



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

U. N. A. M.

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN**
CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

**ACTUALIZACION Y MEJORA DE UN PROGRAMA
PARA SIMULAR EL PROCESO DