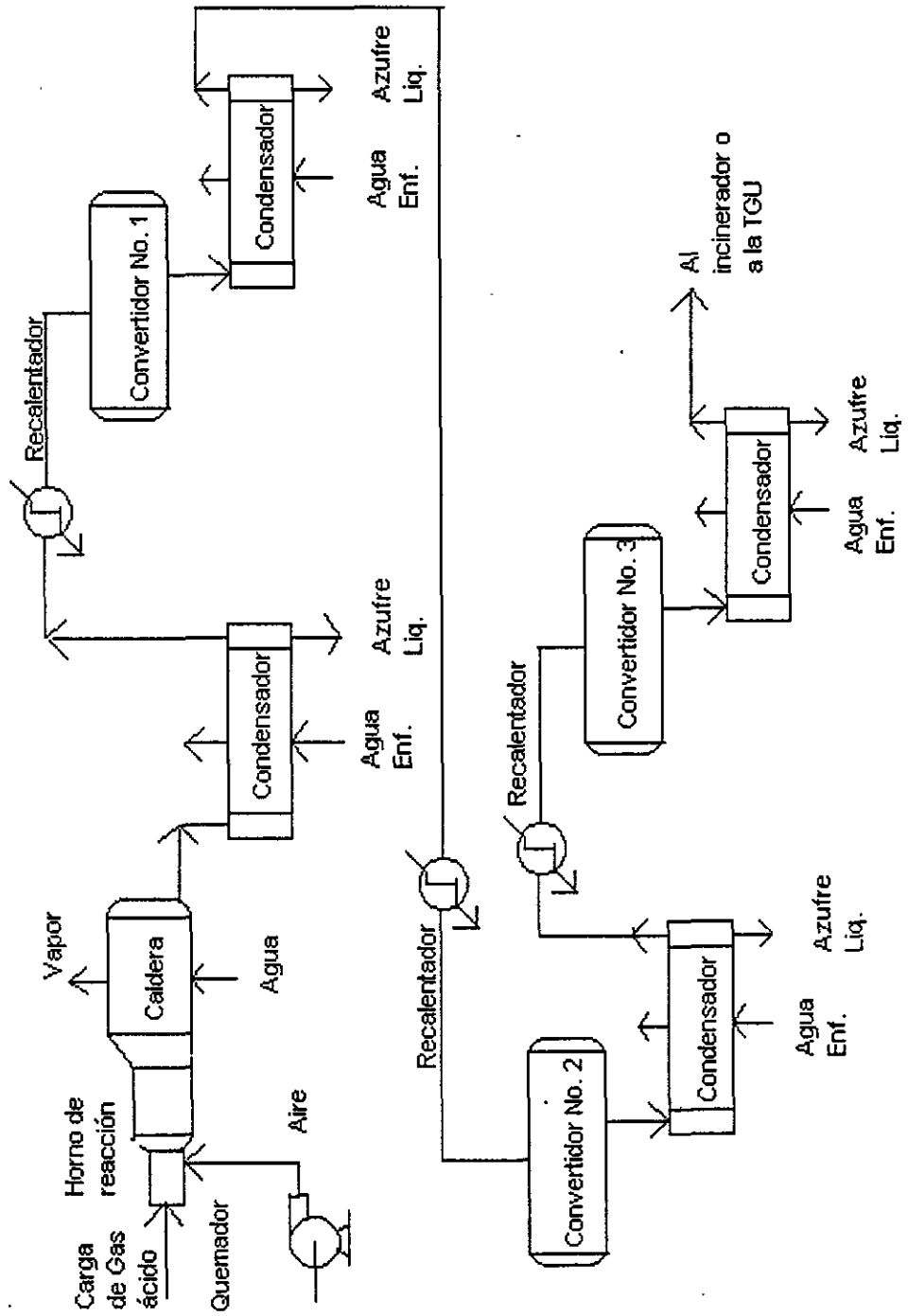


Fig. 1. Esquema de un Proceso Claus típico

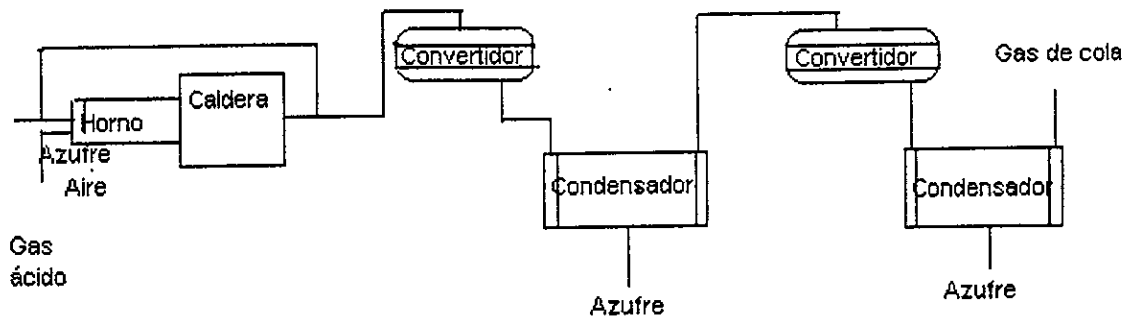


Fig. 2a. Configuración de flujo dividido (split-flow)

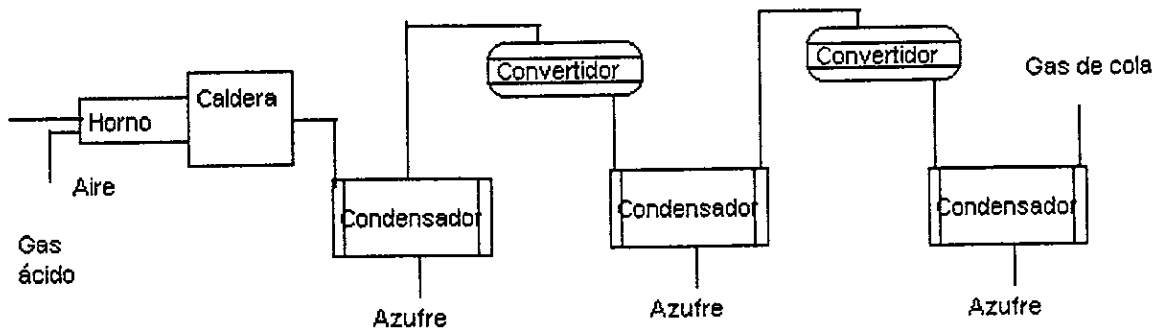


Fig.2b. Configuración paso directo (straight-through)

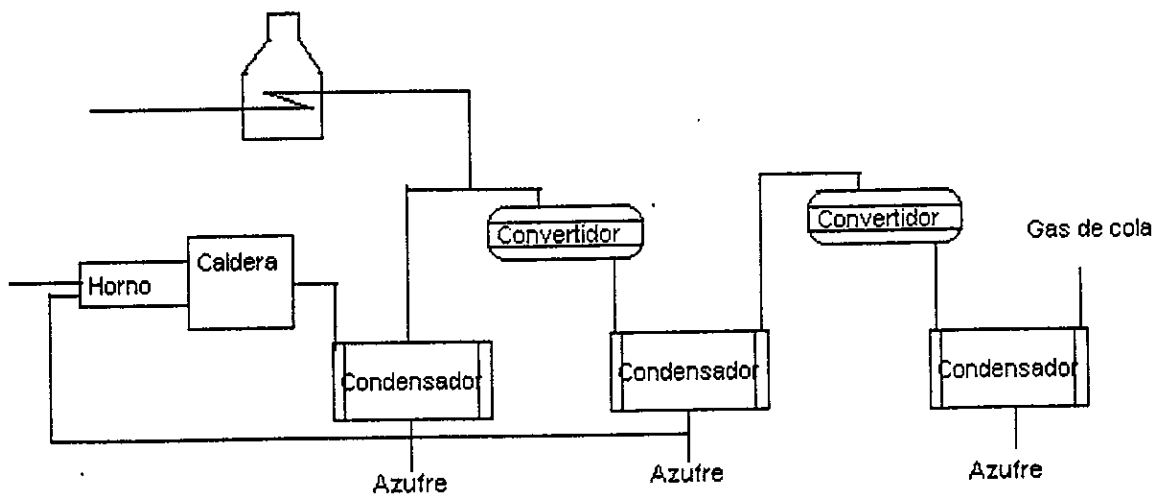


Fig. 1c. Configuración de azufre reciclado

## **I.2 Horno de reacción-caldera.**

El horno de reacción es simplemente un quemador seguido por una cámara de combustión de material refractario operando a baja presión. Desde el punto de vista de diseño, el horno de reacción es extremadamente importante ya que además de generar una substancial cantidad de azufre, ahí se producen los componentes clave que afectaran al desempeño completo del proceso. Un esquema simplificado del horno se presenta en la fig.3.

El gas ácido y el aire requerido, entran al horno por un quemador especialmente diseñado para proporcionar máximo mezclado y una buena combustión. El horno de reacción es seguido por una caldera de tubos de humo en donde los gases de combustión son enfriados desde la temperatura de la flama ( 926-1327°C) hasta valores entre 230 y 370°C en uno o dos pasos produciendo vapor por el lado de la coraza.

En esas condiciones de temperatura y relación de reactantes, se verifica espontáneamente la reacción de Claus con la generación de azufre ( $S_2$ ) en fase vapor. Desafortunadamente, la conversión en esta etapa es termodinámicamente desfavorecida (como se mostrará mas adelante ) por lo que la conversión se ve limitada a valores entre 50 y 65%.

En adición a la generación de azufre, otra de las funciones del horno consiste en la eliminación de especies reactivas que afectarían al catalizador en las etapas siguientes, como son el amoniaco o los hidrocarburos.

Asumiendo que las perdidas de calor son despreciables, la temperatura de la flama es función de la energía liberada por las reacciones que ocurren y la cantidad de material que pasa por el horno. La principal reacción que ocurre es la oxidación del  $H_2S$ , la cual además es la principal reacción generadora de calor. Algunos otros contaminantes del gas ácido, como los hidrocarburos, amoniaco o aminas tienden a aumentar la temperatura y otros como el  $CO_2$ ,  $N_2$ , Ar o agua disminuyen la temperatura ya que absorben la energía liberada o toman partes en reacciones endotérmicas . Aunque las temperaturas reportadas oscilan entre 750 y 1650 °C, la mayoría de los operadores prefieren trabajar entre 925 y 1200 °C.

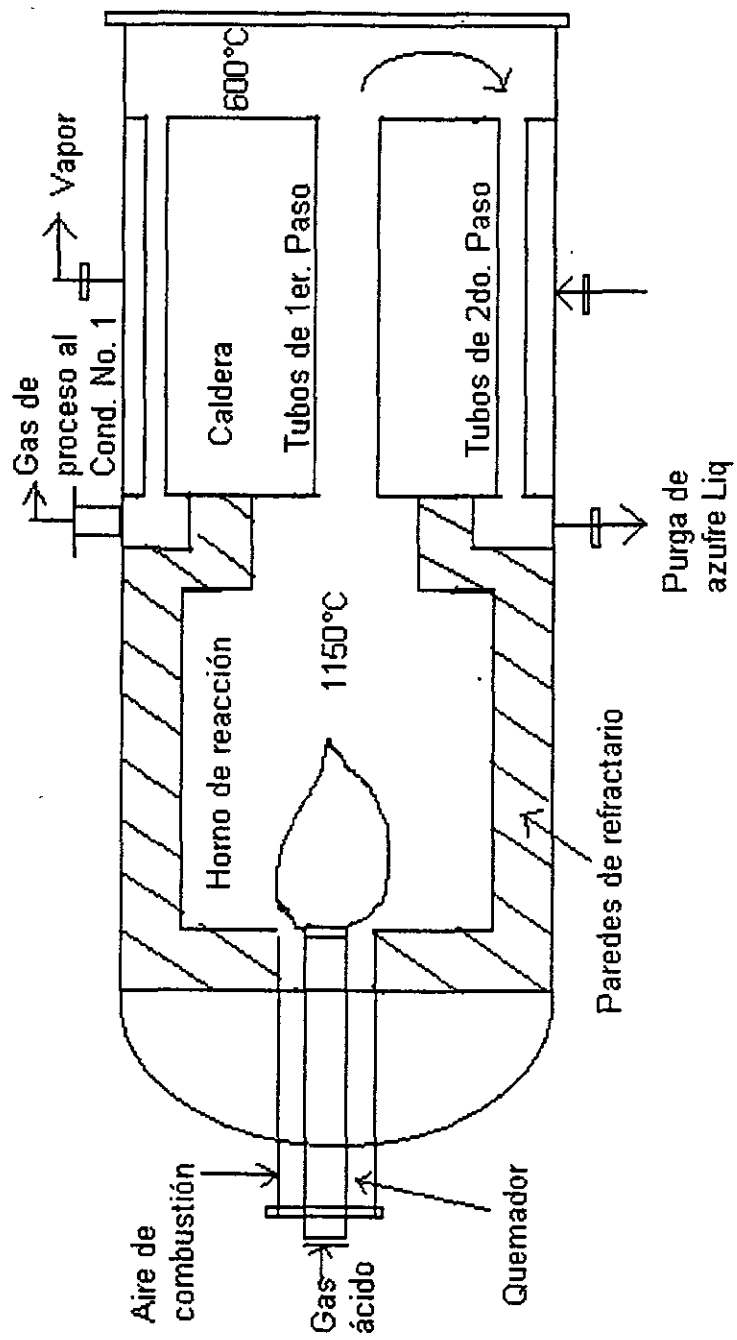
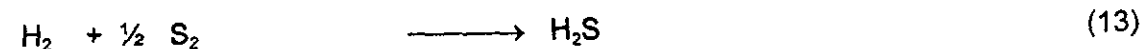
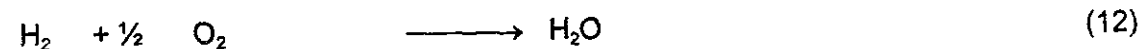
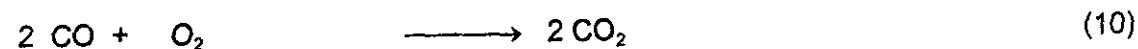
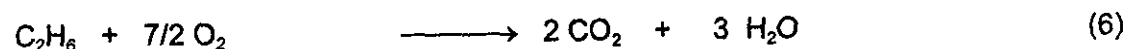
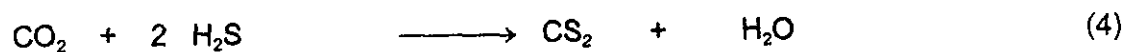
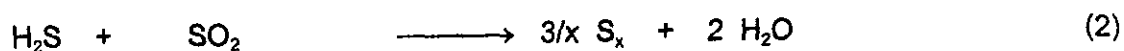
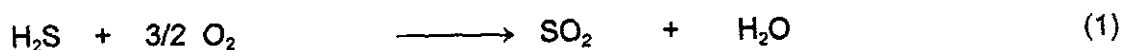


Fig. 3. Esquema de un horno de reacción/caldera

La cantidad de reacciones que pueden ser escritas y que describen lo que mas probablemente suceda en el horno es muy grande y sí además se incluyen especies intermedias de radicales libres el juego de ecuaciones se hace extremadamente grande y complejo. Para el propósito de discutir la química del horno, las ecuaciones 1 a 13 son las más significativas:



En general, las reacciones de oxidación son lo suficientemente rápidas para destruir los contaminantes y esencialmente todo el  $\text{O}_2$  se consume. El  $\text{H}_2\text{S}$  es fácilmente oxidado de tal manera que compite eficientemente con los otros combustibles por el  $\text{O}_2$ .



Algunos contaminantes del gas ácido necesitan condiciones especiales para ser destruido. Por ejemplo, el amoníaco necesita temperaturas más altas y tiempos de residencia más largos.

Además de las ya conocidas especies de azufre y los inertes como el  $N_2$  y el  $CO_2$ , otras cuatro especies a menudo aparecen:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $COS$ , y  $CS_2$ .

### **$H_2$ y $CO$**

Ya que tanto el  $H_2$  como el  $CO$  no contienen azufre, son especies consideradas como "interesantes" pero no importantes. Sin embargo cuando se diseña una planta se deberá tomar en cuenta su presencia. Algunos autores han señalado, ref. 2, que el mecanismo principal de producción del  $H_2$  es la disociación del  $H_2S$ . Cuando se desee hacer un balance de calor muy preciso, estos dos compuestos (el  $H_2$  y el  $CO$ ) deben tomarse en cuenta ya que, por un lado, la cantidad de  $H_2S$  que se quema es menor debido a que una parte de  $H_2S$  se disocia para producir  $H_2$  y este junto con el  $CO$  producen reacciones endotérmicas. En los convertidores catalíticos y en los condensadores el  $H_2$  y el  $CO$  son inertes.

### **$COS$ y $CS_2$**

Las otras dos especies:  $COS$  y  $CS_2$  son de mayor importancia ya que se han encontrado valores tan altos como 8% del azufre total en forma de  $CS_2$  y hasta 4.5% como  $COS$  a la salida de la caldera por lo que es preciso que estas dos especies se hidrolicen en el primer convertidor para evitar pérdidas substanciales de azufre.

El rango usualmente observado de formación de  $CS_2$  y  $COS$  está entre 0.5 y 2% del azufre que entra. Cálculos de equilibrio y datos obtenidos en plantas de azufre sugieren que el  $COS$  es producido por reacciones entre el  $CO$  y el azufre elemental. Se tienen fuertes evidencias de que altos niveles de  $COS$  ocurren al mismo tiempo que altos niveles de  $CO$ , ref.2, de acuerdo a la ecuación 14



sucediendo esta reacción en la parte fría de la caldera.

Por otro lado, la producción de  $CS_2$  es atribuible usualmente a la presencia de hidrocarburos en el gas ácido.

Se han hecho varios estudios para modelar lo que sucede en el horno de reacción. Algunos de ellos obteniendo las composiciones al equilibrio usando métodos iterativos sobre las expresiones de las constantes de equilibrio en términos de presiones parciales, como los de Bennett y Meisen, ref.3 y 4. En estos trabajos los autores concluyen que el uso de una cantidad menor a la estequiométrica de aire, logra maximizar el rendimiento de azufre, siempre y cuando la temperatura de la flama pueda ser mantenida. En adición, en su segundo trabajo concluyen que la presencia de  $CO_2$  y  $H_2O$  en el gas ácido, reducen el rendimiento de azufre.

En 1990 Sames y colaboradores, ref. 5, instalaron un sistema de purgas en un horno de reacción industrial para tomar muestras de los gases de combustión, inmediatamente después del quemador y a la salida de la caldera recuperadora de calor. Previo a este trabajo se pensaba que las reacciones iniciadas en la flama se "enfriaban" durante su paso por la caldera de tal manera que la composición a la salida de ella era representativa de la composición en el horno de reacción. Sin embargo, existían algunas evidencias que establecían la probabilidad de la recombinación del  $H_2$  y del azufre para regenerar el  $H_2S$ .

El propósito del trabajo de Sames fue el de comprobar esa recombinación, así como comparar los resultados actuales de una planta con cálculos teóricos de equilibrio. En todas las pruebas siempre se detectó una concentración mayor de  $H_2$  a la salida del horno de reacción que a la salida de la caldera. La fracción de  $H_2$  que se consumía variaba de 26 a 51% de la concentración en el horno de reacción. Asimismo, la concentración de  $CO$  disminuía entre un 29 - 37% a su paso por la caldera, aumentando en forma proporcional la concentración de  $COS$ .

Un poco antes, en 1987, el mismo Sames, ref. 6, demostró que la formación de  $COS$  y de  $CS_2$  en el horno de reacción es dependiente de la temperatura de la flama. La concentración de  $CS_2$  disminuye cuando la temperatura se eleva ya que la reacción de hidrólisis del  $CS_2$  es relativamente fácil de suceder (baja energía de activación).

Por el otro lado, las reacciones de hidrólisis del COS son más difíciles de realizarse, debido a sus altas energías de activación. En este trabajo demuestran que los niveles de formación de CS<sub>2</sub> y COS son dependientes entonces de la composición de la carga, la temperatura de la flama y el tiempo de residencia.

Así como se han hecho grandes esfuerzos para predecir teóricamente la composición de la mezcla de reacción en el horno en base a cálculos de equilibrio, también se han hecho elaborado algoritmos en base a datos empíricos de corridas industriales. Sames y Paskall, ref. 7, presentaron una serie de correlaciones para predecir las fracciones de CO, H<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, y azufre en el efluente de un horno cinéticamente limitado. Para establecer estas correlaciones se basaron en mas de 300 pruebas en 100 diferentes plantas, incluyendo configuraciones de "flujo directo" y "flujo dividido", con concentraciones de carga desde 8 hasta 98% mol de H<sub>2</sub>S, con rango de hidrocarburos entre 0.1 a 5% mol y tamaños de planta desde 14 a 1700 Tons/día de azufre.

Las correlaciones encontradas asumen en general, que el equilibrio no se alcanza en el horno. Un ejemplo de tales correlaciones se presenta en la ecuación 15 para el cálculo de la cantidad de CS<sub>2</sub> que se forma en función de la concentración de hidrocarburos en el gas de carga:

$$CS_2 = 2.6 \times B \times A^{0.971} \times e^{(-0.965 \times A)}$$

donde A = fracción mol de H<sub>2</sub>S en el gas ácido en base seca.

B = concentración de hidrocarburos en %

Otras correlaciones se presentan en el Apéndice II de este trabajo.

También se han publicado correlaciones empíricas en forma de nomogramas para calcular los principales componentes en los gases producidos en el horno de reacción. Los nomogramas de Fischer, ref. 8, están en función de la composición del gas ácido, asumiendo un contenido de humedad del 5.6%. Aparentemente los resultados de los nomogramas coinciden adecuadamente con los datos experimentales.

En 1987 Wen y otros, ref. 9, integraron ecuaciones empíricas para el  $H_2$ , CO, COS y  $CS_2$  con cálculos teóricos de equilibrio (usando minimización de energía libre). Los valores obtenidos con esta mezcla de algoritmos para el COS,  $CS_2$  y azufre fueron bastante similares a los datos reales de planta industrial.

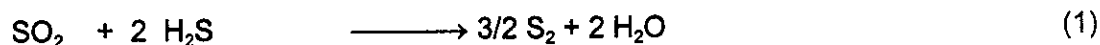
Por otra parte, en uno de los pocos estudios cinéticos realizados y publicados para el intervalo de temperaturas encontradas en el horno de reacción, Dowling y otros, ref. 10, estudiaron la cinética de la reacción de  $H_2$  con azufre elemental. Los autores concluyen que la reacción es muy rápida y demostraron además que bajas temperaturas favorecen la reacción mientras que las altas temperaturas favorecen la descomposición del  $H_2S$ . Un resultado práctico de este trabajo fue la comprobación de que un "enfriamiento" rápido de los gases del horno de reacción puede maximizar la producción de  $H_2$  y de azufre. Por ejemplo; con un lapso de 0.05 seg. de "enfriamiento" (desde una temperatura de 1300 hasta 600 °C ) se lograría evitar la recombinación del  $H_2$  y el S.

Finalmente, vale la pena mencionar el trabajo de Monnery, ref. 11, en donde se hace una amplia comparación de los métodos empíricos, semiempíricos y los basados en cálculos de equilibrio, encontrando que los resultados obtenidos por las correlaciones de Sames ( Western Resarch ) son los que más se ajustan a los valores observados en plantas industriales.

### 1.3. Convertidor Catalítico

Después de la primera etapa de conversión en el horno de reacción y la subsecuente separación del azufre generado en un condensador (posteriormente se tocara el tema de los condensadores), continúan las etapas de reacción a baja temperatura sobre lechos catalíticos.

En estos lechos catalíticos la reacción que se verifica es la misma reacción Claus,



solo que ahora, debido a la baja temperatura (200 a 300°C) el azufre esta sujeto a equilibrios entre las distintas especies  $\text{S}_x$ :



#### 1.3.1 Catalizador de $\gamma$ -alúmina.

Hasta aproximadamente 1960, la mejor opción de catalizador para la reacción Claus lo representaba la bauxita. En la década de los 60's se empezaron a comercializar catalizadores a base de  $\gamma$ -alúmina como una mejor alternativa para lograr altas eficiencias. En la actualidad, la gran mayoría de catalizadores son principalmente a base de este material.

Esto se debe a que este catalizador ofrece una gran área superficial y alto volumen de poro, ref. 12, como se puede apreciar en la tabla I:

**Tabla I. Características de catalizadores.**

Tipo de catalizador	Porosidad total		Poros menores de 40 Å°	
	Área Superf., m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro mL/g	Área Superf. m <sup>2</sup> /g	Vol. de poro mL/g
Porocel 4/8 mallas	224	0.270	220	0.175
Bauxita 3/10 mallas	243	0.356	234	0.153
γ-Alúmina 5/8 mallas	368	0.520	363	0.327

Numerosos estudios se han hecho para determinar la estructura superficial de la  $\gamma$ -alúmina. En 1965 Peri, ref. 13, presentó un trabajo donde postuló un modelo para la superficie de este material, en función de su progresiva deshidratación. Lo primero que destacó fue la existencia de tres entidades:

- grupos óxido ( $O^{2-}$ ),
- grupos oxhidrilo ( $OH^-$ ), y
- grupos catión ( $Al^{3+}$ ).

El arreglo estructural de estas tres entidades posibilitan cinco tipos de "sitio" dependiendo de la combinación de los tres grupos: el sitio más negativo se tendrá con cuatro grupos óxido cercanos y por lo tanto, será el sitio más básico. Por otro lado el sitio más positivo se tendrá con cuatro deficiencias de óxido que generan cuatro exposiciones de grupo catión  $Al^{3+}$  produciendo entonces un sitio ácido. Otros tres sitios se pueden formar con diferentes combinaciones y su carácter ácido-base oscilará entre los dos primeros mencionados.

### 1.3.2. Mecanismo de reacción en $\gamma$ -alúmina.

En 1976 Dalla Lana y otros, ref. 14, publican un interesante artículo en donde presentan el efecto de gases ácidos, como el acético, o básicos como la piridina, en la adsorción del  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{SO}_2$ . En una primera fase, sometieron al catalizador a ambientes ácidos o básicos ( $\text{NH}_3$ , piridina, Ac. acético,  $\text{HCl}$  y otros) y después midieron la capacidad de adsorción del catalizador hacia el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{SO}_2$ . Sus resultados mostraron que estos dos gases:

-se absorben significativamente sobre sitios ácidos ( $\text{Al}^{3+}$ ) y,

-no se absorben sobre sitios oxhidrilo o sitios básicos ( $\text{O}^-$ ),

Además, que la adsorción de estos gases se inhibía al aumentar la concentración de grupos oxhidrilo ya que estos últimos se generan a expensas de sitios ácidos.

En el mismo artículo, también presentan como se ve afectada la reacción Claus cuando la  $\gamma$ -alúmina es pretratada con los mismos gases ácidos y básicos de las pruebas de adsorción. Cuando el catalizador fue tratado con gases ácidos, la reacción Claus prácticamente se inhibía. El tratamiento con gases básicos, no causó ningún efecto en la reacción.

Estas últimas experiencias presentaban una contradicción con las pruebas de adsorción ya que, mientras que con las primeras se demostraba la adsorción de las especies reaccionantes ( $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ ) en sitios ácidos, con la segunda serie de pruebas se mostraba que la neutralización de tales sitios ácidos no afectaba la reacción Claus. La conclusión a la que llegaron en este trabajo fue que para que la reacción tuviera lugar se requería la presencia de sitios básicos vecinos a sitios ácidos, siendo en estos últimos donde, como una primera etapa, ocurría la adsorción. En la fig. 4 se presentan estos resultados gráficamente.

En 1984, ref. 15, Karge y Dalla Lana, publican un artículo en donde presentan un trabajo similar al de Dalla Lana de 1974, pero ahora usando un reactor-celda de infrarrojo mucho más sensible especialmente a bajas longitudes de onda ( $1060 \text{ cm}^{-1}$ ).

En este trabajo también sometieron al catalizador a gases ácidos o básicos (e inclusive a vapor de agua) y después midieron el efecto de estos ambientes en la adsorción del  $\text{SO}_2$  y por supuesto en la reacción Claus.

Las conclusiones de este trabajo fueron las siguientes:

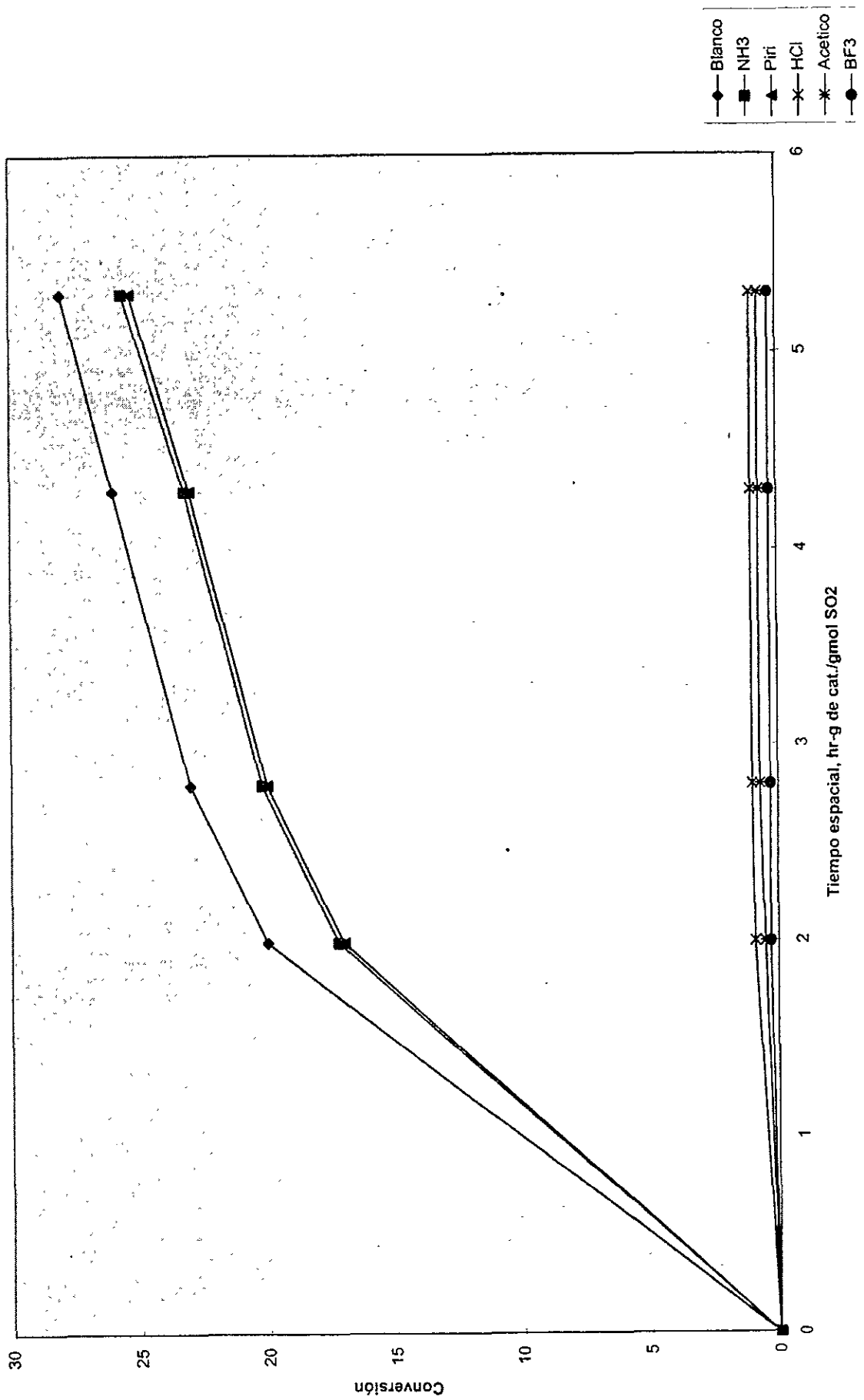
- El  $\text{SO}_2$  se absorbe en dos sitios distintos.
- Una adsorción ocurre a concentraciones muy bajas, en los sitios básicos. Esta adsorción resulta difícil de remover con vapor de agua o aplicando vacío.
- Otra adsorción ocurre a concentraciones altas de  $\text{SO}_2$ , en los sitios ácidos. Esta adsorción se remueve fácilmente aplicando vacío o con vapor de agua.
- En condiciones dinámicas de la reacción de Claus solo se observó la adsorción del  $\text{SO}_2$  en sitios básicos, no se observó ningún otro tipo de adsorción.
- Por último, la presencia de vapor de agua (producto de la reacción Claus) no afecta la adsorción del  $\text{SO}_2$  en sitios básicos, la cual no se modificó durante la reacción a régimen permanente.

Todos estos resultados sugieren que, en contraste con lo que inicialmente se pensó, los sitios básicos son los responsables de la quimiadsorción del  $\text{SO}_2$  y además ésta juega un papel importante en la reacción.

Otra evidencia en relación al importante papel que desempeña la adsorción fuerte del  $\text{SO}_2$  se tiene en los trabajos de Goodboy, ref. 16 . A la salida de un reactor Claus diferencial colocó un sistema de monitores continuos de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y azufre. Durante los primeros minutos de operación, a la salida del reactor no se detectó presencia de  $\text{SO}_2$  ni tampoco producción de azufre únicamente se registró una concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  similar a la de la entrada. A los pocos minutos (4 a 5) se empezó a detectar el  $\text{SO}_2$  llegando rápidamente hasta su valor normal (una relación de  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  de 2). Al mismo tiempo se registró producción de azufre elemental. Esto significa que, para que se verifique la reacción de Claus se requiere como prerequisite inicial absorber  $\text{SO}_2$  sobre el catalizador.



Fig. 4. Efecto del cambio de la acidez de la g-alúmina en la actividad catalítica.



### I.3.3 Cinética de reacción en $\gamma$ -alúmina.

Se han hecho varios estudios tendientes a desarrollar una expresión para la velocidad de reacción de la etapa catalítica. Los primeros esfuerzos en este sentido datan de 1953 y fueron reportados por Gamson y Elkins, ref. 17, en un artículo que durante mucho tiempo estuvo considerado como la última palabra en relación a la fisicoquímica del proceso Cláus.

En este artículo se presenta una serie de experiencias variando la temperatura del lecho catalítico y el tiempo de contacto, presentando como variable dependiente la conversión. Al paso del tiempo, los resultados reportados por Gamson fueron cuestionados debido a la posibilidad de condensación de agua en las líneas de reacción o en el sistema analítico. Es importante mencionar que la reacción Claus procede rápidamente en fase líquida.

En 1972 Dalla Lana y otros, ref. 18, presentaron un profundo estudio cinético/catalítico para determinar la expresión de la velocidad de reacción sobre bauxita activada, empleando un reactor diferencial con recirculación. En el transcurso de la experimentación se varió el tamaño del poro y la velocidad de recirculación para verificar la ausencia de fenómenos intra e interpartícula de gradientes de concentración o de temperatura y estar seguros así de obtener la velocidad intrínseca de reacción.

Con los datos experimentales, se probaron varios modelos empíricos y mecanísticos para la expresión de la velocidad de reacción encontrándose que el modelo con mejor ajuste fué el descrito por la ecuación 19:

$$r = 0.561 \times e^{(-7440/RT)} \times \frac{P_{H_2S} \times P_{SO_2}^{0.5}}{1 + 0.00423 \times P_{H_2O}} \quad (19)$$

Al poco tiempo, en 1974, George, ref.19, publicó un trabajo en donde reporta una expresión para la velocidad de reacción sobre un catalizador de Co-Mo en alúmina con un modelo representado por la ecuación 20:

$$r = \frac{K \times P_{H_2S}}{1 + 0.1 \times P_{H_2O}} \quad (20)$$

En su artículo de 1976, Dalla Lana, ref. 14, además de proponer un mecanismo de reacción para la reacción Claus, también realiza un detallado estudio estadístico y mecanístico de los datos experimentales, encontrando que el modelo de Langmuir-Hinshelwood con la reacción sobre la superficie del catalizador como paso controlante como el que mejor ajuste obtuvo para sus resultados experimentales (ecuación 28) :

$r$  = velocidad de reacción del  $\text{SO}_2$  en g-mol (hr g-cat)

$$r = 0.460 \times e^{(-7350/RT)} \times \frac{P_{\text{H}_2\text{S}} \times P_{\text{SO}_2}^{0.5}}{(1 + 0.006 \times P_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (21)$$

Resulta sorprendente la similitud entre las ecuaciones 19 y 21 siendo que fueron obtenidas con reactores y catalizadores diferentes (bauxita y  $\gamma$ -alúmina ).

Después de obtener la expresión de la velocidad de reacción Dalla Lana la emplea para realizar la simulación de un reactor catalítico Claus. En su algoritmo de cálculo emplea el modelo pseudohomogeneo en una dimensión, en virtud de las siguientes premisas:

- en la mayoría de las plantas Claus se tienen lechos catalíticos anchos y poco profundos.
- los lechos catalíticos son prácticamente adiabáticos.
- Cálculos teóricos basados en las propiedades de la  $\gamma$ -alúmina y las condiciones típicas de operación, predicen módulos de Thiele entre 4.3 y 5.4 entre la entrada y la salida del reactor (ver fig. 5) , y, por lo tanto:
- El factor de efectividad oscila entre 0.18 y 0.15, por lo que usa en sus cálculos un valor medio de 0.17

El resultado de esta simulación se presenta en la fig. 6. Según esto, un lecho catalítico de 1 m de profundidad proporcionaría un amplio tiempo de contacto, es más, en el primer tercio del reactor, se verifica casi el 90% de la conversión. Esto resulta congruente con lo observado en planta industrial. Asimismo, el aumento en la temperatura está en el orden de  $120^\circ\text{C}$ , también congruente con lo esperado para un primer convertidor industrial.

Fig. 5. Factor de efectividad como función del modulo de Thiele para la reacción Claus en g-alúmina

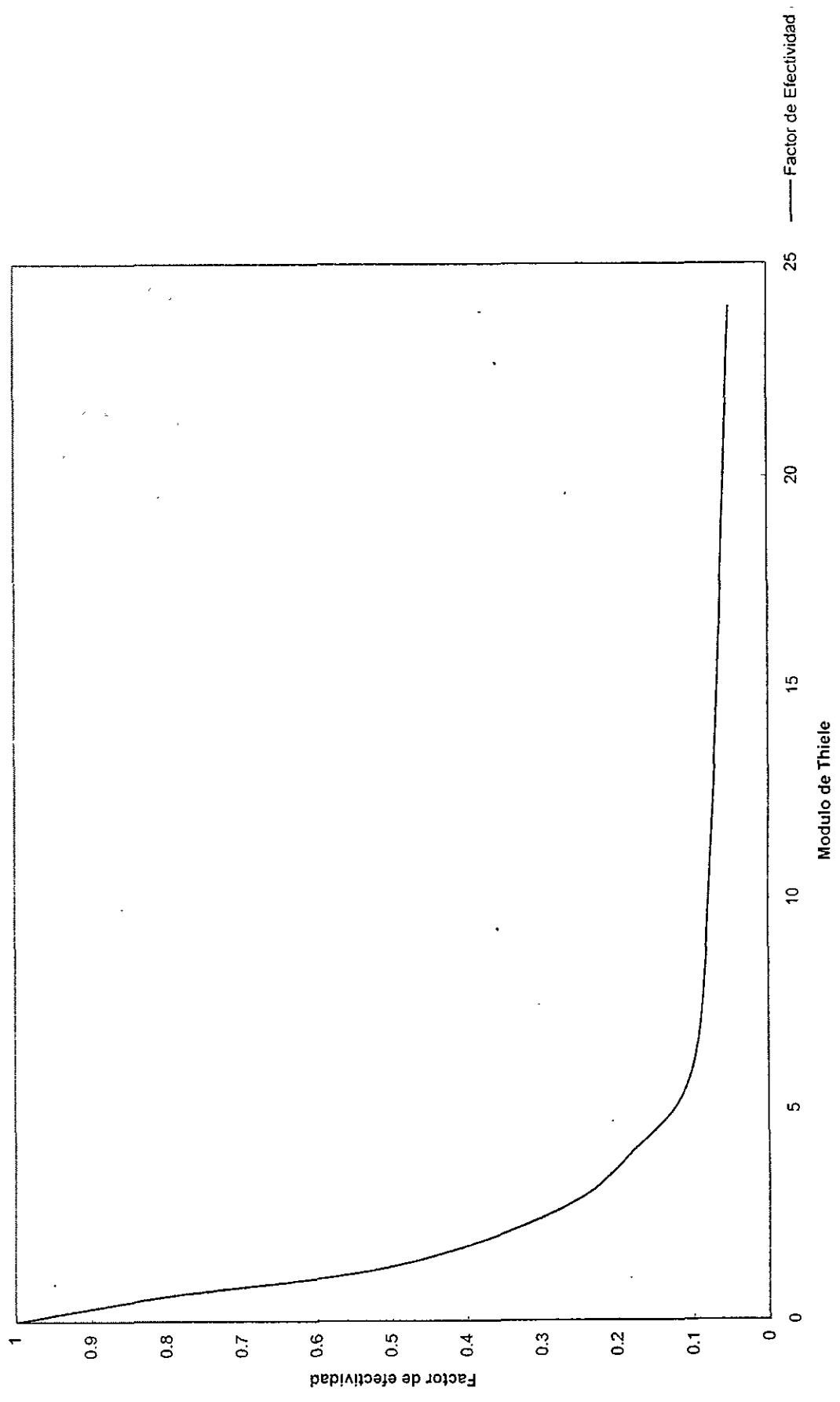


Fig. 6. Perfil de Conversión y temperatura en el lecho catalítico

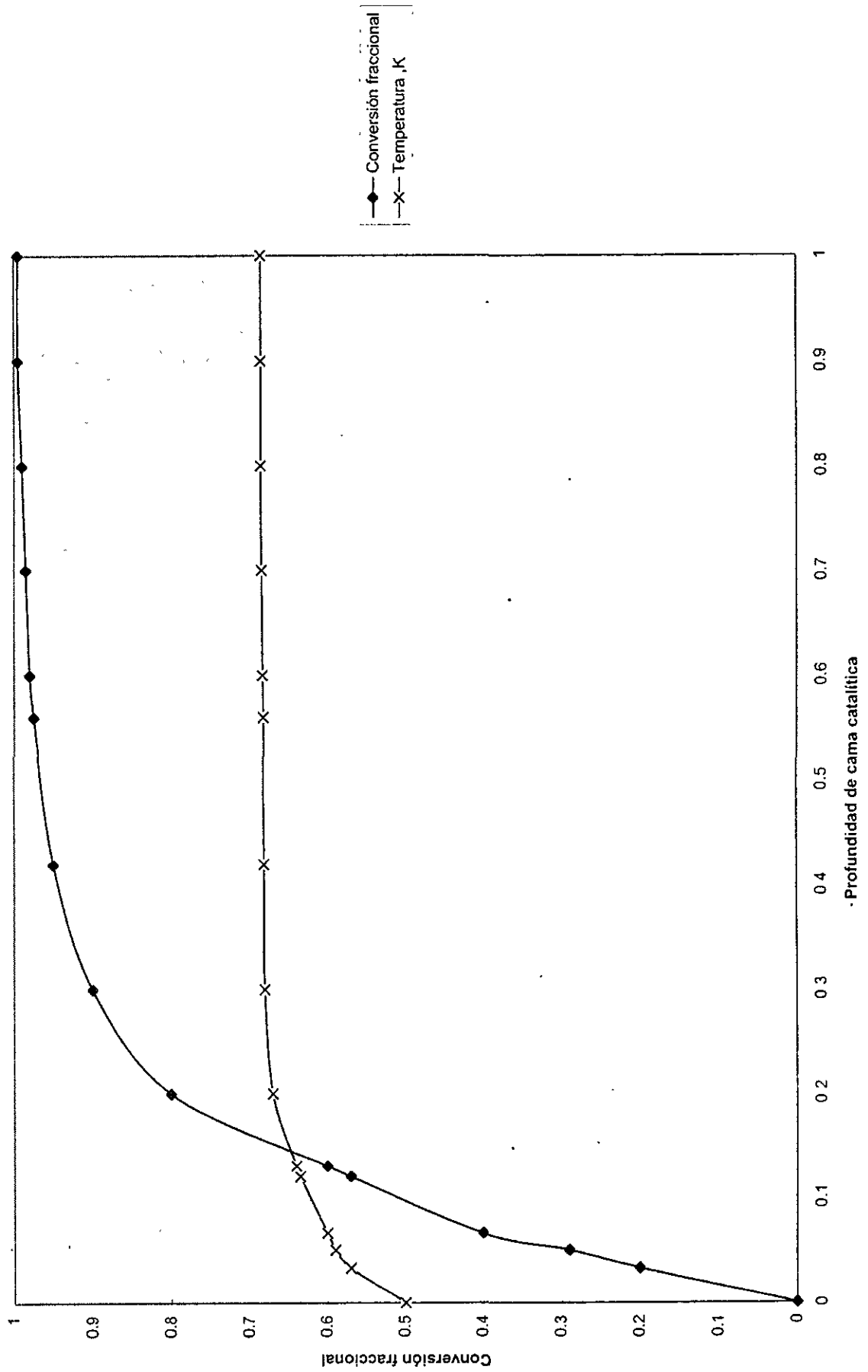
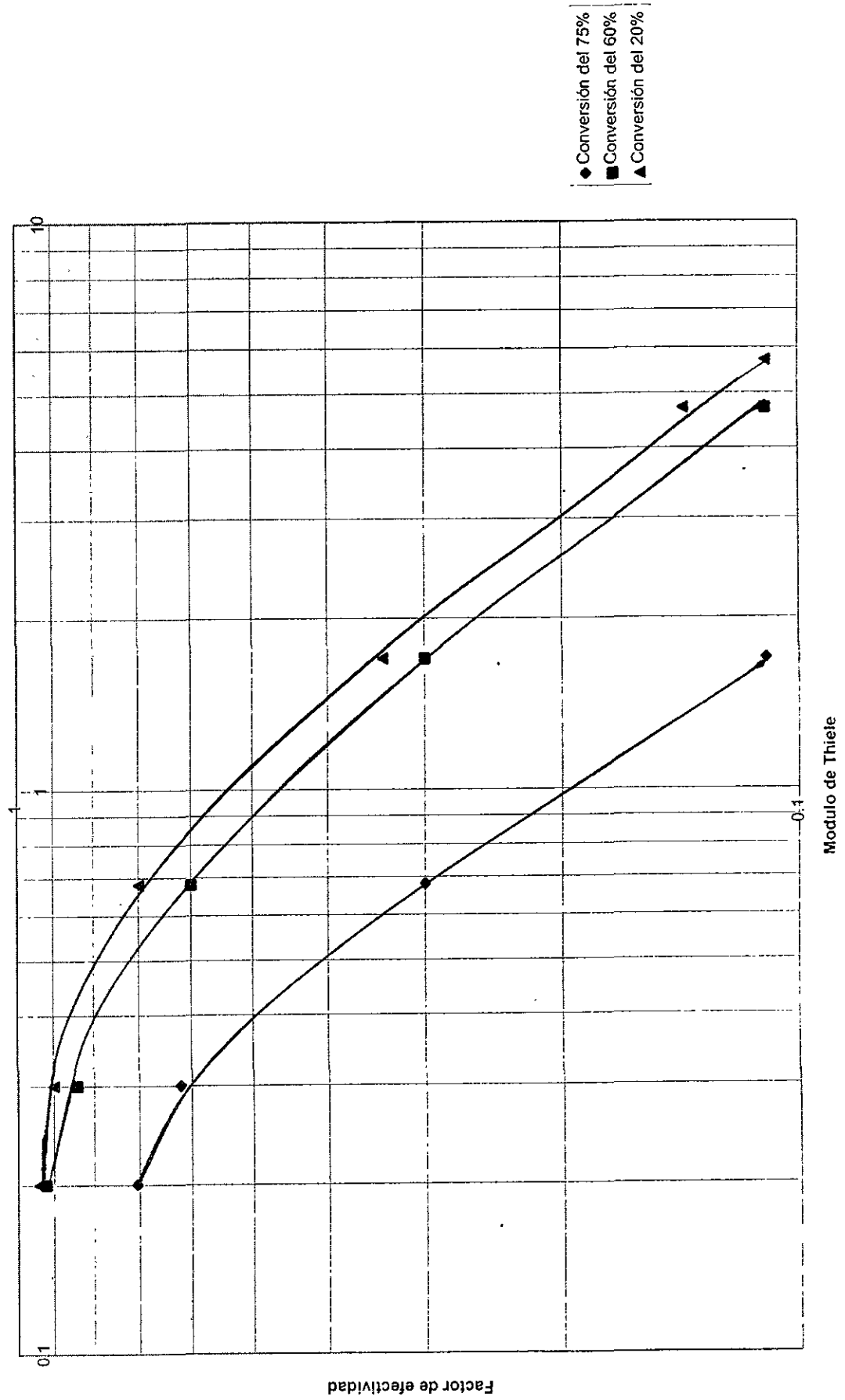


Fig. 7. Factor de efectividad como una función del modulo de Thiele y la conversión de H<sub>2</sub>S



En 1984, el mismo Dalla Lana y Mino Razzaghi, ref. 20, presentan un cálculo mas formal, con el mismo modelo de reactor, pero ahora tomado en cuenta todas las especies de azufre ( $S_2$ ,  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $S_8$ ), e incluyendo en la ecuación de la velocidad de reacción los término de equilibrio químico. En este trabajo se reporta una gráfica que relaciona el modulo de Thiele modificado con el factor de eficiencia, fig. 7.

#### **1.3.4 Desactivación del catalizador.**

La desactivación del catalizador puede ser de dos tipos: cambios estructurales en el catalizador o bloqueo de sitios activos.

Los cambios estructurales en el catalizador se producen debido a un envejecimiento térmico, cambios de fase, sinterización y atrición generalizada.

El envejecimiento térmico hace que se pierda área superficial, debido a que los poros pequeños (30 a 50  $\text{Å}^\circ$ ) colapsan en poros grandes (600 a 20 000  $\text{Å}^\circ$ ) causando también una disminución en la porosidad total, ref. 21. Al mismo tiempo se nota una reducción en el volumen de los macroporos. Ambos tamaños de poros son importantes, por un lado los microporos son los responsables de la actividad del catalizador, ref. 22, y por otro lado la presencia de macroporos es crítica ya que ellos sirven como conductos de reactivos y productos hacia y desde los microporos. En suma, el envejecimiento térmico causa un cambio dramático en el área superficial y en la distribución del tamaño del poro repercutiendo en la actividad catalítica.

Este tipo de desactivación no es reversible y no puede eliminarse enteramente, sin embargo actúa lentamente y sus efectos pueden ser minimizados. Los cambios abruptos de temperatura durante el arranque o paros de emergencia son la causa principal de daños de este tipo.

En 1984, M. Hernández, ref.23, presenta un interesante trabajo de diagnostico y análisis de los parámetros más importantes de control de plantas Claus. En dicho trabajo hace una completa descripción de los diferentes proceso de desactivación de sitios activos, dentro de los que se incluyen las reacciones químicas y la depositación simple de un agente externo.

Los mas serios son: la sulfatación, depósitos de azufre, carbón, sales y productos de corrosión de las líneas de proceso. Estas formas de desactivación son hasta cierto punto reversibles, aunque la remoción de carbón y de los productos de corrosión puede causar el acotamiento de la vida del catalizador debido al mismo proceso de regeneración.

Los depósitos de carbón en forma de hollín producidos por el rompimiento del  $CS_2$  no causan desactivación seria debido a su baja cantidad, pero si lo suficiente para causar un problema de caída de presión. Sin embargo, el carbón del tipo cristalizado o depósitos de alquitrán son más serios ya que cubren la superficie del catalizador disminuyendo el área utilizable.

La adsorción de vapores de azufre en el catalizador es reversible y decrece al aumentar la temperatura. El azufre líquido desactiva el catalizador disminuyendo el área superficial utilizable. Este punto se tocará mas ampliamente en el inciso de Equilibrios de fase.

Finalmente, el oxígeno procedente de una pobre combustión en el horno-caldera es un problema serio para el catalizador, ya que reacciona tanto con el azufre absorbido como con el  $SO_2$  para producir  $SO_3$ , el cual sulfata el metal del catalizador, inutilizando los sitios activos.

La sulfatación es un proceso reversible y puede remediarse estando la planta en operación. La regeneración se logra primero calentando el lecho catalítico entre 60 y 80°C arriba de la temperatura normal de operación. Después se procede a alimentar una corriente reductora (rica en  $H_2S$ ) y finalmente se regresa a las condiciones normales de operación.



### 1.3.5 Otros catalizadores

Baglio y otros, ref. 24, han propuesto el uso de óxido de lantano como aditivo a la  $\gamma$ -alúmina, para mejorar la hidrólisis del  $\text{CS}_2$  y del  $\text{COS}$ . Para convertidores de 2do. y 3er. paso sugirieron catalizadores a base de metales de transición sulfhidrados (Co, Cr, Ti, y Fe) pero estos catalizadores no han tenido ninguna aplicación a nivel industrial.

En 1982 Dupin, ref. 25, presenta un trabajo donde compara la actividad de dos catalizadores; uno a base de óxido de titanio (CRS 31) y otro de  $\gamma$ -alúmina,

Sus resultados demuestran una eficiencia superior al 95% en la hidrólisis del  $\text{CS}_2$  con CRS 31 mientras que la alúmina solo llega a conversiones del 65%. Así mismo, pruebas realizadas inyectando oxígeno a concentraciones de 0.2% no mostraron afectación en la conversión. En este mismo trabajo demuestran que este nuevo catalizador es capaz de llegar a conversiones cercanas al límite termodinámico en un tiempo de contacto menor al requerido para la  $\gamma$ -alúmina.

En 1987, Nougayrede, ref. 26, reporta resultados de corridas industriales empleando el CRS 31, en plantas de Mobil Oil en Alemania, Francia y Japón. En Alemania, Mobil opera tres plantas de procesamiento de gas natural. En 1981, se decide probar el CRS 31 en el primer convertidor de la Unidad I. Después de 3 años de operación y monitoreo continuo del desempeño del catalizador, se observó que se mantenía una eficiencia de hidrólisis del  $\text{CS}_2$  y  $\text{COS}$  superior al 95%, misma que había sido lograda desde el principio. Así mismo la conversión de la reacción Claus se mantenía en valores alrededor del 75%. En la tabla II se presentan resultados a diferentes intervalos desde el inicio de operaciones con CRS 31.

**Tabla II. Desempeño industrial del CRS 31 en un primer reactor.**

Edad del catalizador en meses	1	3	8	24	34	36
% de COS, base seca	0.38	0.37	0.50	0.40	0.40	0.40
% de CS <sub>2</sub> , base seca	0.10	0.12	0.55	0.42	0.05	0.09
<b>Conversión alcanzada en %</b>						
COS/CS <sub>2</sub>	97	97	90	95	90	95
H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub>	68	67	72	75	75	75
Temperatura en °C	325	325	315	315	300	315

Para 1983, se decide usar el CRS 31 en el primer convertidor de la Unidad 3, una planta de 700 Ton/día. Los resultados de esta prueba se presentan en la tabla III. Los datos muestran una alta y estable conversión durante los tres años de operación que se estuvo monitoreando.

**Tabla III. Desempeño del CRS 31 en una planta de 700 Ton/día.**

Conversión porcentual

Temperaturas de operación en °C	Reacción Claus	Hidrólisis COS	Hidrólisis CS <sub>2</sub>	Edad del catalizador
275-310	85	99	95	Inicial
302-338	84	99	95	Inicia
286-312	85	99	95	un años
290-320	81	98	92	dos años
322-355	79	99	99	dos años
280-300	85	98.5	94.5	cinco años

Este mismo catalizador se probó también en el tercer reactor de la Unidad 1 de una planta de procesamiento de gas natural de Brogotta, Alemania Occidental, y en la Unidad 2 de la refinería de Marifu, Japón, operada por Koa Oil Co. En ambas plantas se obtuvieron conversiones en la hidrólisis del COS y del CS<sub>2</sub> entre el 98 y 99% durante los tres años que se tuvo en observación. Así mismo se logró un acercamiento a la conversión teórica termodinámica del 99%.

Las pruebas industriales antes mencionadas nos muestran una mayor actividad hacia la reacción Claus y la hidrólisis del COS y del CS<sub>2</sub>. Así mismo una resistencia a la sulfatación causada por el oxígeno.

#### 1.4 Equilibrio químico

Una herramienta fundamental para el análisis y diagnóstico de un proceso químico industrial es el algoritmo de cálculo de la conversión el equilibrio termodinámico. Cuando el proceso en cuestión involucra una reacción química el problema se resuelve en forma trivial. Cuando el número de reacciones aumenta, también aumentan las dificultades matemáticas. Se han usado diferentes aproximaciones para obtener la solución el sistema de ecuaciones simultáneas que describen el equilibrio químico en un proceso con reacciones simultáneas o consecutivas.

En el artículo antes citado de Gamson y Elkins, ref. 17, se presenta una forma de calcular la conversión el equilibrio usando precisamente las expresiones de las constantes de equilibrio y una técnica de "prueba y error". En base a las reacciones 1, 17 y 18 plantearon las ecuaciones 22, 23 y 24, (asumiendo comportamiento ideal) y calculando los valores de las K's a partir de las energías libres de Gibbs con los mejores datos termodinámicos obtenibles en esa época.

$$K_1 = \frac{(H_2O)_2 (S_2)^{3/2}}{(H_2S)^2 (SO_2)} \quad (22)$$

$$K_6 = \frac{S_6}{(S_2)^3} \quad (23)$$

$$K_8 = \frac{S_8}{(S_2)^4} \quad (24)$$

Resolviendo el sistema anterior se obtienen las concentraciones el equilibrio y con ellas se calcula la eficiencia de reacción con la ecuación 25.

$$\% \text{ de conversión} = \frac{2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8}{2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8 + H_2S + SO_2} \quad (25)$$

Gamson y Elkins graficaron estas eficiencias de conversión contra la temperatura obteniendo una gráfica como la presentada en la fig. 8. Este tipo de gráficas son muy útiles por que sobre ellas se pueden trazar las curvas de operación de los distintos equipos de proceso y tener así una visión de lo que está sucediendo en cada etapa.

Es notoria la forma de la curva, presentando un mínimo de conversión en la región de los 800 a 900 K. Dos regiones pueden ser definidas a los lados de punto mínimo. El área de baja temperatura con rendimientos próximos a 100% es la llamada región catalítica ya que es necesaria la presencia de un catalizador para que la reacción proceda.

A temperaturas arriba del punto mínimo y particularmente encima de 1300 K la cinética de reacción es lo suficientemente rápida para que se obtenga el rendimiento marcado por el equilibrio químico. Esto sucede en el horno de reacción.

El punto mínimo en la curva es causado por el equilibrio entre las distintas especies de azufre según las reacciones 16 y 17 . La fig. 9 nos presenta la distribución de las distintas especies de azufre en fase gaseosa, en función de la temperatura de la mezcla. A altas temperaturas la especie predominante es la  $S_2$  ya que el valor de  $K_1$  aumenta proporcionalmente con la temperatura, en contraste con los valores de  $K_6$  y  $K_8$  las cuales disminuyen, causando el efecto observado en la curva de equilibrio.

Ya en aquellos estudios, encontraban conversiones teóricas mas bajas a las obtenidas experimentalmente. Estas diferencias las atribuían a deficiencias en los datos termodinámicos con que en esos tiempos se contaba (publicados por West, 1950, ref.27).

Fig. 8. Conversión al equilibrio como función de la temperatura

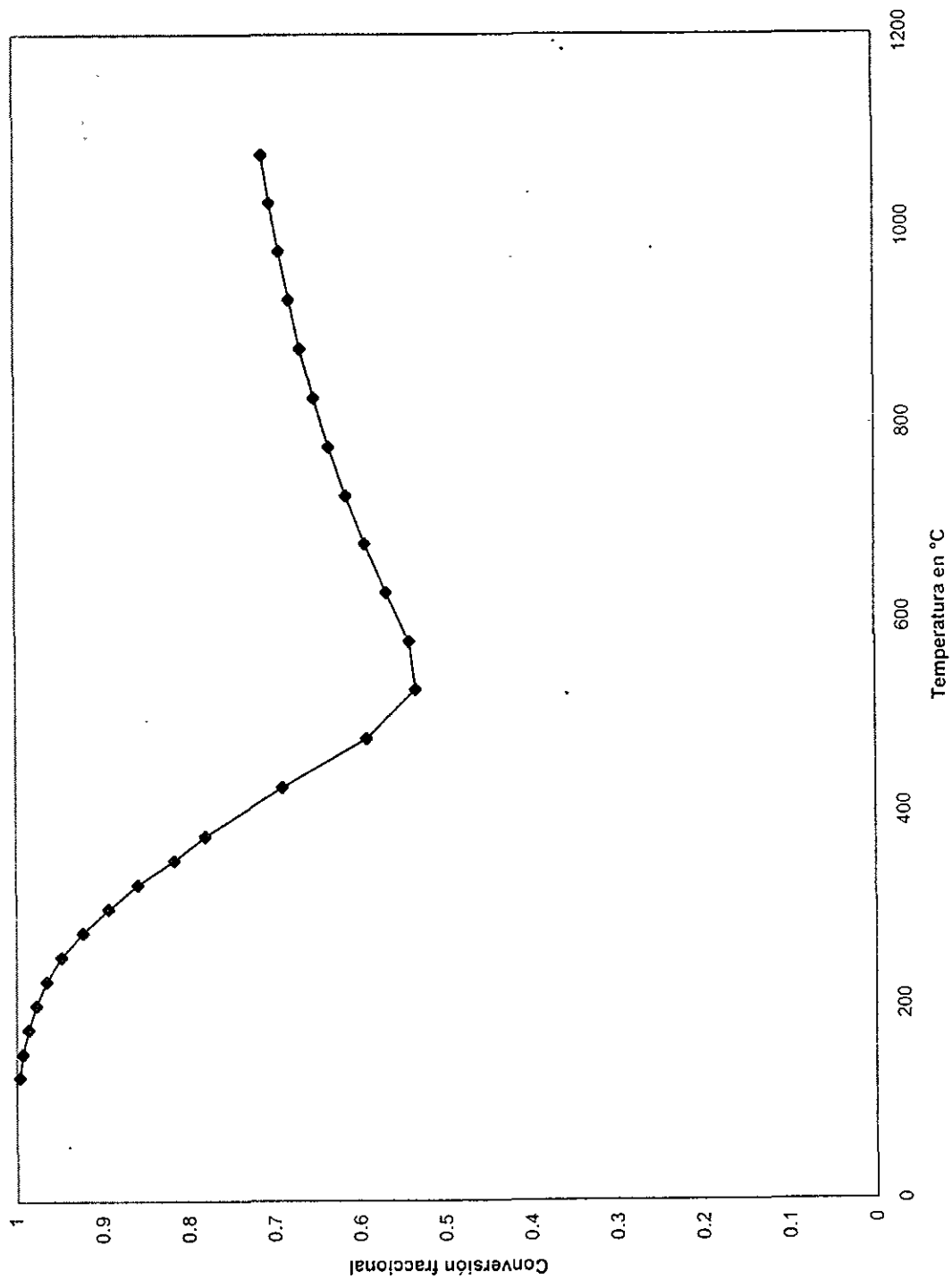
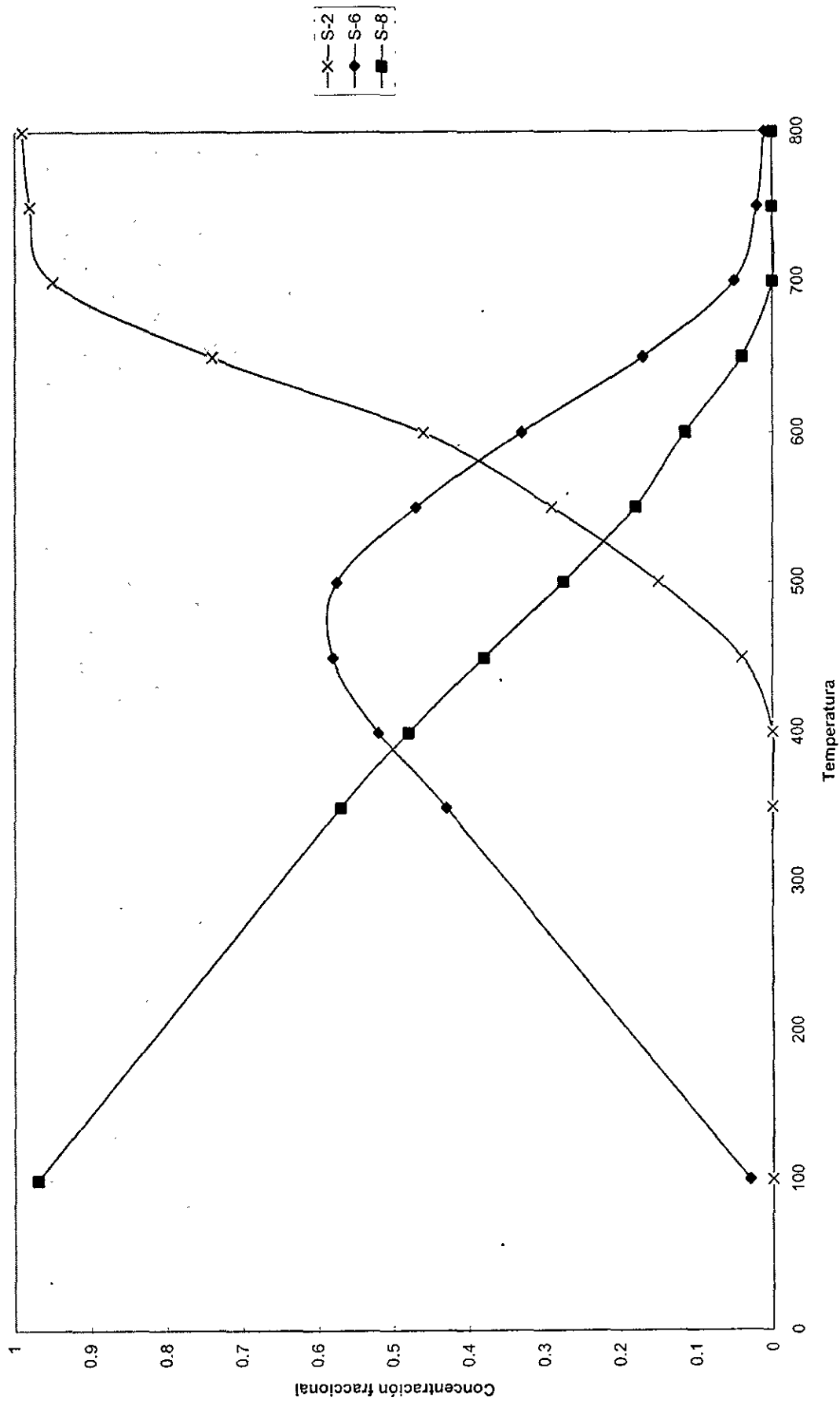


Fig. 9. Variación de las especies de azufre en función de la temperatura



Posteriormente se demostró que sus resultados también eran cuestionables debido a la presencia de agua condensada en algunas partes del equipo experimental (en fase condensada la reacción Claus procede rápidamente).

En 1974, 1977 y 1979 Dalla Lana, ref. 28, 29 y 30, dedica una serie de artículos en donde discute las posibles causas de las bajas conversiones teóricas en comparación a las alcanzadas experimentalmente, mostradas en la fig. 10.

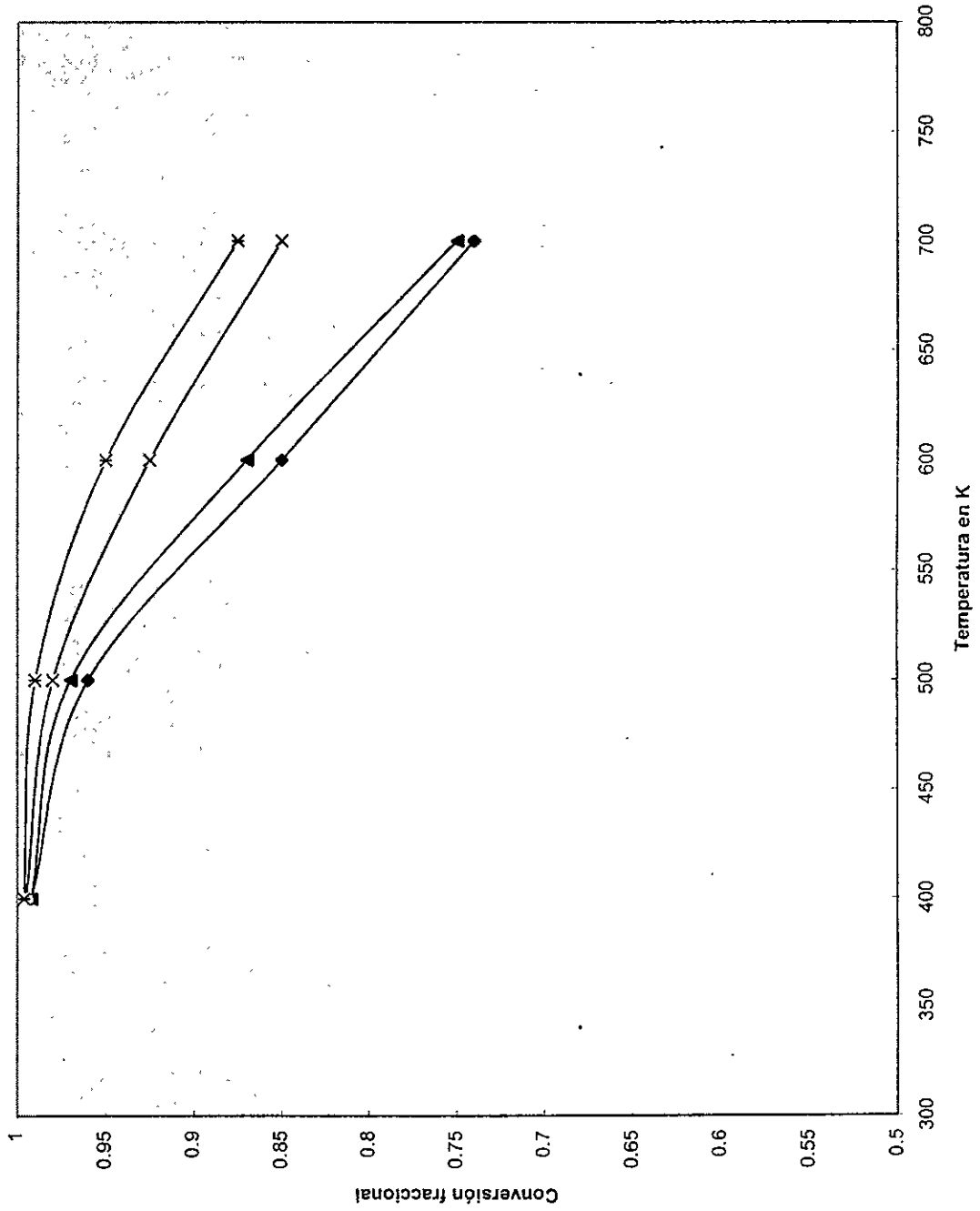
Aparentemente, el problema fundamental estriba en la incertidumbre de la presencia y cantidad de las diversas especies de azufre en fase gaseosa, esto es  $S_x$ , donde  $x=S_2, S_3, \dots, S_8$ . Al no tener una certeza en lo anterior el simple cálculo p. ej. de las presiones parciales de las distintas especies se hace incierto ya que el número de moles totales  $N_t$  es una función del grado de asociación de  $S_x$ . Aunado a lo anterior, se tiene también la incertidumbre en los datos termodinámicos de las distintas especies de azufre.

Una aparente forma de evitar estas incertidumbres es calcular las constantes de equilibrio usando la composición de las distintas especies de azufre medidas en forma experimental. Esta ruta tampoco mejoró los resultados teóricos como se puede ver en la fig. 11. Finalmente, el autor intenta resolver el problema de equilibrio con minimización de energía libre de Gibbs, con los mismos bajos resultados, mostrados en la figura mencionada.

Derivado de lo anterior, se ha optado por "ajustar" empíricamente los valores de las constantes de equilibrio, en función de datos experimentales e industriales. Tal es el caso del simulador de procesos Claus desarrollado por Paskall en 1979, ref. 31, del Centro de Investigación en Azufre "Western Research" de Canadá.

Su algoritmo está basado en el cálculo del equilibrio químico usando la técnica de minimización de energía libre y los datos termodinámicos publicados por Chao, ref. 32, para todas las especies de reacción, excepto para las distintas especies de azufre. Para las especies  $S_x$  combinan los datos reportados más datos empíricos obtenidos en sus laboratorios y plantas industriales. De esta manera lograron acercar resultados teóricos con experimentales e industriales en forma bastante aproximada, como puede verse en la fig. 12.

Fig. 10. Comparación de resultados experimentales contra calculados



- ◆— Metodo Eneria libre, (Rau H. Ref. 37)
- ▲— Programa comercial (Rau H. idem).
- X— Gamson & Elkins SV=24 hr.-1
- X— Dalla Lana SV=4 hr.-1



Fig. 11. Comparación de resultados experimentales contra teóricos usando constantes calculadas de composiciones al equilibrio

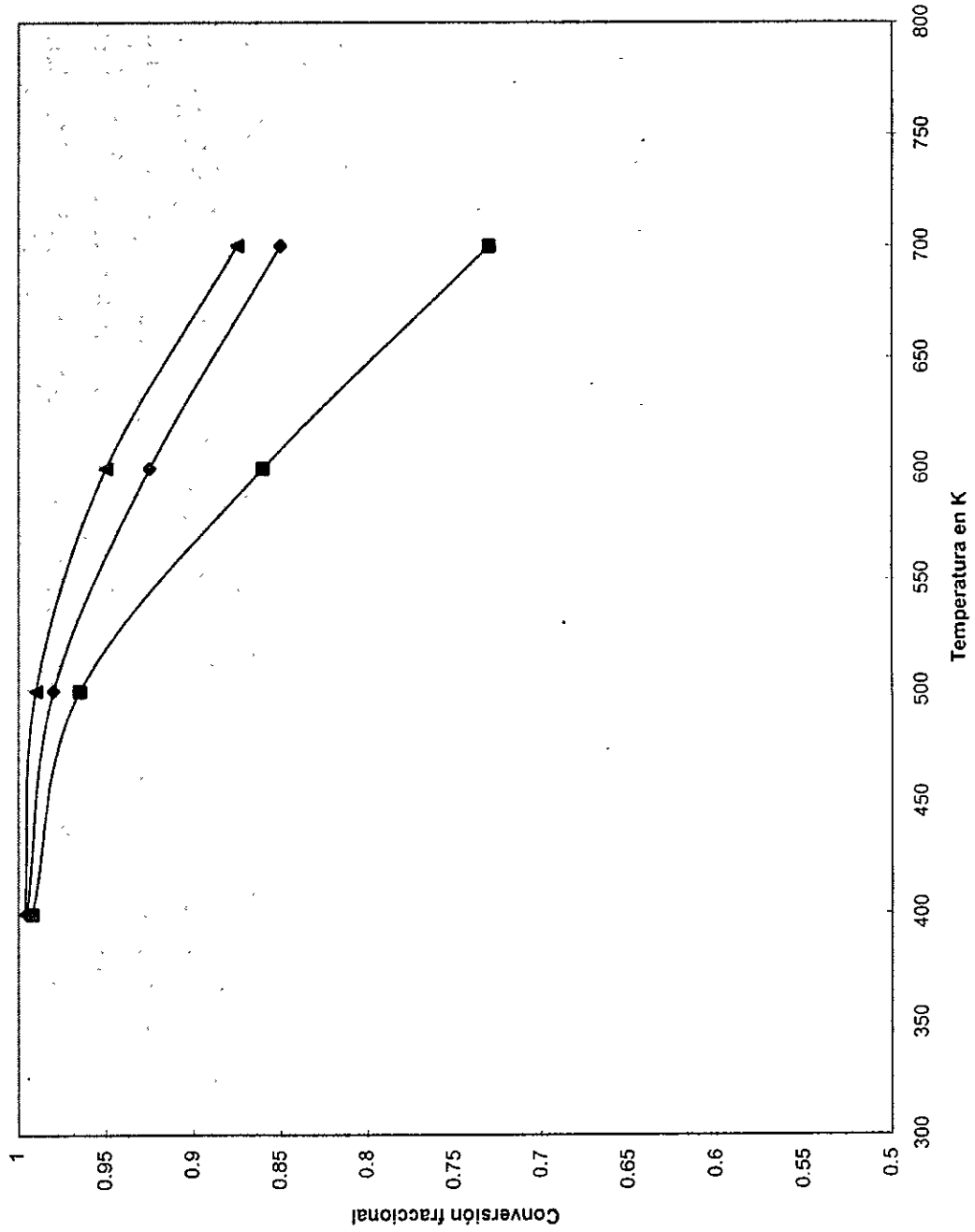
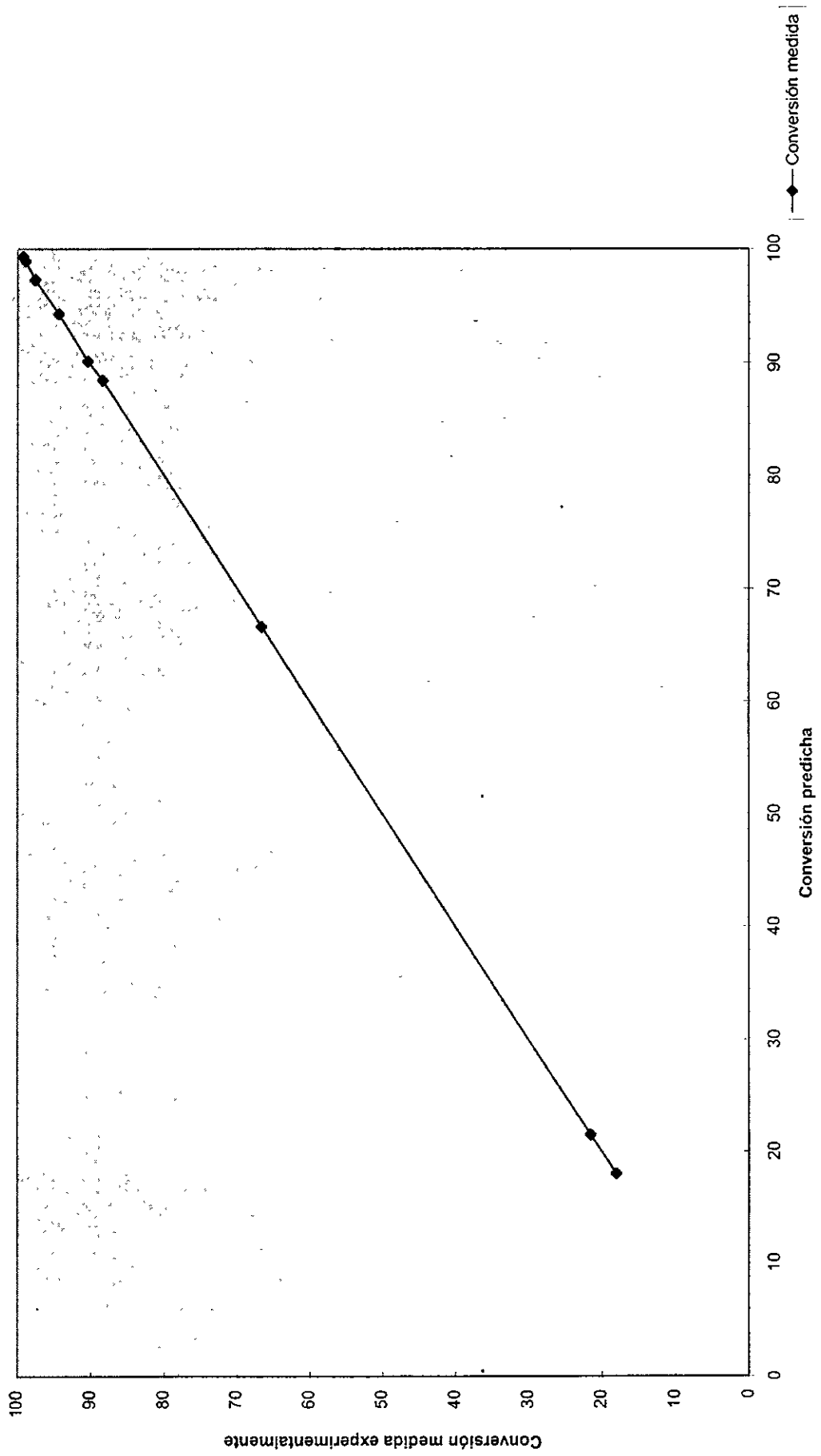


Fig. 12. Comparación de resultados experimentales contra los calculados empleando el algoritmo de Western Research



## **I.5 Equilibrios de fase.**

### **I.5.1. En los condensadores.**

La función de los condensadores es simplemente recobrar en forma líquida el azufre producido. La condensación de vapor es simplemente un cambio de fase con el desprendimiento de calor. Para los vapores de azufre, sin embargo la transición es más compleja ya que tanto el vapor como el líquido son mezclas poliméricas de composición variable con una dependencia en la temperatura. El vapor comprende desde  $S_1$  hasta  $S_8$ , y la fase condensada va desde anillos de  $S_8$  hasta grandes estructuras policíclicas. Aunque los límites de operación del condensador están definidos por el punto de fusión y de ebullición del azufre (114°C y 444.6°C) el rango práctico de operación está definido por otras dos consideraciones. Primeramente, el límite inferior debe ser suficientemente alto para evitar la formación de azufre sólido (125°C) y en segundo lugar el límite superior debe ser tan bajo que el punto de rocío de la corriente que entra provoque una sustancia condensación de azufre.

Muchas plantas antiguas fueron construidas con condensadores verticales empleando azufre líquido a contracorriente. Estas torres lavadoras se han hecho obsoletas debido a que son más caras de construir y de operar y son igual de eficientes que los condensadores de tubos y coraza. La mayoría de las plantas son ahora diseñadas con condensadores horizontales de manera tal de manejar cerca del 1% de flujo líquido. La disipación de calor es acompañada por la generación de vapor o precalentamiento de agua.

Un problema común que existe en los condensadores es la formación de niebla o polvo, ya que puede persistir durante largos periodos de tiempo sin que el operador se de cuenta de su existencia.

Los términos de niebla y polvo son a veces confundidos. Las gotas de azufre que son suficientemente pequeñas y que no pueden ser capturadas por coalescencia normal o por accesorios especiales se les llama niebla. Las gotas de azufre que se logran capturar con los accesorios mencionados se les conoce como polvos.

El consenso general es que, la mejor forma de manejar la niebla es prevenir su formación. La niebla ocurre cuando la curva del flujo del gas que se enfría, cruza la curva de puntos de rocío de tal manera que la condensación sobreviene como pequeñas gotas dentro del seno del gas más rápido que sobre la capa superficial del tubo. Esta condición se tiene cuando la transferencia de calor es relativamente más alta que la velocidad másica de flujo. Altos gradientes de temperatura a través de los flujos de proceso pueden generar niebla.

Afortunadamente, estos efectos son bien conocidos y se pueden prever en el diseño de los condensadores. Las plantas que operan a baja carga durante periodos prolongados deben considerar el taponear algunos tubos del condensador para evitar condiciones de niebla.

Los polvos son formados por el crecimiento de partículas de niebla o creados por la entrada de gotas de líquido a la corriente del gas debido a excesivas velocidades de flujo.

La velocidad del gas a la cual esto ocurre no está bien definida. Muy probablemente, la formación del polvo sea a la salida del tubo hacia la camisa coalescedora ya que es ahí donde se tiene la mayor cantidad de azufre líquido y un gran rango de velocidades.

### I. 5. 2. En los convertidores.

Si las condiciones de concentración de azufre, temperatura y presión en los convertidores, son tales que se pueden generar situaciones de rocío, entonces el catalizador se desactivara debido a la oclusión de sus poros.

M. Hernández en 1984 y Schoofs en 1985, ref. 23 y 35, presentan las consideraciones que deben tomarse en cuenta para un calculo preciso de temperaturas de rocío del azufre sobre catalizadores porosos.

La principal corrección que debe hacerse es debida a la condensación capilar, conocida como "condensación de Kelvin", por haber sido Lord Kelvin en 1870, quien primero la estudio. La ecuación 26 presenta la expresión para obtener la presión de vapor de un liquido en un capilar.

$$P = P_o \times \exp \left( \frac{2 \times \tau \times V \cos \theta}{r_c \times R \times T} \right) \quad (26)$$

donde:

$P_o$  = Presión de vapor en una superficie plana

$\tau$  = Tensión superficial

$V$  = Volumen molar,

$\theta$  = Angulo de contacto entre la superficie del liquido y las paredes del capilar

$r_c$  = Radio del capilar

$R$  = Constante universal de los gases,  $8.314 \times 10^7$

El volumen molar de la ecuación 26 se puede obtener empleando la ecuación 34

$$V = \frac{M}{d} \quad (27)$$

donde:

$M$  = Peso molecular del azufre liquido, 32 g/mol

$d$  = densidad del azufre, g/cm<sup>3</sup>

En las ecuaciones 26 y 27 se debe considerar que tanto la tensión superficial (Fanelli, ref. 34) como la densidad del azufre líquido (West, ref. 27) varían con la temperatura, de acuerdo a las ecuaciones 35 y 36:

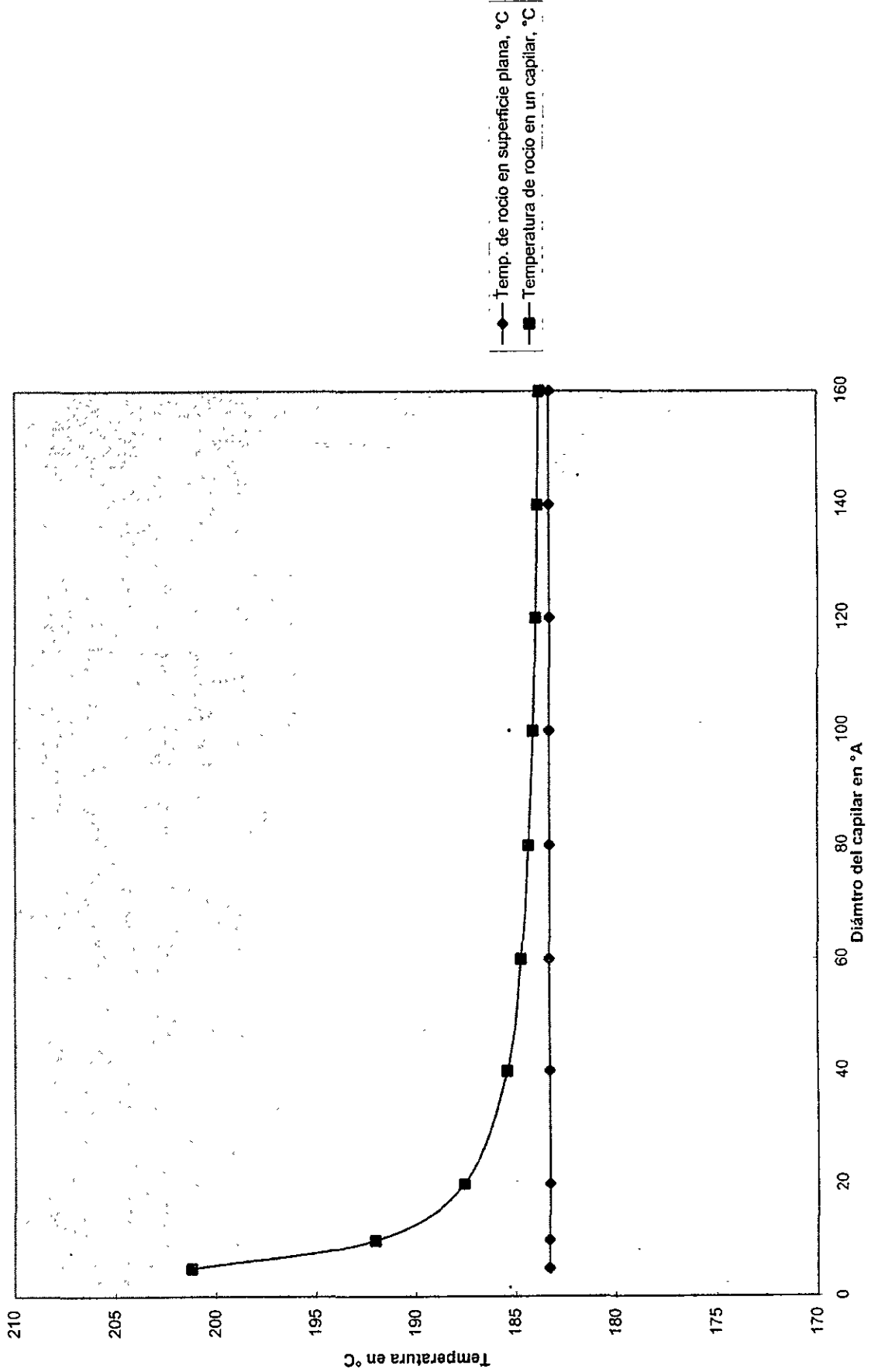
$$\gamma = 81.16 - 0.0566 \times T \quad (28)$$

$$d = 2.0363 - 6.0137 \times 10^{-4} \times T \quad (29)$$

donde T esta en K.

Usando la corrección por capilaridad se encuentra que los vapores de azufre condensan a temperaturas mas elevadas que sin la corrección. Esto significa que el margen de seguridad para evitar la condensación de azufre sobre el catalizador es mas alto que en otras superficies. En la fig. 13 se puede apreciar el efecto de condensación capilar como una función del tamaño de poro.

Fig. 13. Variación de la Temperatura de rocío en función del diámetro del capilar. [Sx]=1.0 % mol



## **CAPITULO II**

### **EXPERIMENTACION**

#### **II.1 Objetivo.**

El objetivo principal del trabajo experimental consistió en contrastar el desempeño del catalizador normalmente utilizado en plantas recuperadoras de azufre ( $\gamma$ -alúmina) contra el catalizador a base de óxido de titanio (CRS 31), mencionado en la primera parte de este trabajo.

Este catalizador ha tenido una aplicación muy limitada en Europa y Asia, y ninguna en América. Los reportes de pruebas de laboratorio y corridas industriales muestran una mayor eficiencia a la hidrólisis del COS y del CS<sub>2</sub>, insensibilidad hacia el oxígeno y estabilidad durante largos periodos de tiempo.

Por otro lado, poco se ha hablado de que debido a su distribución de tamaños de poro, podría utilizarse con márgenes de seguridad hacia la condensación de azufre más reducidos que los usados para la  $\gamma$ -alúmina y por lo tanto podría operarse a más bajas temperaturas alcanzándose una mayor conversión.

#### **II:2 Plan de las pruebas .**

A continuación se mencionan las etapas de la experimentación:

- Armado del sistema de reacción.
- Desarrollo de la metodología analítica
- Determinación de las propiedades físicas de los catalizadores.
- Pruebas de comportamiento a 250 y 220°C.
- Pruebas de comportamiento a temperaturas inferiores al punto de rocío.
- Discusión de los resultados experimentales.



### II.3 Reacción.

El sistema de reacción consistió de un horno tubular (de 1.5" de diámetro) en el cual se instaló la cama del catalizador. En el lecho catalítico se instalaron dos termopozos, a la entrada y a la salida para los respectivos termopares.

La mezcla de reacción se preparó a partir de nitrógeno, H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> de cilindros a alta presión. La humedad de la mezcla de gases se controló a un 20% haciendo pasar el nitrógeno por agua a una temperatura de 61°C. Para evitar condensaciones en la línea de alimentación del reactor, ésta se recubrió con una cinta calefactora. El flujo de cada uno de los tres gases se controló con rotámetros y microválvulas.

Para la extracción de muestra antes y después del horno de reacción, se instalaron dos válvulas de purga; a la entrada y a la salida del horno respectivamente. Las muestras se extrajeron con una jeringa para gases de un litro de capacidad, pasando la muestra gaseosa sobre un cartucho desecante a base de carbonato de calcio y perclorato de bario. Esta precaución es vital para conservar la integridad de la muestra ya que en la presencia de agua condensada existe la posibilidad de reacción entre el H<sub>2</sub>S y el SO<sub>2</sub>.

#### Reactivos.

1. Ac. Sulfhídrico: se empleó ácido de una pureza de 99% de un cilindro a alta presión de la marca Matheson.
2. Bióxido de azufre: se empleó SO<sub>2</sub> de la campaña General Productos S.A. de C.V. , con una pureza del 99%
3. Nitrógeno grado cromatográfico.
4. Agua bidestilada.
5. Catalizador  $\gamma$ -alúmina (CRS 21), de la firma Rhone-Poulenc. Los pellets se redujeron por molienda hasta un tamaño tal que se tomó la parte que pasó tamiz 5 mallas y se detuvo en tamiz 7 mallas.
6. Catalizador de TiO<sub>2</sub> (CRS 31) de la misma firma . Los pellets de este catalizador también se redujeron hasta 7 mallas.

En la figura 14 se presenta un esquema del aparato empleado.

*Esquema del equipo empleado para la prueba de catalizadores*

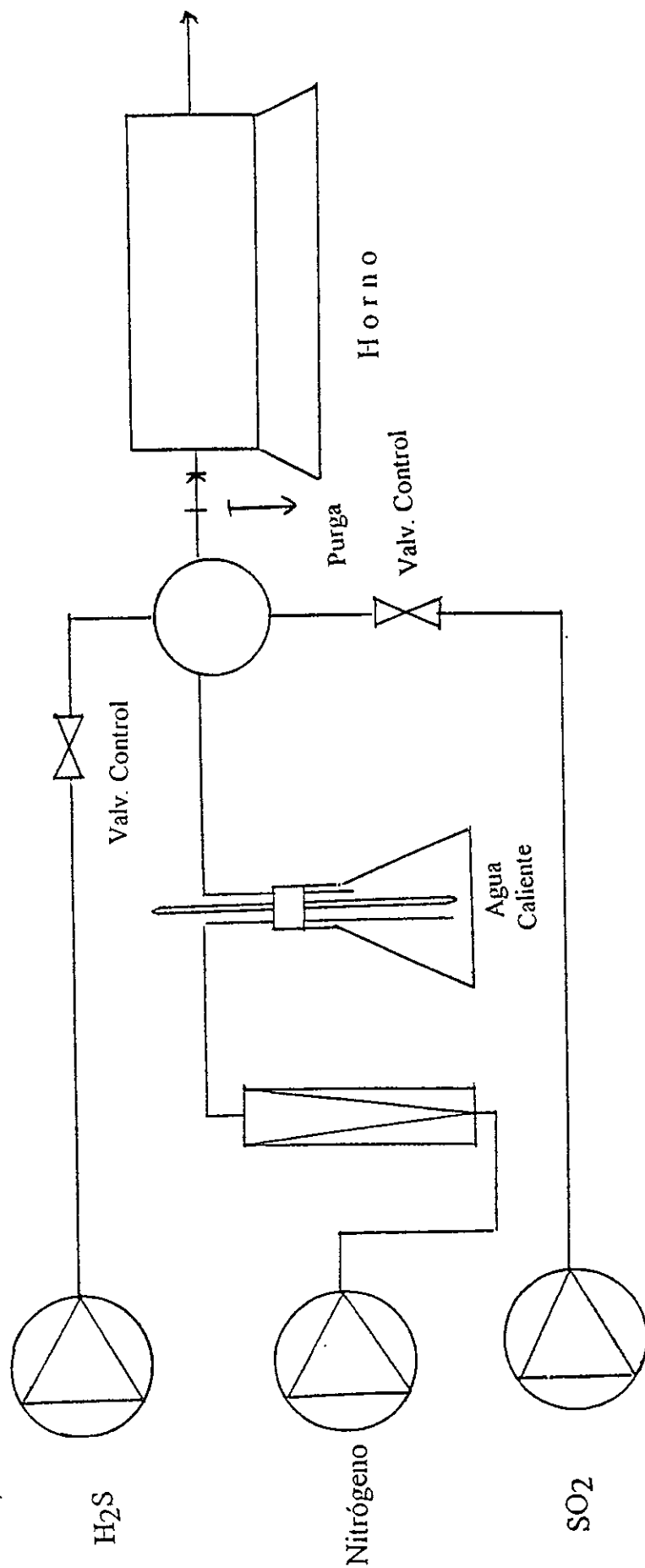


Fig. 14. Reactor experimental.

## II.4 SISTEMA ANALÍTICO.

### II.4.1 Humedad.

El contenido de humedad de la mezcla de reacción se determinó por gravimetría, haciendo pasar una cierta cantidad de la mezcla gaseosa húmeda por un lecho desecante el cual se pesó antes y después.

### II.4.2 Composición de la mezcla gaseosa deshidratada.

El análisis de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> en mezclas gaseosas, se realizó por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica. Los factores de respuesta se determinaron en mezclas sintéticas binarias de H<sub>2</sub>S ó SO<sub>2</sub> con nitrógeno.

Para la separación de los componentes se empleo una columna empacada con Chromosorb 108 de acero inoxidable de 1/8" por 1.5 metros, con el siguiente programa para el horno del cromatógrafo:

Temperatura inicial = 80°C  
Tiempo inicial = 3 minutos  
Rampa = 8°C/min.  
Temperatura final = 130°C  
Tiempo final = 3 minutos.

En los dos primeros minutos se separa el nitrógeno y el H<sub>2</sub>S, en el tercer minuto eluye el SO<sub>2</sub> y finalmente con la rampa de temperatura hasta 130°C se desorbe el agua. Un ejemplo del cromatograma se presenta en la figura 15.

### II.5 Propiedades físicas de los catalizadores.

El tamaño, volumen de poro y el área superficial de los catalizadores se obtuvieron por adsorción de nitrógeno en un equipo Digisorb 2600 de Micromeritics.

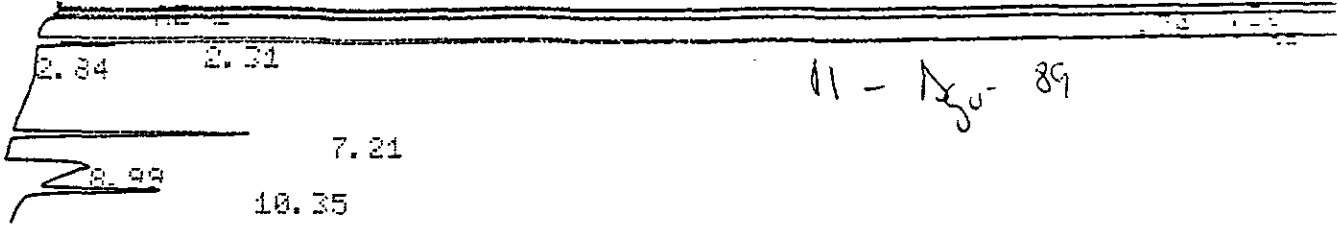
En las figuras 16a y 16b se presentan las gráficas de las mediciones hechas sobre los catalizadores y en la tabla IV un resumen de los resultados.

**Tabla IV. Propiedades físicas de los catalizadores.**

Determinación	Unidades	$\gamma$ -Alúmina	CRS 31
Área superficial	m <sup>2</sup> /g	262.0	137.0
Volumen de poro	cm <sup>3</sup> /g	0.409	0.301
Diámetro promedio de poro	Angstroms	49.8	81.5

*Entrada*

CHANNEL A INJECT 00:16:53



00:15:53 CH= "A" PS= 1.

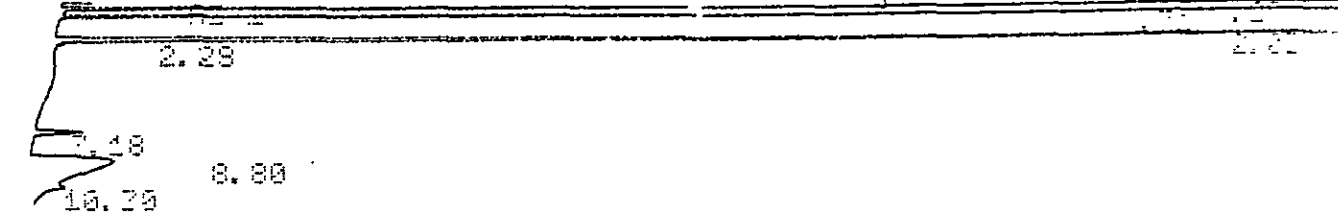
FILE 1. METHOD 0. RUN 2 INDEX 2

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	83.563	0.3	4319529	01
2	0.97	0.74	515351	01
3	3.836	2.05	198280	02
4	0.131	2.21	6752	03
5	0.003	2.84	135	01
6	0.597	7.21	30846	01
7	1.143	8.99	59192	02
8	0.756	10.35	39167	03

TOTAL 100. 5163195

*Salida*

CHANNEL A INJECT 00:01:08



00:02:08 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	83.653	0.27	4309826	01
2	11.152	0.71	574942	01
3	3.734	2.03	192512	02
4	0.012	2.28	39	03
5	0.126	7.18	6501	01
6	1.282	8.8	36117	03
7	0.041	10.2	2106	05

TOTAL 100. 5155598

Fig. 15. Cromatogramas típicos.

VARIAN INSTRUMENT GROUP 00-997140-01

8-AL2O3  
STATION 3

NITROGEN

DIFFERENTIAL PORE VOLUME PLOT (DESORPTION)

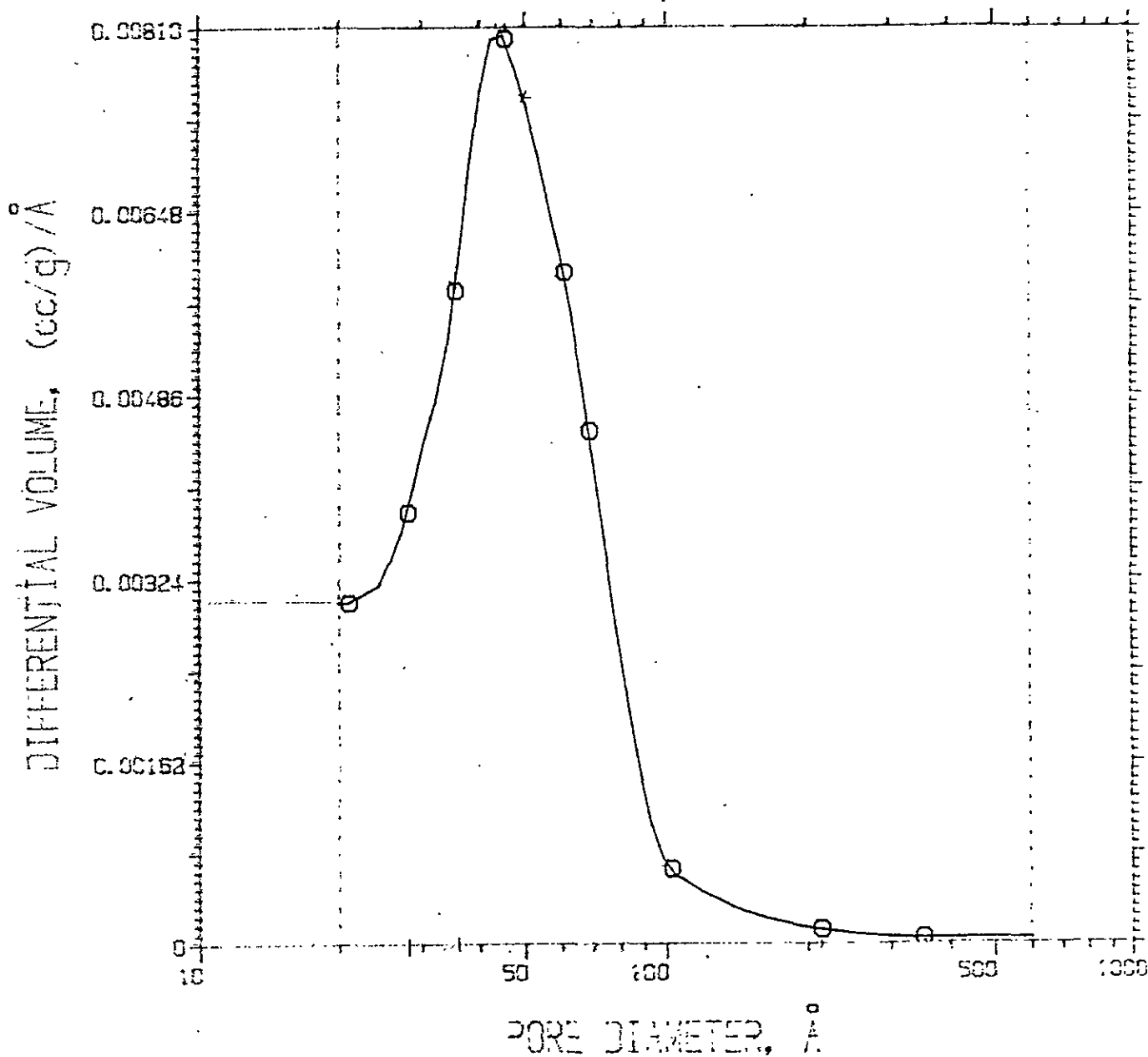


FIGURA 16-A

MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION  
DIGISORB 2600 ARCHIVE V2.01  
S/N 117

T102  
STATION 4

NITROGEN

DIFFERENTIAL PORE VOLUME PLOT (DESORPTION)

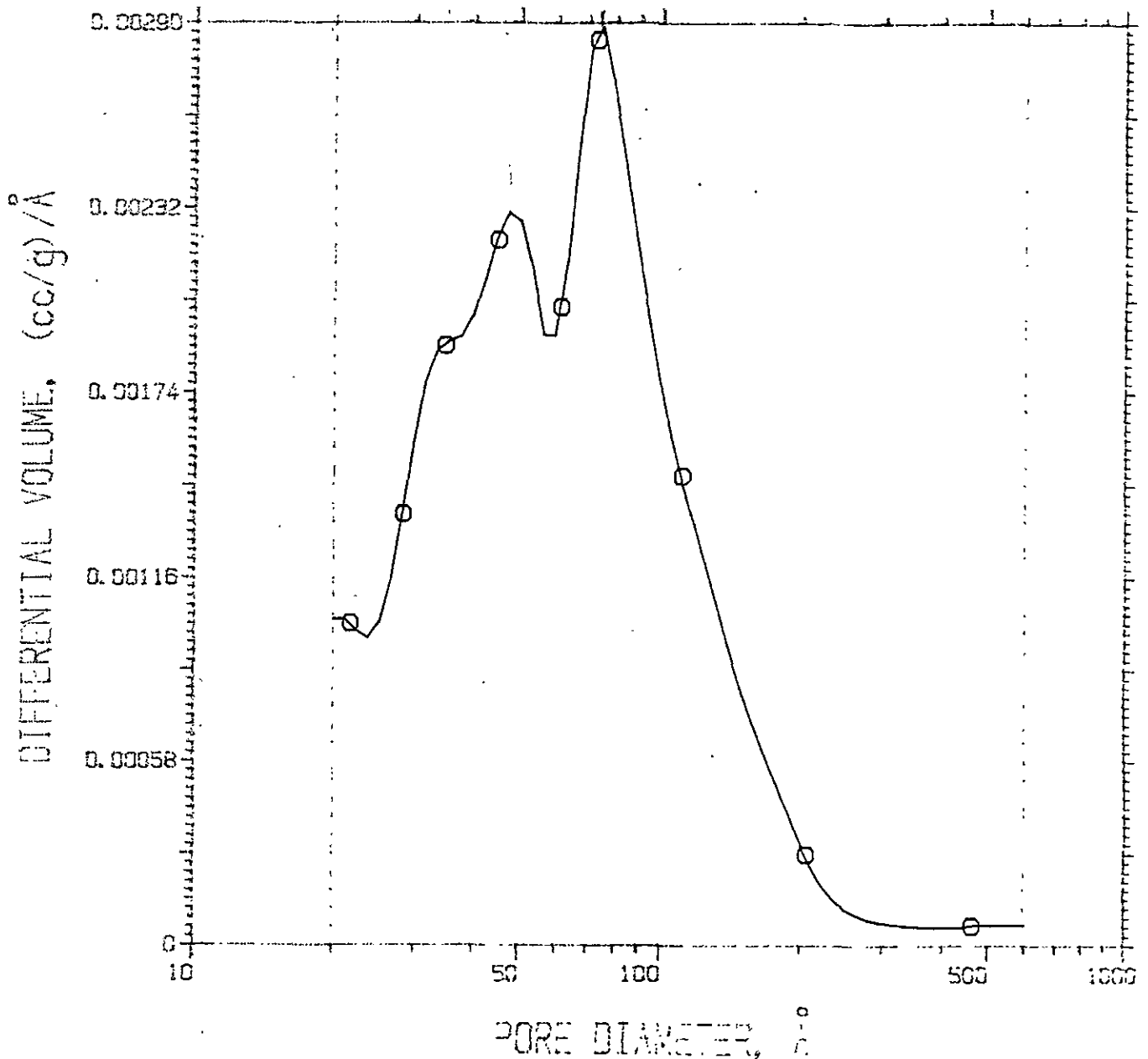


FIGURA 16-B

## **II.6 Pruebas de comportamiento de los catalizadores.**

### **II.6.1 A condiciones de temperaturas cercanas a las empleadas en convertidores de segundo paso.**

Ambos catalizadores se sometieron a pruebas de desempeño a dos temperaturas y cuatro relaciones de espacio/velocidad (8 experimentos para cada catalizador con tres replicas cada uno). La variable a evaluar fue la conversión, midiendo cromatográficamente la concentración de  $H_2S$  y  $SO_2$  a la entrada y a la salida del horno/reactor. Las temperaturas seleccionadas fueron a 220 y 250°C ya que son las temperaturas normalmente empleadas en convertidores de segundo o tercer paso. A estas condiciones de temperatura y concentración las diferencias en actividad entre ambos catalizadores se hacen mas evidentes.

A continuación se dan algunos detalles de estas pruebas:

1. Factor de respuesta del  $SO_2$  en  $N_2$  a una concentración de 2.0%: 0.8065
2. Factor de respuesta del  $H_2S$  en  $N_2$  a una concentración de 3.0%: 1.21815
3. Temperatura del agua en el humectador :61°C
4. Contenido de humedad en la mezcla de reacción : 20%
5. Cantidad de catalizador en la cama : 10 gramos
6. Concentración media de  $H_2S$  en los gases de carga: 0.90% mol
7. Concentración media del  $SO_2$  en los gases de carga: 0.45% mol
8. Temperaturas de reacción: 180, 220 y 250°C
9. Intervalo de los gastos volumétricos probados: 1.6 hasta 9.5 L/min. a condiciones de reacción.

Para determinar con precisión el flujo volumétrico de la mezcla gaseosa sobre el lecho catalítico, se midió con un calibrador de burbuja el flujo del nitrógeno solo y después por calculo, se adiciono el contenido del agua en fase vapor determinada como se menciona en el punto II.4.1. Conociendo el flujo volumétrico a las diferentes condiciones y la cantidad de catalizador empleada se obtienen los diferentes W/F en g de cat/gmol de  $H_2S/hr$ .

Los resultados de conversión en base a la disminución de la concentración del H<sub>2</sub>S se muestran en las tablas V y VI y en las figuras 17 y 18 se presentan estos resultados en forma gráfica.

**Tabla V. Conversiones a 220°C en %**

<b>W/F, g/gmol H<sub>2</sub>S/hr</b>	<b>CRS 31</b>	<b>γ-Alúmina</b>
597.5	55.6	42.9
214.3	33.8	22.6
143.5	25.3	15.3
100.6	13.8	13.8

Nota: Conversión al equilibrio a 220°C =64 %

**Tabla VI. Conversiones a 250°C en %**

<b>W/F, g/gmol H<sub>2</sub>S/hr</b>	<b>CRS 31</b>	<b>γ-Alúmina</b>
597.5	37.4	33.9
214.3	18.8	13.4
143.5	9.8	9.2
100.6	8.6	8.6

Nota: Conversión al equilibrio a 250°C =46 %



Fig. 17. Conversiones experimentales en función del espacio velocidad, temperatura de operación=220°C, isotérmico.

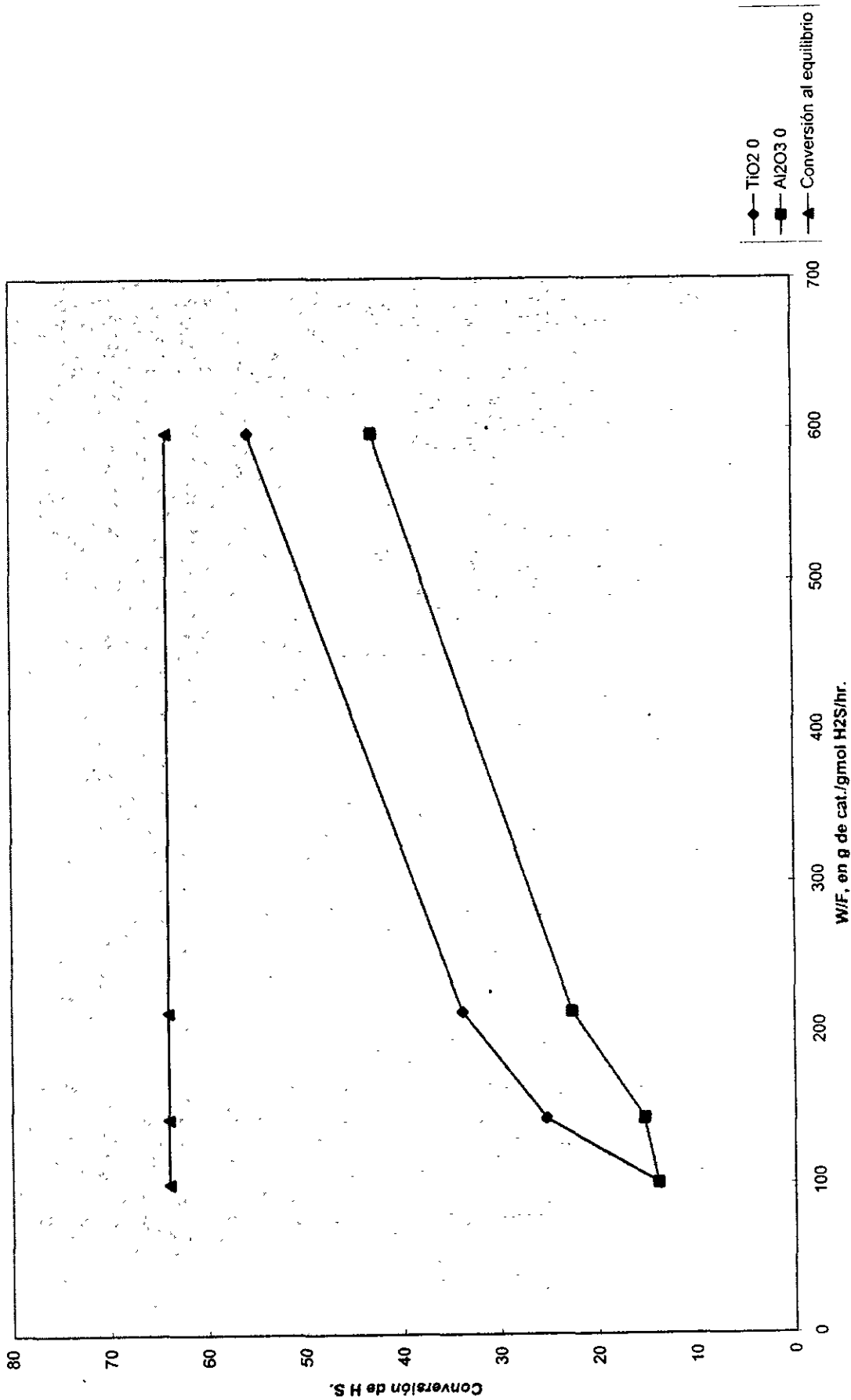
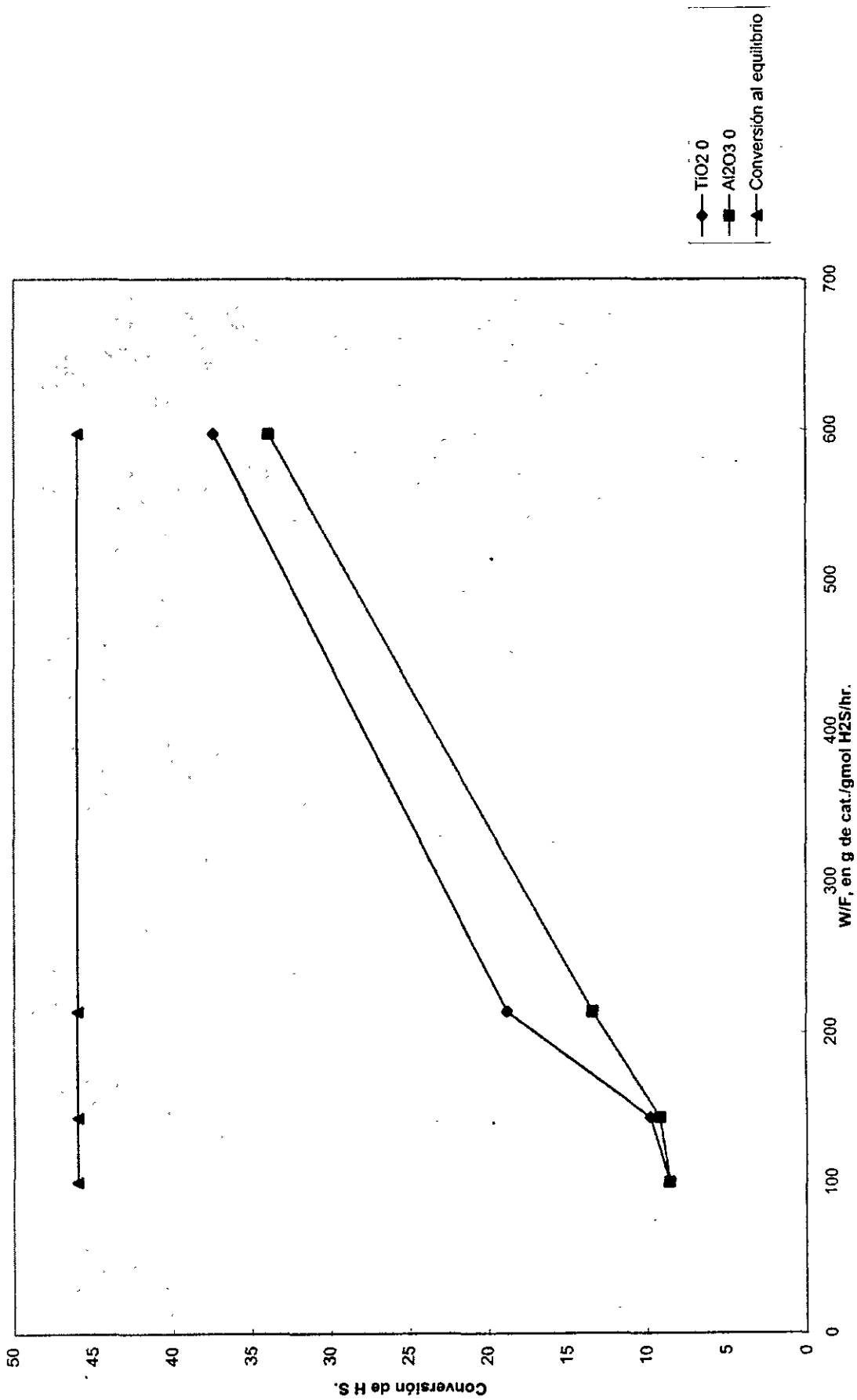


Fig. 18. Conversiones experimentales en función del espacio-velocidad, temperatura de operación=250°C, isotérmico



## II.6.2 A condiciones de temperatura menor al punto de rocío.

La temperatura seleccionada para la prueba fue de 170°C ya que a esas condiciones de temperatura y concentración de reactivos (0.9% de H<sub>2</sub>S y 0.45 % de SO<sub>2</sub>) la producción de azufre generado en la reacción es tal que la temperatura de rocío es de 180°C (conversión al equilibrio de 91% ).

En la figura 19 se presenta un gráfico donde se observa la disminución en la eficiencia de conversión conforme se van saturando con azufre los microporos de ambos catalizadores.

Esta experiencia se repitió para el CRS 31 pero a 180°C (temperatura de rocío 182°C). La prueba tuvo una duración de 15 horas durante las cuales el catalizador mantuvo su actividad, no obstante que se mantuvo operando a condiciones de condensación de azufre, ver gráfica de figura 20.

Debido a que en la prueba anterior el CRS 31 mostró insensibilidad a las condiciones de condensación capilar, se vio la necesidad de completar las pruebas de funcionalidad variando el W/F y midiendo su eficiencia de conversión. A continuación se presentan los resultados de esta última prueba, y en la figura 21 su representación gráfica.

**Tabla VII. Conversiones a 180°C en %.**

W/F en g/gmol H <sub>2</sub> S/hr.	CRS 31
1195.0	80.1
428.6	72.7
287.0	50.5
201.2	39.6

Nota: Conversión al equilibrio a 180°C = 84.5%

Fig. 19. Conversión en función del tiempo a 170°C (punto de rocío teórico=183°C)

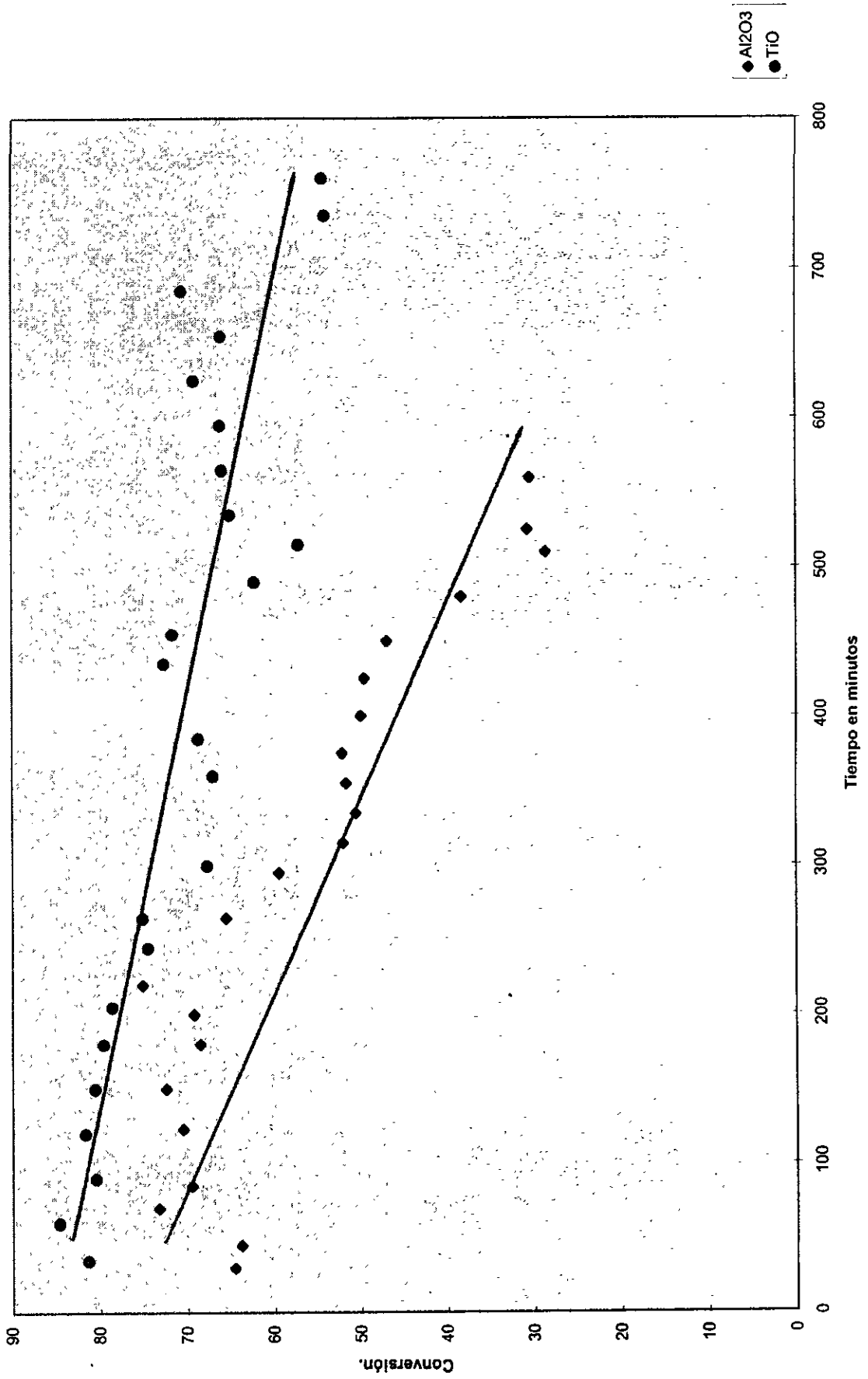


Fig. 20. Conversión en función del tiempo a 180°C (punto de rocío teórico=183°C)

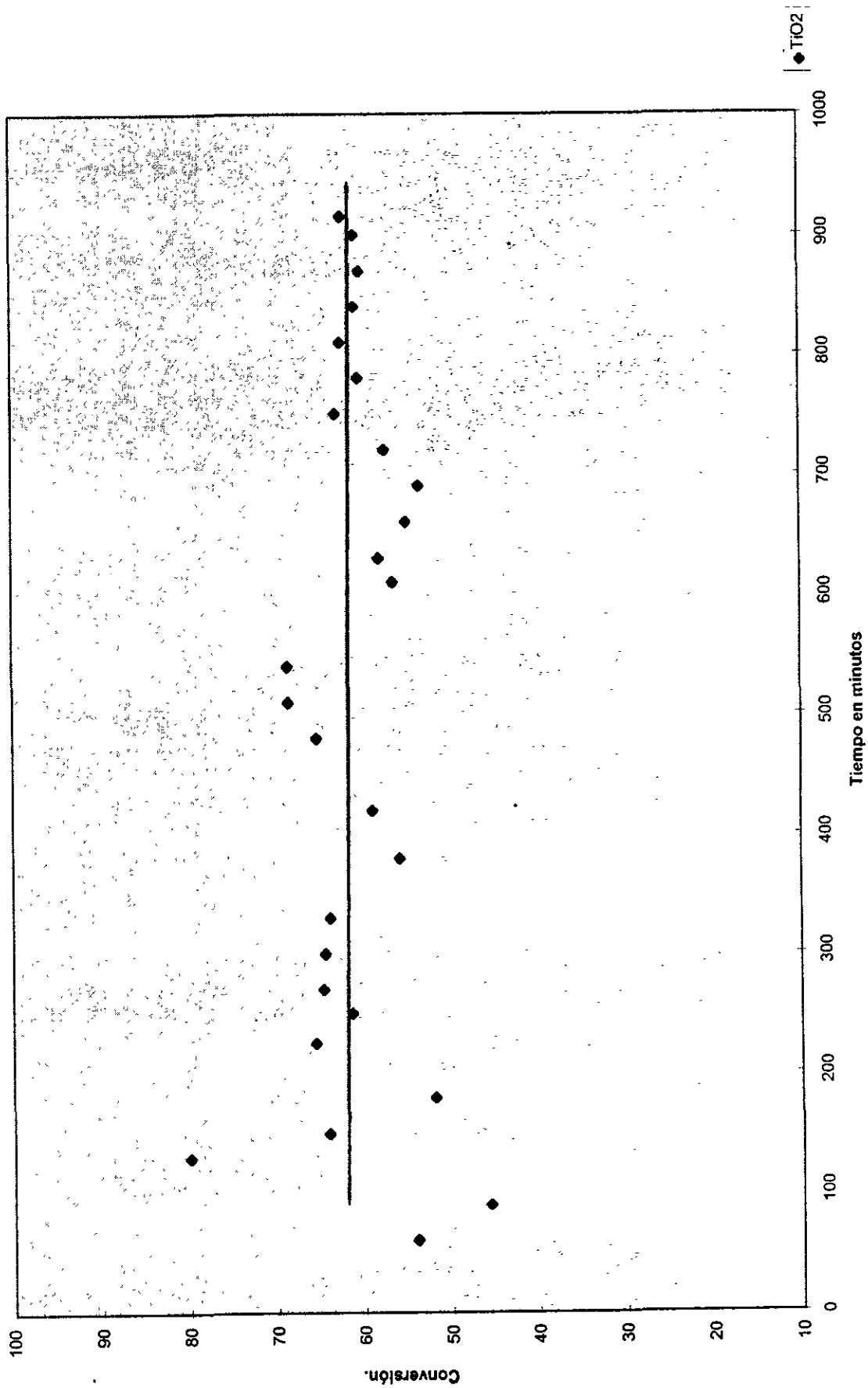
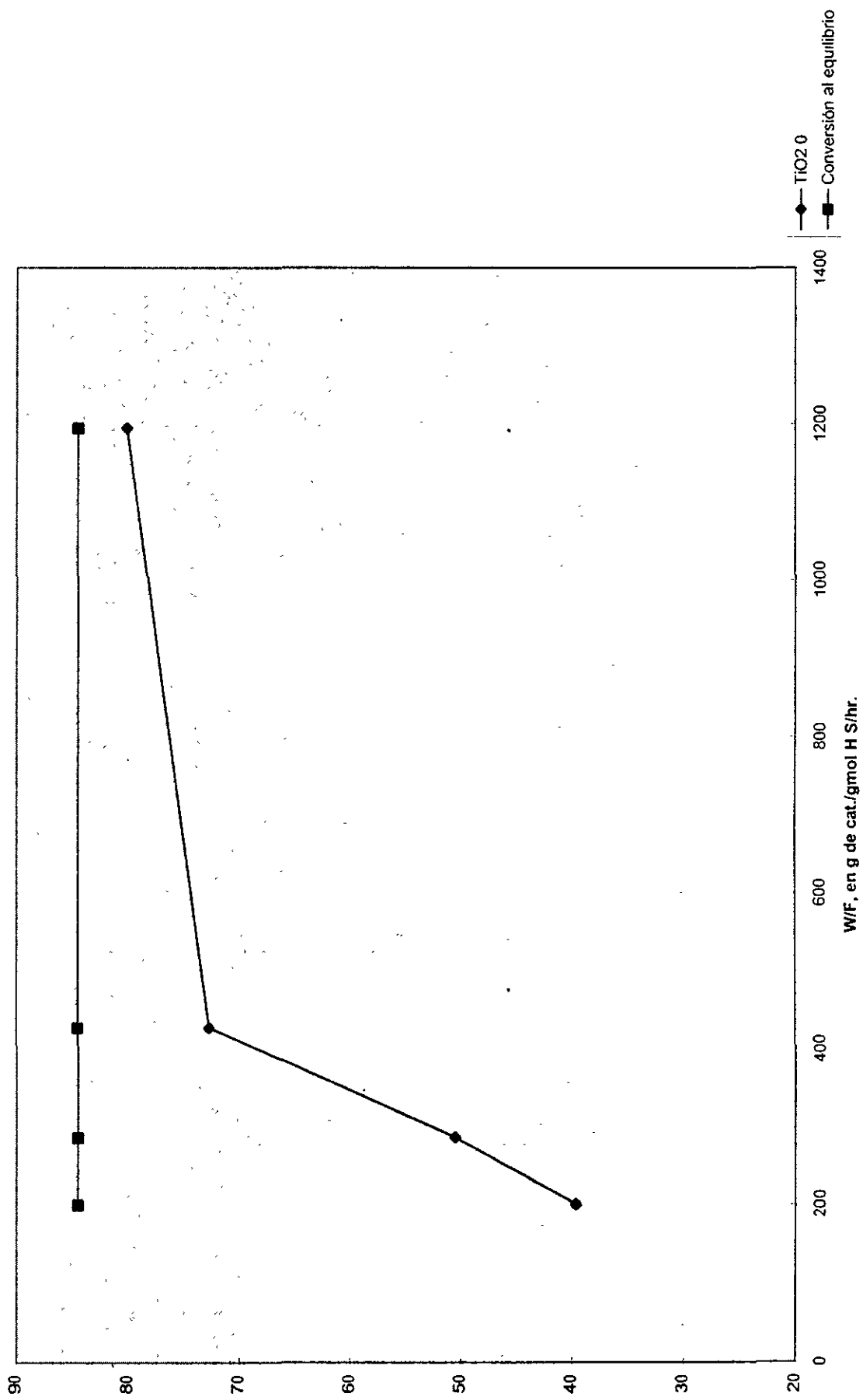


Fig. 21. Conversión experimental en función del espacio-velocidad, temperatura de operación=180°C



## II.7 Discusión de los resultados experimentales.

### II.7.1 Características físicas de los catalizadores.

Es notable la diferencia en área superficial entre ambos catalizadores. Mientras que la  $\gamma$ -alúmina tiene 262 m<sup>2</sup>/g el CRS 31 tiene solamente 137

Aunado a lo anterior, también el volumen de poro es menor en el CRS 31 (0.301 contra 0.409 cm<sup>3</sup>/g en la  $\gamma$ -alúmina), de tal manera que el diámetro promedio de los poros es mayor en el CRS 31 que en la  $\gamma$ -alúmina. Teóricamente, esto debería ser una ventaja para CRS 31 ya que el efecto de condensación capilar del azufre, tendría que impactar menos en él que en la  $\gamma$ -alúmina.

### II.7.2 Eficiencia de reacción.

La ecuación de diseño para un reactor de flujo en pistón es la siguiente:

$$\frac{dW}{F} = \frac{dx_A}{r_A} \quad (30)$$

de manera que en una gráfica de W/F contra x, la pendiente nos daría la velocidad de reacción  $r_A$ . Para esto, solo se tomaron los primeros tres puntos de cada curva ya que el cuarto se encuentra muy cercano a la conversión al equilibrio y su comportamiento está alejado de la linealidad.

La velocidad de reacción inicial para las pruebas a 220 y 250°C se presentan en la tabla VIII.

**Tabla VIII. Relación en volumen de velocidades iniciales entre ambos catalizadores.**

Catalizador	$r_A$ en gmol H <sub>2</sub> S/hr-g cat. a 220°C	$r_A$ en gmol H <sub>2</sub> S/hr-g cat. a 250°C
CRS 31	0.00168	0.00085
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00110	0.00070
$\frac{r_A \text{ CRS 31}}{r_A \text{ Al}_2\text{O}_3}$	1.52	1.21

En el último renglón de la tabla VIII se presenta la relación de velocidades entre ambos catalizadores haciéndose evidente la mayor actividad del CRS 31. Asimismo, si este resultado lo afectamos por la relación de áreas superficiales de los catalizadores se obtendría la velocidad por unidad de área superficial demostrada en la tabla IX.

**Tabla IX. Relación de velocidades iniciales por área superficial entre ambos catalizadores.**

Catalizador	Área superficial en m <sup>2</sup> /g	r <sub>A</sub> en gmol H <sub>2</sub> S/hr-m <sup>2</sup> cat. a 220°C	r <sub>A</sub> en gmol H <sub>2</sub> S/hr-m <sup>2</sup> cat. a 250°C
CRS 31	137	0.0000122	0.0000062
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	262	0.0000042	0.0000027
r <sub>A</sub> CRS 31 ----- r <sub>A</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.90	2.32

Haciendo aún más notoria la actividad por unidad de área superficial del CRS 31 contra la γ-alúmina. Esta mayor actividad finalmente se traduce en los siguiente beneficios:

- a). Una cama catalítica mas pequeña para un flujo dado,
- b) . Aumento en la capacidad instalada,
- c). Reducción del nivel de óxidos de azufre en el "gas de cola", al tener mejores conversiones.

Estos comentario se evaluaran numéricamente en el capitulo siguiente.

### II.7.3 Conversión a condiciones de punto de rocío.

En esta serie de experimentos también se noto un mejor desempeño en el CRS 31 que en la γ-alúmina. La conversión inicialmente alcanzada para el CRS 31 fue de 78% la cual disminuyo a 47% (una disminución del 40%) en 15 horas de operación isotérmica a 170°C (punto de rocío = 180°C).



En el caso de la  $\gamma$ -alúmina, inicio a una conversión de 60% y a las 7.5 horas ya había bajado a 36.5% (una disminución del 40% de la inicial). A las 9.5 horas ya había bajado a una conversión de 20% (66% menor a la inicial).

En la prueba a 180°C, el CRS 31 no se vio afectado por operarse a condiciones en el límite del punto de rocío.

Resulta por demás significativo el buen desempeño del CRS 31 aún a condiciones de condensación de azufre. Este hecho finalmente redundará en los siguientes beneficios:

- Una temperatura de operación mas baja, lo cual significa operar a un “techo termodinámico” más alto y consecuentemente una mayor conversión.
- Disminución de los niveles de oxido de azufre en el “gas de cola”.

Estas ventajas se analizarán en el capítulo siguiente, dentro de la propuesta de mejora para las plantas de la Refinería de Tula, Hgo.

**CAPITULO III**  
**PROPUESTA DE MEJORA PARA LAS PLANTAS DE AZUFRE**  
**REF. TULA, HGO.**

Con el soporte teórico presentado en el Capítulo I y los resultados del trabajo experimental del Capítulo II, en este capítulo se presenta una serie de propuestas para mejorar la eficiencia de conversión de las plantas recuperadoras de azufre de la Refinería de Tula, Hgo., con lo cual se pretende se logren dos beneficios:

- **Aumento en la producción**
- **Disminución de la cantidad de óxidos de azufre emitidos a la atmósfera en el "gas de cola".**

Para esto, primeramente se analizar el esquema de diseño de las plantas, con la intención de verificar las condiciones de operación y la conversión marcada en el diseño.

Posteriormente se realizará un diagnóstico del estado actual del proceso, para finalmente, elaborar la propuesta de mejora.

### III.1 Herramientas para el análisis del proceso

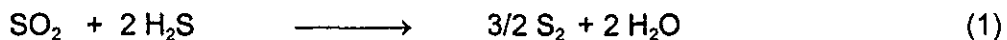
Para hacer un diagnóstico de un proceso exotérmico y reversible como el que nos ocupa, resulta de gran utilidad el apoyarse en un diagrama de Eficiencia vs. Temperatura en el cual se trazan las curvas de equilibrio de la reacción y las líneas de operación de las diferentes secciones de la planta.

Para trazar este tipo de diagramas se requiere lo siguiente:

- a). Resolver el equilibrio químico en el rango de temperaturas de operación
- b). En caso de requerirse, calcular los parámetros de diseño del reactor (tamaño de la cama catalítica, flujo de la carga, velocidad de reacción o conversión) deberán trazarse las curvas de rapidez de reacción.
- c). Fijar las condiciones de entrada del gas de proceso a los convertidores y calcular la pendiente de las líneas de operación tanto de la reacción en el horno-caldera como en los lechos catalíticos.
- d). Si el tamaño del lecho catalítico es tal que prácticamente se llega a la conversión de equilibrio, la recta de operación de los convertidores se hace coincidir con la curva de equilibrio.

#### III.1.1 Cálculo del equilibrio químico.

Las principales reacciones involucradas en el proceso Claus son las ya mencionadas 1, 17 y 18:



y asumiendo comportamiento ideal (altas temperaturas, bajas presiones), las constantes de equilibrio en función de la concentración de los compuestos involucrados quedarían como sigue:

$$K_1 = \frac{(\text{H}_2\text{O})^2 (\text{S}_2)^{3/2}}{(\text{H}_2\text{S})^2 (\text{SO}_2)^2} \quad (22)$$

$$K_6 = \frac{S_6}{(S_2)^3} \quad (23)$$

$$K_8 = \frac{S_8}{(S_2)^4} \quad (24)$$

Usando los datos termodinámicos de Chao, ref. 32, se obtuvieron las expresiones de las constantes de equilibrio en función de la temperatura mostradas en las ecuaciones 31 a 33:

$$\ln K_1 = -\frac{5195.5}{T} + 0.34977 \times \ln T - 6.0423 \times 10^{-4} \times T + \frac{47150.9}{T^2} + 4.56116 \quad (31)$$

$$\ln K_6 = \left(-\frac{32056}{T} + 36.6244\right) \times 1.8 \quad (32)$$

$$\ln K_8 = \left(-\frac{48802.83}{T} + 55.76743\right) \times 1.8 \quad (33)$$

Este sistema de tres ecuaciones (22, 23 y 24) con tres incógnitas ( $S_2$ ,  $S_6$  y  $S_8$ ) se resuelve numéricamente con un Newton-Rapson de tercer orden, fijando el valor de la temperatura para el cálculo. La programación de este método numérico se presenta en el anexo I de este trabajo.

Resolviendo el sistema anterior se obtienen las concentraciones al equilibrio de las especies involucradas a una temperatura dada. El cálculo se repite para el rango de temperaturas de interés. Con las concentraciones calculadas se obtiene la eficiencia de reacción usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de conversión} = \frac{2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8}{2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8 + H_2S + SO_2} \quad (34)$$

Con la finalidad de evaluar esta forma de resolver el equilibrio, el algoritmo de cálculo se probó con simulaciones reportadas por Western Research (WR), ref. 35. En la figura 22a y b se comparan las curvas obtenidas por WR y las obtenidas con el algoritmo empleado en este trabajo. Como se puede observar, la similitud entre ambos métodos de cálculo es buena, lo cual demuestra la confiabilidad de ellos.

### III.1.2 Cálculo de la pendiente de las rectas de operación de los convertidores.

La pendiente de estas rectas se calcula con la siguiente expresión:

$$\frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} = \frac{C_p}{H_r \times C^\circ} \quad (35)$$

donde: E = Eficiencia 1 y 2, %

T = Temperatura 1 y 2, K

C<sub>p</sub> = Capacidad calorífica a presión constante, cal/mol K

C° = Concentración del reactivo a la entrada convertidor, en fracción mol.

H<sub>r</sub> = Calor de reacción, cal/mol

Para el cálculo se procede de la siguiente manera:

1. Se fija la temperatura de entrada al convertidor.
2. Se supone una conversión total, esto es 1.00
3. El cálculo del H<sub>r</sub>, requiere del conocimiento de la composición media de las especies de azufre, esto es conocer el valor de la x en la especie S<sub>x</sub>. Para esto se emplea la siguiente ecuación:

$$x = 7.86 - 0.00199 \times t \quad (36)$$

donde t = Temperatura en °C.

Fig. 22a Comparación de algoritmos para la carga: 8.28% de H<sub>2</sub>S, 4.14% de SO<sub>2</sub>, 7.41% de H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> balance.

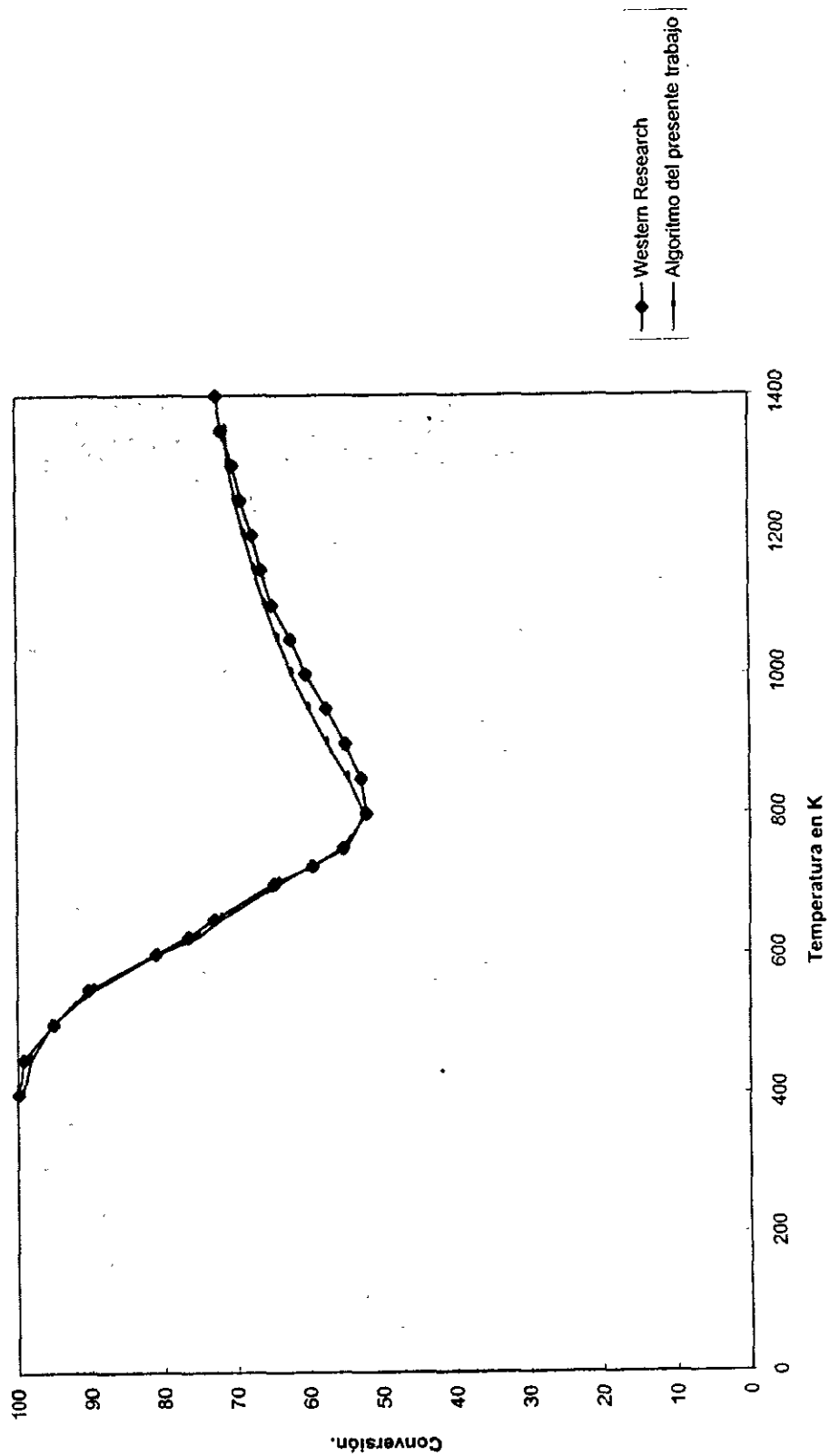
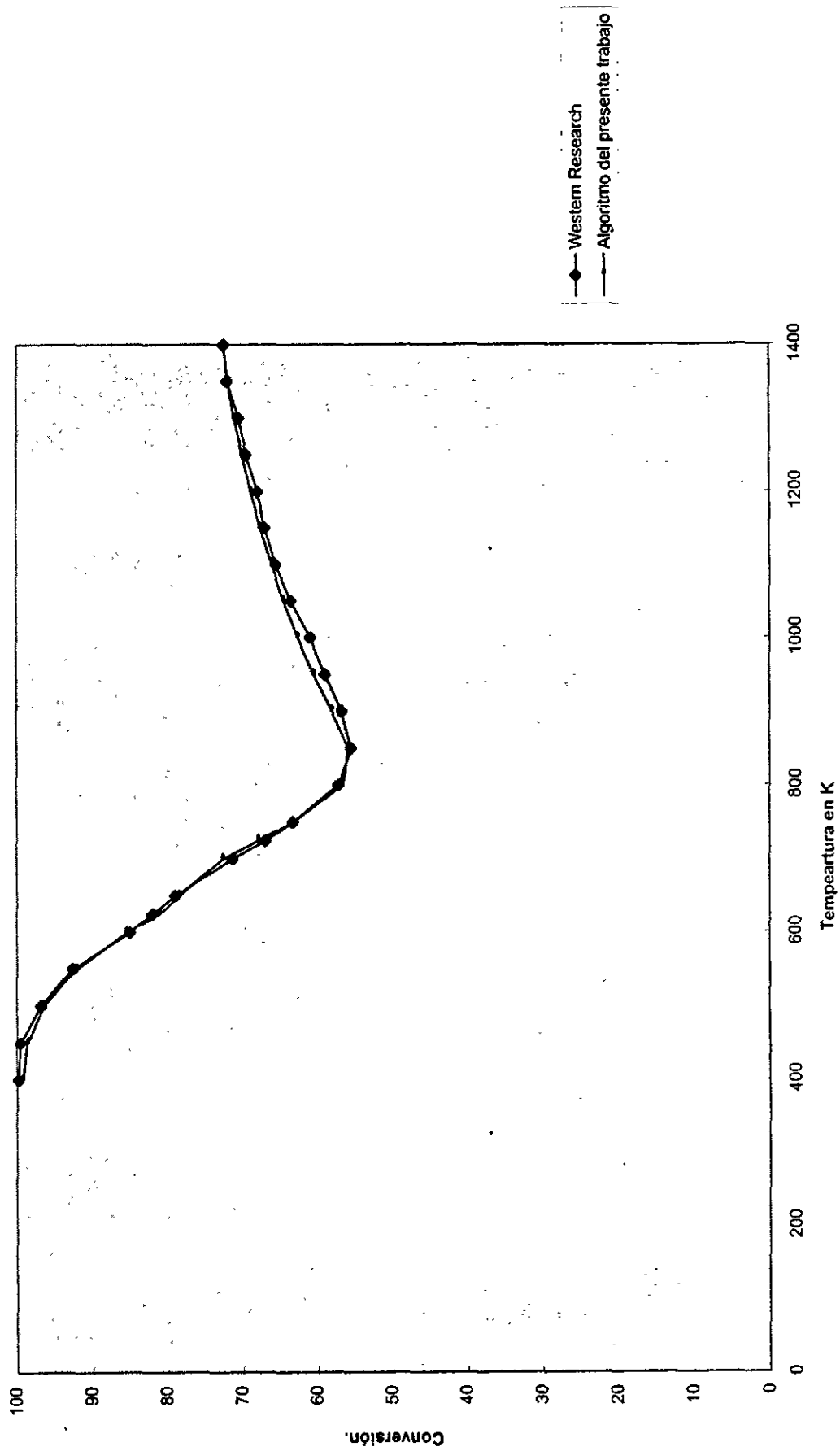


Fig. 22b. Comparación de algoritmos para la sig. carga: 19.34% de H<sub>2</sub>S, 9.67% de SO<sub>2</sub>, 11.35 de H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> balance.



Y para el cálculo de la entalpia de reacción se aplica

$$H_r, \text{ en cal/mol} = -12\,910 \times \left(\frac{x}{2} - 3\right) - 10\,510 \times \left(4 - \frac{x}{2}\right) \quad (37)$$

Se aclara que esta ecuación aplica para temperaturas inferiores a 750 K ya que solo toma en cuenta las especies  $S_6$  y  $S_8$ . En este rango de temperaturas la especie  $S_2$  prácticamente no existe.

4. El valor del  $C_p$  medio se calcula suponiendo una temperatura final y cuando se tiene el valor de la  $T_f$  aplicando todo el cálculo se recalcula otra vez el  $C_p$  medio con la nueva  $T_f$ . Generalmente un par de iteraciones es suficiente.

$$C_p \text{ medio} = \sum_{i=1}^i C_{p_i} \times Y_i \quad (38)$$

donde  $C_{p_i}$  = el  $C_p$  de la especie  $i$

$Y_i$  = fracción mol de  $i$  en la mezcla

y las expresiones para  $C_p$  de cada especie de la forma siguiente;

$$C_p = (A \times (T - T_R) + B \times \frac{T - T_R}{2} + C \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)) \times \frac{1}{(T - T_R)} \quad (39)$$

con los valores de los coeficientes para cada componente de la mezcla gaseosa presentados en la Tabla X.

**Tabla X. Coeficientes para la ecuación de  $C_p$ .**

Componente	A	B	C
H <sub>2</sub> S	7.81	0.00296	46000
SO <sub>2</sub>	11.04	0.00188	184000
N <sub>2</sub>	6.83	0.00090	12000
CO <sub>2</sub>	10.57	0.00210	206000
H <sub>2</sub> O	7.3	0.00246	0
S <sub>2</sub>	8.54	0.00028	79000



### III.1.3 Cálculo de puntos de rocío del azufre elemental.

Se determinan con la siguiente ecuación:

$$T, \text{ en K} = \frac{13.8249 - \log V_{ps} - ((13.8249 - \log V_{ps}) - 134.56)^{1/2}}{0.0124470} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \text{donde } V_{ps} &= \text{presión de vapor del azufre líquido, en Kpa} \\ &= S \times P \end{aligned}$$

Nota: en el punto de rocío  $V_{ps}$  = Presión parcial del azufre en la fase vapor  
= Fracción mol  $\times$  Presión absoluta del sistema.

Cuando el fenómeno de condensación se presenta en un capilar, esta sobrevendrá a temperaturas más altas que las normalmente calculadas, debido precisamente al efecto de capilaridad.

Para tomar en cuenta este efecto, se calcula un factor de corrección que toma en cuenta las propiedades del azufre líquido como son su tensión superficial, su densidad, la temperatura absoluta y por supuesto el diámetro del poro:

$$F.C. = \exp\left(-\frac{2 \times TS \times M}{R \times T \times D \times d}\right) \quad (41)$$

donde: TS = Tensión superficial en dinas/cm

$$= 81.16 - 0.0566 \times T$$

M = Masa molecular del azufre, g/gmol = 32

R = constante de los gases ideales, erg/mol/K =  $8.314 \times 10$

T = temperatura en K

D = densidad del azufre líquido, g/cm<sup>3</sup>

$$= 2.0363 - 0.00060137 \times T$$

d = diámetro del poro, cm.

para quedar en términos de "T"

$$F.C. = \exp \left( - \frac{5194.24 - 3.6224 \times T}{(16.9298 - 0.005 \times T) \times d \times 10} \right) \quad (42)$$

por lo que la Vps corregida por capilaridad quedaría como

$$Vps' = Vps/F.C. \quad (43)$$

y el punto de rocío corregido por capilaridad se calcula con la expresión 40 antes mencionada usando esta nueva Vps'.

### III.2 Análisis del esquema de diseño.

Las plantas recuperadoras de azufre de la Ref. de Tula, Hgo. fueron diseñadas para una capacidad nominal de 4343 kg/hr de gas ácido con la composición mostrada en la Tabla XI.

**Tabla XI. Composición de diseño de la carga.**

Compuesto	%mol
H <sub>2</sub> S	88.0
H <sub>2</sub> O	3.7
CO <sub>2</sub>	7.3
CH <sub>4</sub>	1.0

y con una recuperación del 97.4% de azufre. Un diagrama simplificado del proceso de estas plantas se presenta en la figura 23 y el diagrama de flujo completo se presenta en el anexo II del presente trabajo.

La configuración del proceso es la conocida como "straight-throw", esto significa que todo el gas ácido se alimenta al horno-caldera en donde solamente se suministra el aire necesario para oxidar la totalidad de los hidrocarburos y una tercera parte del H<sub>2</sub>S. De esta manera, en el frente de la flama se tiene la composición de gases óptima, esto es; una relación de 2:1 de H<sub>2</sub>S:SO<sub>2</sub>, para que se verifique la reacción de Claus.

Según el esquema de diseño, en la sección horno-caldera-condensador se recupera el 56% de azufre. Los gases remanentes se calientan hasta la temperatura de entrada al primer paso catalítico, de 193 a 221°C, con un calentador a fuego directo en donde se quema una pequeña fracción del gas de carga y se combina con el flujo principal de proceso.

En este primer paso catalítico según el esquema de diseño, se consigue llegar hasta una conversión del 88% a una temperatura de salida de 310°C. El azufre producido es separado en un segundo condensador y otra vez los gases remanentes son calentados hasta la temperatura de entrada al segundo paso de reacción catalítica, de 177 a 216°C, con otro calentador a fuego directo.

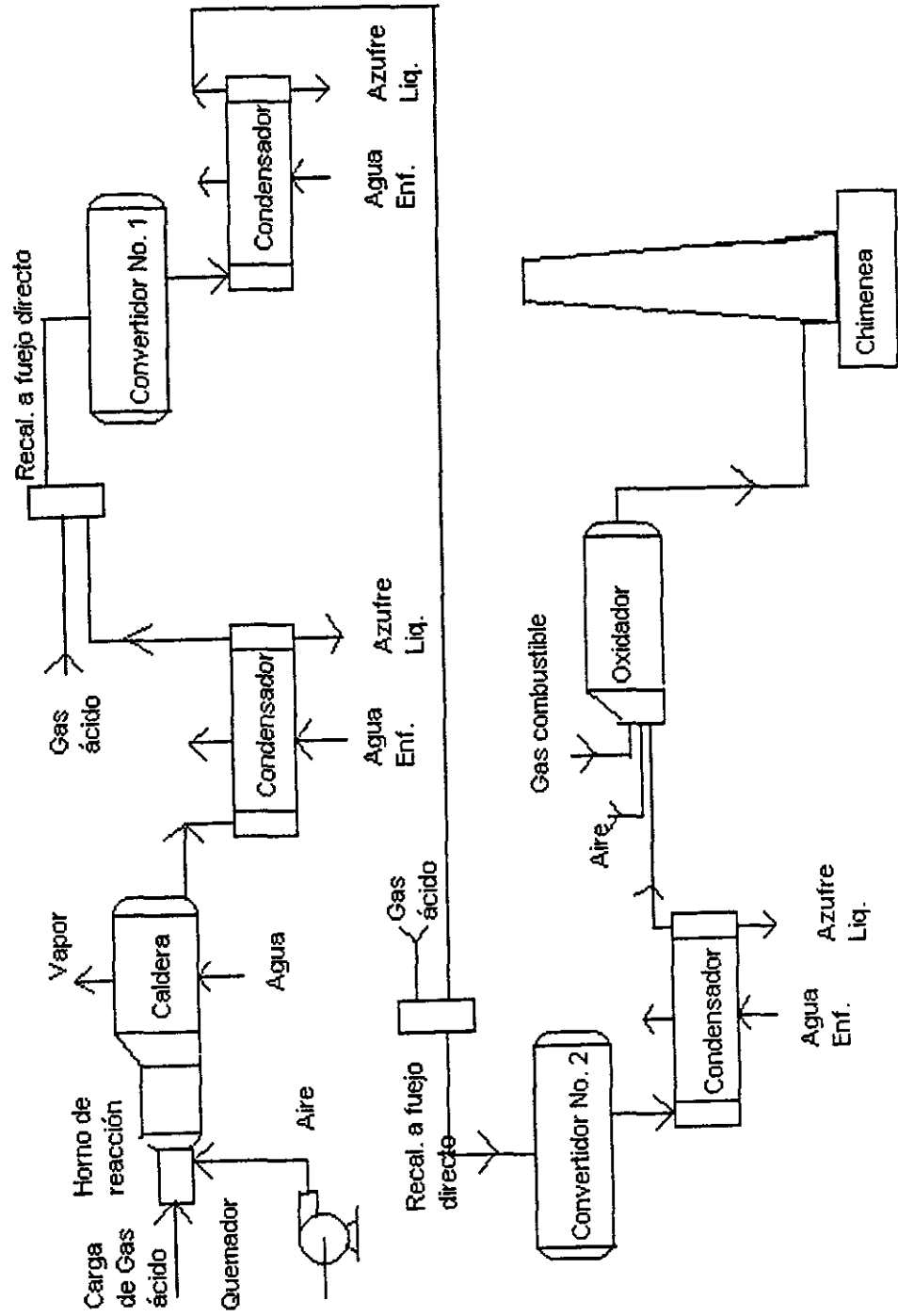


Fig. 23. Diagrama simplificado Plantas Recuperadoras de Azufre de la Ref. de Tula, Hgo.

En este último paso catalítico se logra una conversión final de 97.4% a una temperatura final de 239°C. El H<sub>2</sub>S remanente es oxidado a fuego directo en un lecho de bauxita a 538°C para finalmente salir como "gas de cola". La concentración de azufre en este "gas de cola" es de aproximadamente 15.2 ppm gracias a la altísima dilución con aire y gas combustible en el oxidador.

Bajo estas condiciones de diseño la cantidad de SO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera es de 0.052 kg/kg de azufre producido. Actualmente, los estándares internacionales permiten un máximo de 0.02 kg/kg de azufre, lo cual se logra con eficiencias superiores al 99%

En la tabla XII se presentan condiciones y composición de las principales corrientes marcadas en el esquema de diseño.

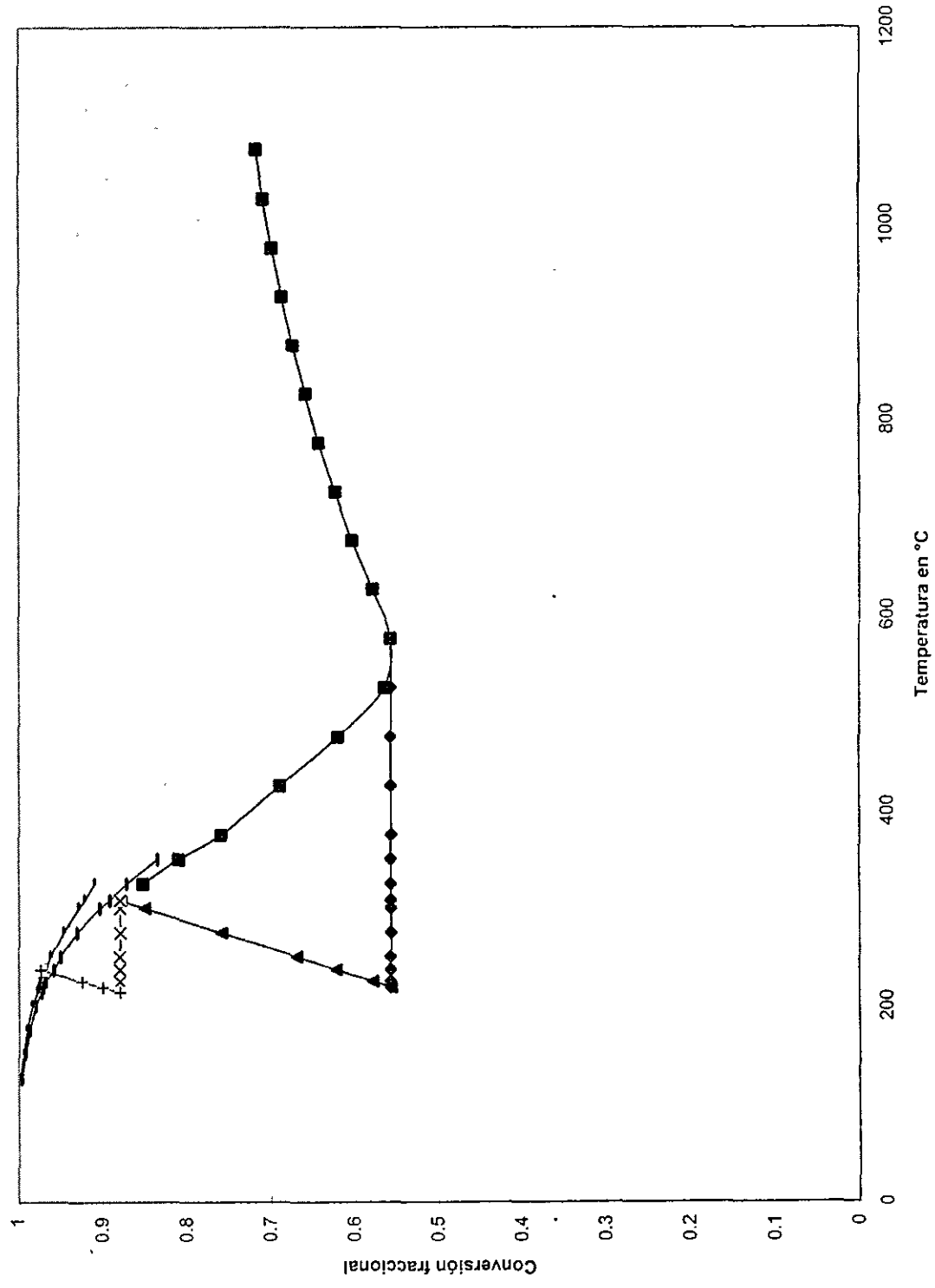
**Tabla XII. Condiciones y composiciones de diseño de las principales corrientes de proceso**

Compuesto	Composición Carga	Salida Caldera	Primer Convertidor		Segundo Convertidor	
			Entrada	Salida	Entrada	Salida
H <sub>2</sub> S	88.0	8.47	9.01	2.29	2.34	0.55
SO <sub>2</sub>	0.0	4.23	4.50	1.15	1.17	0.27
S <sub>x</sub>	0.0	6.35	0.14	1.72	0.02	0.45
CO <sub>2</sub>	7.3	2.70	2.87	2.93	2.98	3.00
Hidrocarburos	1.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	0.0	56.26	59.94	61.11	62.12	62.47
H <sub>2</sub> O	3.7	21.99	23.43	30.79	31.29	33.27
Temperatura °C	41.0	385.0	221.0	310.0	216.0	239.0
Conversión	0.0	55.6	55.6	88.0	88.0	97.4
Temp. de rocío						202
W/F en hr.kg/kgmol de H <sub>2</sub> S			205.7		205.7	

Como se mencionó anteriormente, la elaboración de un diagrama de Eficiencia:temperatura facilita el análisis de las condiciones de proceso y permite visualizar el efecto de modificación de esas condiciones.

Usando los datos marcados en el diagrama de diseño y empleando el algoritmo de cálculo para la conversión al equilibrio, se obtuvo la gráfica mostrada en la figura 24.

Fig. 24 Líneas de operación para la carga de diseño



- Sin eliminación de S°
- Con eliminación del S°
- ▲ Con eliminación del S°
- ◆ Condensador 1
- ✕ Convertidor 1
- \* Condensador 2
- + Convertidor 2

La curva No. 1 de la figura 24 presenta la conversión en la sección del horno-caldera, la curva No. 2 presenta la conversión en el primer paso catalítico. La curva No. 3 representa la conversión en el segundo paso catalítico. En las curvas 2 y 3 están consideradas las eliminaciones parciales del azufre formado tanto en la sección horno-caldera como en el primer paso catalítico, así como la dilución causada por el precalentamiento a fuego directo de la corriente principal de proceso antes de entrar a los convertidores.

Las rectas de operación a,b,c y d se trazaron empleando los datos de conversión y temperatura marcados en el diagrama de diseño de la planta. En la tabla XIII se presentan los datos usados para el trazo de las rectas.

**Tabla XIII. Condiciones de diseño.**

Variable	Convertidor No.1		Convertidor No.2	
	Entrada	Salida	Entrada	Salida
Conversión, %	56.0	88.0	88.0	97.4
Temperatura °C	221	310	216	239

A continuación se presentan algunos comentarios que se desprenden del diagrama obtenido:

1. Sección horno-caldera. La conversión marcada en el esquema de diseño (56%) para esta sección, *efectivamente coincide con el punto mínimo de la curva de conversión al equilibrio.*

2. Primer paso catalítico. *La temperatura de entrada al primer convertidor no es la adecuada. Generalmente se recomienda que el primer paso catalítico opere a una temperatura mínima de 315°C para favorecer la hidrólisis de COS y del CS<sub>2</sub>. Así mismo la recta de operación (recta b) no coincide con la curva de conversión al equilibrio. En todo caso si la pendiente de esta recta estuviera bien calculada la recta debería terminar en la curva de equilibrio, ya que es sabido que en términos generales, el tamaño del lecho catalítico en estos procesos está sobrediseñado de tal manera que prácticamente se alcanza el equilibrio.*

3. Segundo paso catalítico. La recta de operación de este equipo (d) a diferencia de la del primer convertidor rebasa la curva de equilibrio, lo cual teóricamente no es factible. En base a esto, la conversión máxima alcanzada sería de 96% y no la que marcan en el diseño de 97.4%.



### III.3 Situación actual de la planta industrial.

#### III.3.1 Datos de planta.

En la Tabla XIV se presenta la composición de la carga y las condiciones actuales de los dos trenes de recuperación de azufre, según los datos proporcionados por planta:

**Tabla XIV. Composición de la carga y condiciones actuales de las plantas recuperadoras de azufre de la Refinería de Tula.**

Compuesto	%mol
H <sub>2</sub> S	83.8
H <sub>2</sub> O	3.7
CO <sub>2</sub>	7.7
CH	4.8

Parámetro	Planta No.1	Planta No. 2
Temperatura entrada 1er. Convertidor	230°C.	230°C
Temperatura salida 1er. Convertidor	281°C	299°C
Temperatura entrada 2do. Convertidor	260°C	240°C
Temperatura salida 2do. Convertidor	262°C	258°C
Conversión	88.57%	89.23%

#### III.3.2 Cálculo de las conversiones actuales.

Empleando los datos de temperaturas de entrada y salida de convertidores se puede calcular la eficiencia de conversión obtenida en cada paso catalítico. En la Tabla XV y XVI se presentan condiciones y composición de las principales corrientes de ambas plantas, tomando en cuenta los datos reportados para cada una y calculando las composiciones y eficiencias parciales en los distintos equipos.

**Tabla XV. Principales corrientes planta No.1.**

Compuesto	Composición Carga	Salida Caldera	Primer Convertidor		Segundo Convertidor	
			Entrada	Salida	Entrada	Salida
H <sub>2</sub> S	83.8	7.02	7.52	4.27	4.30	4.23
SO <sub>2</sub>	0.0	3.51	3.76	2.14	2.15	2.11
S <sub>x</sub>	0.0	6.55	0.14	2.72	0.02	2.11
CO <sub>2</sub>	7.7	4.17	4.47	4.50	4.54	4.54
Hidrocarburos	4.8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	0.00	57.82	61.79	62.38	62.89	62.87
H <sub>2</sub> O	3.7	20.92	22.32	25.87	26.10	26.16
Temperatura °C	41	385	230	281	260	262
Conversión	0.00	53.0	53.0	73.5	73.5	74.0
Temp. de rocío						

La situación del Tren No. 1 es notoriamente trágica ya que pudiéndose obtener una eficiencia de conversión superior al 85% en el primer convertidor, no pasa de 73.5% y en el caso del segundo convertidor la situación es aún mas crítica ya que prácticamente no existe reacción en él.

**Tabla XVI. Principales corrientes planta No. 2.**

Compuesto	Composición Carga	Salida Caldera	Primer Convertidor		Segundo Convertidor	
			Entrada	Salida	Entrada	Salida
H <sub>2</sub> S	83.8	7.02	7.52	2.96	2.95	1.81
SO <sub>2</sub>	0.0	3.51	3.76	1.46	1.47	0.91
S <sub>x</sub>	0.0	6.55	0.14	1.23	0.02	0.31
CO <sub>2</sub>	7.7	4.17	4.47	4.52	4.58	4.58
Hidrocarburos	4.8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	0.00	57.82	61.79	62.57	62.34	63.51
H <sub>2</sub> O	3.7	20.92	22.32	27.33	27.66	28.80
Temperatura °C	41	385	230	299	240	258
Conversión	0.00	53.0	53.0	82.0	82.0	89.0
Temp. de rocío						192.8

En el Tren de reacción No. 2 la situación no es tan crítica como en el primero, sin embargo también es notoria una desactivación del catalizador en ambos pasos catalíticos ya que con las condiciones de entrada a los convertidores se podría alcanzar una conversión del 86% en el primer paso y de 94% en el segundo paso. En las figuras 25 y 26, se puede apreciar gráficamente el estado de los dos procesos.

### III.3.3 Diagnóstico en campo.

Existen síntomas que nos permiten fácilmente hacer un diagnóstico aproximado en campo de la eficiencia de conversión. A continuación, se dan algunos detalles que ayudarían al operador a realizarlo:

1. Elevación de la temperatura a través de los reactores. Para la primera etapa catalítica una elevación de 70°C es normal y para un segundo paso un  $\Delta T$  típica sería de 20-25°C. En caso de un tercer paso una elevación de unos 6°C sería normal.

2. Generalmente los lechos catalíticos están sobredimensionados. Típicamente se manejan profundidades de 1 m de lecho, y normalmente la reacción sucede en los primeros 20 cm de cama. Es en esta sección donde se debe registrar el aumento de temperatura. El desplazamiento de esa  $\Delta T$  será indicativo de la parcial desactivación del catalizador.

3. Una baja en la conversión produce una pluma azul en la chimenea y elevación de la temperatura en el incinerador.

4. Una forma sencilla para conocer la conversión instantánea, ref. 36, se presenta a continuación:

a). Determine las ppm de  $H_2S$  y  $SO_2$  a la salida del último condensador, de preferencia usando tubos detectores en campo, ya que las muestras enviadas a laboratorio pueden sufrir alteraciones.

b). Aplique la siguiente fórmula:

$$\text{ppm de S total} = \text{ppm } H_2S + \text{ppm } SO_2 + 2000 \quad (51)$$

Fig. 25. Líneas de operación Planta Tula-1

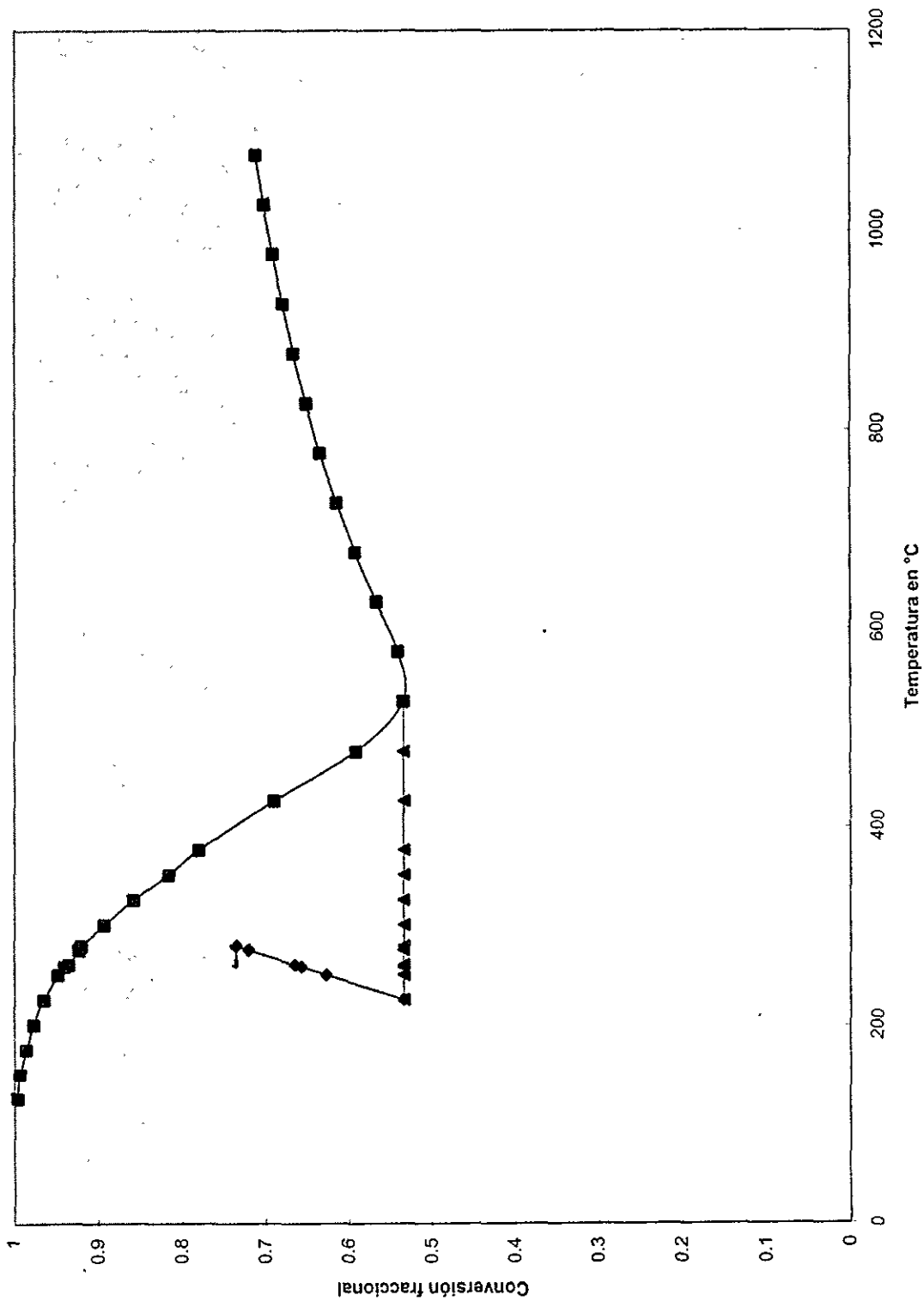
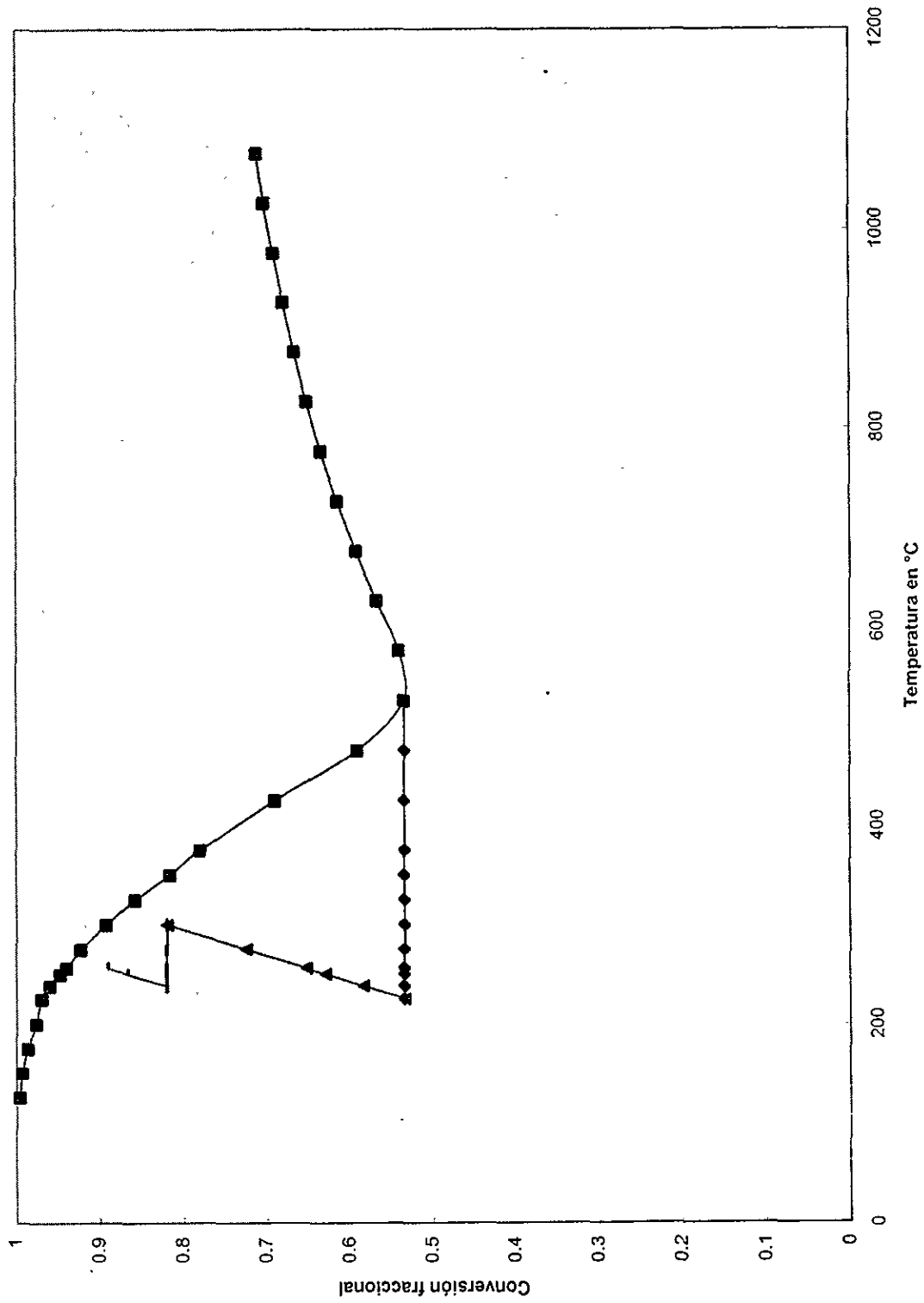


Fig. 26. Líneas de operación Planta Tula-2



Nota: el 2000 es un estimado para tomar en cuenta las pérdidas por COS y SO<sub>2</sub>

c) Divida las ppm obtenidas de S total entre 300 000 y exprese como %.

d). Reste a 100 el número anterior y el resultado será el estimado de conversión.

### **III.4 Propuesta.**

A continuación se presentan tres niveles de acción con los que se sucesivamente se conseguiría una mejor conversión:

#### **1. Verificar el estado del catalizador para su reactivación o sustitución.**

Como primer paso se deber hacer una revisión del estado actual del proceso de ambos trenes, de manera tal de verificar si continúa en las mismas condiciones que prevalecían cuando se realizó el diagnóstico del punto III.3. En caso de ser así, los lechos catalíticos podrían sujetarse a un proceso de reactivación de la siguiente manera:

Etapa 1: Subir la temperatura de operación unos 60°C durante 24 horas para propiciar la evaporación de azufre condensado en los microporos del catalizador. Esta medida deber acompañarse con una disminución en la carga

Etapa 2: Alimentar una atmósfera reductora (exceso de H<sub>2</sub>S) durante 24 hrs. para activar posibles sitios afectados por la presencia de oxígeno molecular en el catalizador.

Etapa 3: Regresar a las condiciones normales de operación y revisar si este proceso de reactivación tuvo el efecto deseado. En la Tabla XVII se presentan las condiciones a las cuales se deberá operar en caso de lograr la reactivación de los lechos.

**Tabla XVII. Condiciones de operación óptimas.**

Compuesto	Composición Carga	Salida Caldera	Convertidor		Convertidor	
			Primer	Segundo	Entrada	Salida
			Entrada	Salida	Entrada	Salida
H <sub>2</sub> S	83.8	7.02	7.52	2.35	2.95	0.38
SO <sub>2</sub>	0.0	3.51	3.76	1.18	1.47	0.19
S <sub>x</sub>	0.0	6.55	0.14	1.41	0.02	0.51
CO <sub>2</sub>	7.7	4.17	4.47	4.52	4.58	4.61
Hidrocarburos	4.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N <sub>2</sub>	0.0	57.82	61.79	62.63	63.34	63.84
H <sub>2</sub> O	3.7	20.92	22.32	27.91	27.66	30.48
Temperatura °C	41	385	257	334	191	213
Conversión	0.0	53.0	53.0	85.0	85.0	97.3
Temp. de rocío						205

## 2. Sustitución de los lechos catalíticos.

En caso que los lechos catalíticos no recuperen su actividad se deber proceder a su sustitución.

En el primer convertidor las condiciones de reacción no son tan exigentes ya que se tienen altas concentraciones de reactivos y fácilmente se logran conversiones cercanas al equilibrio. Por esto, no se considera necesario el uso del CRS 31 en este primer convertidor.

En cambio, para el segundo convertidor se recomienda fuertemente el empleo del CRS 31 ya que, además de ser un catalizador más activo que la  $\gamma$ -alúmina, su uso permitiría el uso de temperaturas de operación más bajas con la consiguiente mejora en la eficiencia de conversión. En la Tabla XVIII se presentan las condiciones de operación empleando  $\gamma$ -alúmina en el primer convertidor y el CRS 31 en el segundo.



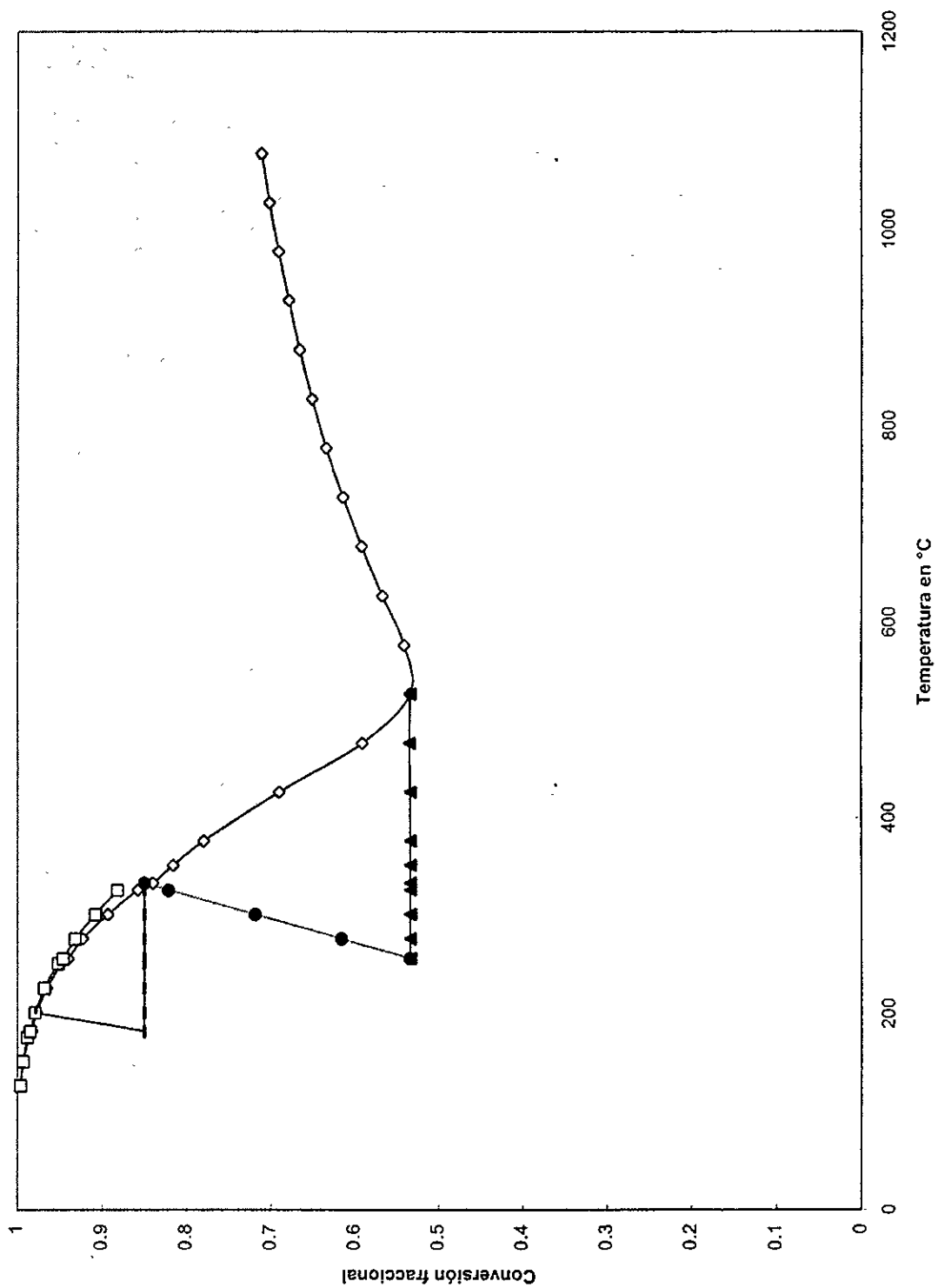
**Tabla XVIII. Condiciones de operación óptimas empleando CRS 31.**

Compuesto	Composición Carga	Salida Caldera	Convertidor		Convertidor	
			Primero	Segundo	Entrada	Salida
			Entrada	Salida	Entrada	Salida
H <sub>2</sub> S	83.8	7.02	7.52	2.35	2.95	0.36
SO <sub>2</sub>	0.0	3.51	3.76	1.18	1.47	0.18
S <sub>x</sub>	0.0	6.55	0.14	1.41	0.02	0.48
CO <sub>2</sub>	7.7	4.17	4.47	4.52	4.58	4.63
Hidrocarburos	4.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N <sub>2</sub>	0.0	57.82	61.79	62.63	63.34	64.17
H <sub>2</sub> O	3.7	20.92	22.32	27.91	27.66	30.48
Temperatura °C	41	385	257	334	183	205
Conversión	0.0	53.0	53.0	85.0	85.0	97.8
Temp. de rocío						205

En la figura 27 se presenta la gráfica que muestra las rectas de operación para las condiciones óptimas de proceso. El uso del CRS 31 en el segundo convertidor permitiría reducir en alrededor del 18% las emisiones de SO<sub>2</sub> a la atmósfera.

En cuanto a la ventaja de mayor actividad del CRS 31 contra la  $\gamma$ -alúmina los experimentos en laboratorio demostraron que, con el empleo del CRS 31 se logra un 50% más de actividad con la misma cantidad de catalizador. Esto significa que si un reactor diseñado para  $\gamma$ -alúmina se empacara con CRS 31 se tendría un colchón de por lo menos un 40% de lecho catalítico para eventualidades de condensación o altos flujos de operación.

Fig. 27 Líneas de operación a condiciones óptimas



- ◇ Con eliminación del S°
- Con eliminación del S°
- ▲ Condensador 1
- Convertidor 1
- Condensador 2
- - - Convertidor 2

### 3. Adición de un tercer reactor.

Por supuesto, la adición de un tercer reactor con CRS 31 permitiría operar a temperaturas mucho más bajas y así obtener conversiones cercanas al 99% de eficiencia lo cual reduciría en más del 60% las emisiones de SO<sub>2</sub> y obtener valores cercanos al 0.02 kg de SO<sub>2</sub>/kg de azufre.

En la Tabla XVIII se presentan las condiciones para este último esquema con tres convertidores y en la gráfica de la figura 28 la representación de las líneas de operación.

**Tabla XVIII. Condiciones óptimas con tres convertidores.**

Compuesto	Primer Convertidor		Segundo Convertidor		Tercer Convertidor	
	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida
H <sub>2</sub> S	7.52	2.35	2.95	0.36	0.36	0.16
SO <sub>2</sub>	3.76	1.18	1.47	0.18	0.18	0.08
S <sub>x</sub>	0.14	1.41	0.02	0.48	0.01	0.05
CO <sub>2</sub>	4.7	4.52	4.58	4.63	4.63	4.64
Hidrocarburos	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N <sub>2</sub>	61.79	62.63	63.34	64.17	64.17	64.21
H O	22.32	27.91	27.66	30.82	30.82	30.87
Temperatura °C	257	334	183	205	164	167
Conversión	53.0	85.0	85.0	97.8	97.8	99.0
Temp. de rocío				205		167

Fig. 28. Líneas de operación con la carga actual y tres convertidores

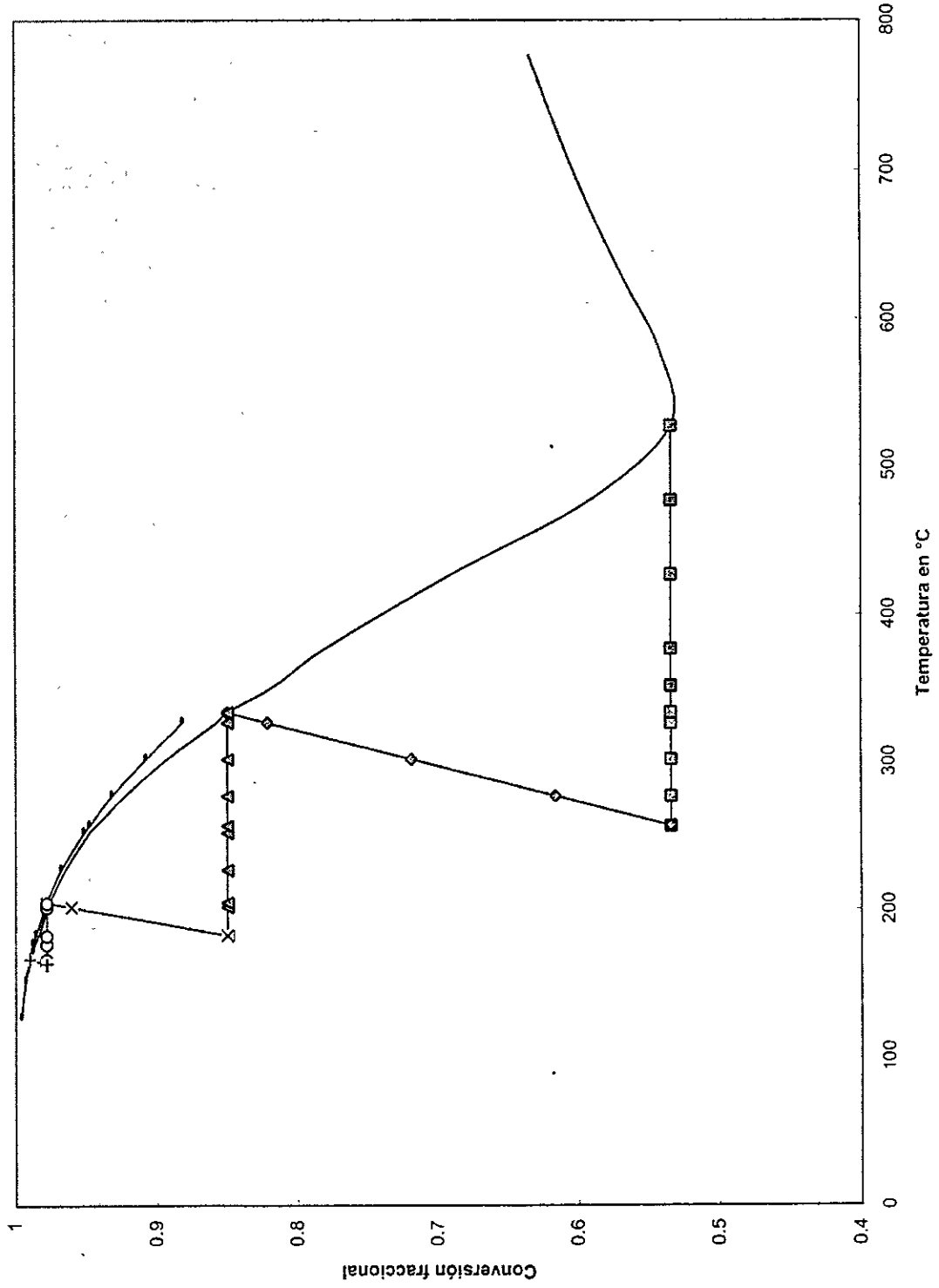
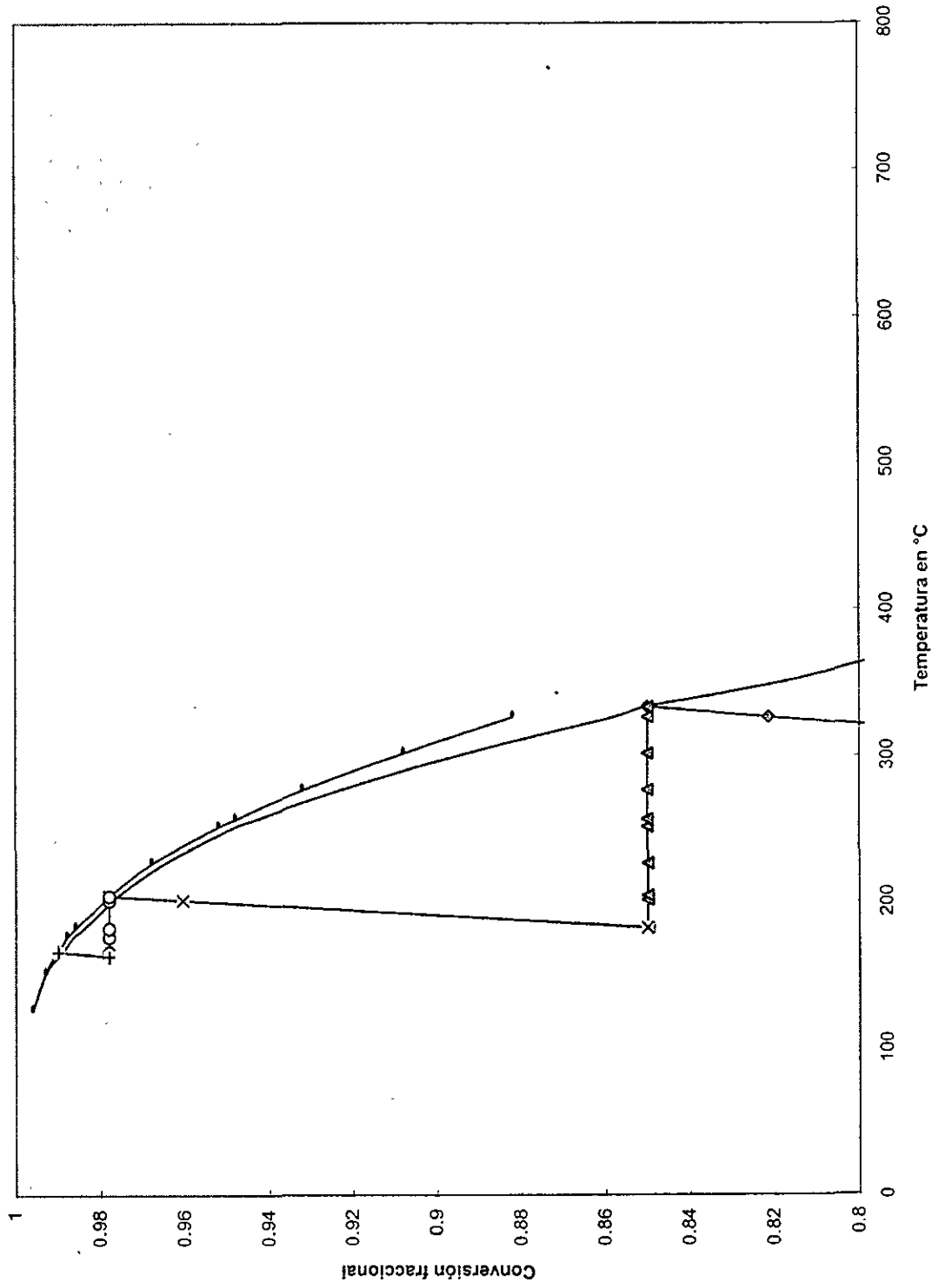


Fig. 28. Líneas de operación con la carga actual y tres convertidores



### III.5. CONCLUSIONES.

Las pruebas experimentales comparativas entre el CRS 31 y la  $\gamma$ -alúmina mostraron una mayor actividad del primero, tanto hacia la reacción Claus, como en su insensibilidad hacia la condensación de azufre.

El diagnóstico del proceso de ambas plantas recuperadoras de azufre de la Refinería de Tula, muestra lechos catalíticos parcialmente desactivados. Estos lechos pueden someterse a un tratamiento de activación como el mencionado en este trabajo. En caso de lograrse la recuperación de la actividad, se presentan las condiciones a las cuales se deberá operar para llegar a una eficiencia de conversión del 97.3%, con una emisión de bióxido de azufre de 56 kg/Ton de azufre producido.

Para poder disminuir la emisión de  $\text{SO}_2$ , se propone el empleo del catalizador a base de óxido de Titanio (CRS 31) en el segundo convertidor llegando a conversiones de 98% con una emisión de 40 kg/Ton.

Una mejora substancial se lograría con un tercer convertidor con CRS 31 llegando a valores del 99% y una emisión de 20 kg/Ton, similar a la norma nacional para plantas productoras de ácido sulfúrico de 17 kg de  $\text{SO}_2$  /Ton de ácido producido.

Por último, en virtud de que el CRS 31 presenta una mayor actividad en la reacción Claus que la mostrada por la  $\gamma$ -alúmina, su empleo permitiría un aumento en la capacidad instalada de planta (menores W/F), en un 20%.

## BIBLIOGRAFIA CITADA.

1. Paskall, H.G. Basis of Claus Process. Sulphur Recovery Seminar. Sept. 15, (1986).
2. Paskall, H.G. Reaction furnace Chemistry. Sulphur Recovery Seminar. Sept. 15, (1986).
3. Bennett H.A. and Meisen A. "Hydrogen Sulphide-Air equilibria under Claus Furnace Conditions". Can. J. Chem. Eng. 51.720-732. (1973).
4. Meisen A. and Bennett H.A. "Hydrogen Sulphide-Air equilibria under Claus Furnace Conditions". Canadian Sulphur Symposium.(1974).
5. Sames, J.A. and Paskall, H.G. "Field measurement of hydrogen Production in an Oxygen Enriched Claus Furnace". Sulphur Recovery, Western Research, Calgary, Can. (1990).
6. Sames, J.A. and Dale P.R. "Evaluation of Reaction Furnace Variables in Modified Claus Plants". Sulphur Recovery, Western Research, Can. (1987).
7. Sames, J.A. and Paskall, H.G. "Simulation of Reaction Furnace Kinetics for Split-Flow Sulphur Plants". Sulphur Recovery, Western Research, Can. (1985).
8. Fischer H. "Burner/Fire Box Design Improves Sulphur Recovery". HP. Oct. 125-130.(1974).
9. Wen T.C., Chen D.H. "Claus Simulations with Kinetics". Energy process. Can. 25-32. July-Aug. (1987).
10. Dowling N.I., Hyne J.B."Kinetic of the Reaction betwen Hydrogen and Sulphur under High Temperature Claus Furnace Conditions". Ind. Eng. Chem. Res.29.2327-2332.(1990).

11. Monnery W.D., Suercek W.Y. "Modelling the Modified Claus Process Reaction Furnace and the Implications on Plant Design Recovery". Can J.Chem.Eng.71.Oct.(1993).
12. Burns R.A. Lippert. "Choose Catalyst Objectively". HP.Nov.(1974).
13. Peri J.B. A model for the Surface of  $\gamma$ -Alumina". The J.Ph.Chem.69.1.Jan.(1965).
14. Dalla Lana I.G. Liu C.L. "The Development of a Kinetic Model for Rational Design of Catalytic Reaction in the Modified Claus Process". Proc. 6th. Euro./4th. Int. Symp. Chem. Reaction Eng. DECHEMA (1976) pp.V 196-205.
15. Karge H.G.,Dalla Lana I.G. "Infrared Studies of SO<sub>2</sub> Adsorption on a Claus Catalyst by Selective Poisoning of Sites". J.Phys.Chem. 88.1538-1543.(1984).
16. Goodboy, K.P. "Catalyst Increases COS conversion", O.G.J. Feb.18 (1985)
17. Gamson, B.W., Elkins, R.H. "Sulphur from Hydrogen Sulphide" Chem. Eng. Progress. Vol 49.4. (1953).
18. Dalla Lana, I.G., McGregor, D.I. "A Kinetic Study of the Catalytic Reaction of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>. To Elemental Sulphur". 2nd. Int. Sym. Chem. Reaction Eng. B2-9, (1972)
19. George, Z.J. Catal. 35. (1974).
20. Razzaghi M., Dalla Lana, I.G. "Calculation of Effectiveness Factor for Multiple Claus Reactions With Single Step Rate Controlling. The Can. J. Of Chem. Eng. Vol 62, Jun. (1984).
21. Maglio A., Solubert, P.F. "New Catalyst Test Accurately Reflect Process Conditions. OGJ. Sept. 12. 1988.



22. Burns, P.A., Loppert, R.B., Kerr, HP.53. (1974).
23. Hernandez, M. "Documento Tecnico Plantas de Azufre, PEMEX ". Pag. 27. (1984).
24. Baglio, J.A Sosa, T.J. et al. "Lanthanum Oxide Based Catalyst for the Claus Process". Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21. 408-415 (1982).
25. Dupont, T. "Catalyst Enhanced Claus Operations". HP. Nov. (1982).
26. Nougayrede J., Philippe A. "Commercial Runs Show TiO<sub>2</sub> Claus Catalyst Retains Activity". OGJ. Aug. (1987).
27. West J.R. "Thermodynamics Properties of Sulphur". Rnd. Eng. Chem. April. (1950).
28. Dalla Lana, O.G., Cho, B.K. "A Graphical Approach for Modified Claus Calculations". CNPGA. Research Report Processing. Nov. 29. (1974).
29. Dalla Lana, I.G. , Troony T. "On a Discrepancy Between Predicted and Observed Equilibrium Conversion for H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> Reaction". Alberta Sulphur Research Ltd. Sym Calgary, Alberta . oct.27 (1977).
30. Dalla Lana, I.G. , Troony T. "Equilibrium Performance for Claus Processing Plants". Energy Processing/Can. March-April.(1979)
31. Paskall H.G. "Capability of the modified Claus Process". A final report to the Department of Energy and natural Resources of the Province of Alberta. Ch. IV.(1979).
- 32 Chao J. "Properties of elemental sulphur". HP.Nov.(1980).
33. Lord Kelvin. Proceedings of the Royal Society of Edinburg. Vol. 7 (1870).
- 34 Fanelli R. JACS. Vol. 72. pp. 4016. (1950).

100 T=715

Ok

LIST 10-150

```
10 CLS:PRINT "CONVERSIONES PLANTA DE AZUFRE"
15 INPUT "PRESION EN ATM =" ;P
20 PRINT "SUNINISTRE LA COMPOSICION DE LA CARGA EN %MOL"
30 INPUT "% MOL DE H2S=" ;HS
40 INPUT "% MOL DE SO2=" ;SO
50 INPUT "% MOL DE H2O=" ;HO
60 PRINT "SUMINISTRE VALORES SUPUESTOS DE CONVERSION X,Y,Z"
70 INPUT " X=" ;X
80 INPUT " Y=" ;Y
90 INPUT " Z=" ;Z
95 DIM X1(40),Y1(40),Z1(40)
100 T=715
110 IF T<801 THEN T=T-5 :GOTO 130
120 T=T-50
125 IF T<441 THEN END
130 X1(0)=X:Y1(0)=Y:Z1(0)=Z
135 DX=0:DY=0:DZ=0
140 K1=EXP(-5812.84/T+7.324):K2=EXP(-33786.7/T+37.635):K3=EXP(-50773.8/T+58.109)
```

ANEXO I

Ok

1LIST 2RUN 3LOAD" 4SAVE" 5CONT 6,"LPT1 7TRON 8TROFF9KEY 0SCREEN

Ok

LIST 150-330

```
160 FOR I=1 TO 39
170 IF T>800 THEN GOTO 190
175 IF T>699 THEN GOTO 180
177 DX=DX*.01:DY=DY*.01:DZ=DZ*.01:GOTO 190
180 DX=DX*.1:DY=DY*.1:DZ=DZ*.1
190 X1(I)=X1(I-1)+DX:Y1(I)=Y1(I-1)+DY:Z1(I)=Z1(I-1)+DZ
200 X=X1(I):Y=Y1(I):Z=Z1(I)
210 A=HO+2*X:B=3*X/2-3*Y-4*Z:C=HS-2*X:D=SO-X:J=100+X*.5-2*Y-3*Z
220 G=K1*J^.5*C^2*D:H=A^2*B^(3/2)*P^.5:F=G-H
230 F1=G*(1/(4*J))-1/D-4/C)-H*(9/(4*B)+4/A):F2=9*H/(2*B)-G/J:F3=6*H/B-3*G/(2*J)
240 K=K2*Y*J^2:L=B^3*P^2:R=K-L
250 R1=K/J-9*L/(2*B):R2=K*(1/Y-2/J)+6*L/B:R3=9*L/B-K*6/J
260 M=Z*J^3*K3:N=B^4*P^3:S=M-N
270 S1=3*M/(2*J)-N*6/B:S2=8*N/B-6*M/J:S3=M*(1/Z-9/J)+12*N/B
280 Q=F1*(R2*S3-R3*S2)-F2*(R1*S3-R3*S1)+F3*(R1*S2-R2*S1)
290 DX=(-F*(R2*S3-R3*S2)-F2*(-R*S3+S*R3)+F3*(-R*S2+S*R2))/Q
300 DY=(F1*(S*R3-R*S3)+F*(R1*S3-R3*S1)+F3*(R*S1-S*R1))/Q
310 DZ=(F1*(R*S2-S*R2)-F2*(R*S1-S*R1)-F*(R1*S2-R2*S1))/Q
320 W=F+R+S:IF ABS(W)<.01 THEN GOTO 540
330 NEXT I
```

Ok

1LIST 2RUN 3LOAD" 4SAVE" 5CONT 6,"LPT1 7TRON 8TROFF9KEY 0SCREEN

330 NEXT I

```
340 PRINT "NO CONVERGUE,FUNCION CERO=" ;W
350 INPUT "OTRA ITER?=1" ;OI
360 IF OI=1 THEN GOTO 130
370 PRINT "RESULTADO SIN CONVERGUENCIA"
540 EF=3*X/(HS+SO)
550 PRINT "TEMPERATURA=" ;T;"EFICIENCIA=" ;EF
560 INPUT "CONTINUA PRES 1" ;CO
570 IF CO=1 THEN GOTO 110
```

```
580 PRINT "                               FIN ":END
Ok
LIST 330-
330 NEXT I
340 PRINT "NO CONVERGUE,FUNCION CERO=";W
350 INPUT "OTRA ITER?=1";OI
360 IF OI=1 THEN GOTO 130
370 PRINT "RESULTADO SIN CONVERGUENCIA"
540 EF=3*X/(HS+SO)
550 PRINT "TEMPERATURA=";T;"EFICIENCIA=";EF
560 INPUT "CONTINUA PRES 1";CO
570 IF CO=1 THEN GOTO 110
580 PRINT "                               FIN ":END
Ok
```

```
1LIST  2RUN  3LOAD"  4SAVE"  5CONT 6,"LPT1 7TRON 8TROFF9KEY  0SCREEN
AZUFRE1
```

AZ

## APENDICE II

### Correlaciones de Sames y Paskall.

1. Fracción de carbón que entra al horno y que forma CO

$$R(\text{CO}) = 0.002 \times A^{0.0345} \times e^{(4.53 \times A)}$$

2. Fracción de H<sub>2</sub>S que entra al horno y que forma H<sub>2</sub> y S

$$R(\text{H}_2) = 0.056 \times (+/- 0.024)$$

3. Fracción de carbon que entra al horno y que forma COS

$$R(\text{COS}) = 0.01 \times \tan(100 \times A) \quad \text{para } 0 \leq A \leq 0.86$$

$$= 0.143 \quad \text{para } A > 0.86$$

4. Fracción de hidrocarburos que entran al horno y que forman CS<sub>2</sub>

$$R(\text{CS}_2) = 2.6 \times A^{0.971} \times e^{(-0.965 \times A)}$$

5. Fracción de H<sub>2</sub>S que entra al horno y que forma S

$$R(\text{S}) = 1.58 \times A^{1.099} \times e^{(-0.73 \times A)}$$

donde A = fracción mol de H<sub>2</sub>S en el gas ácido en base seca.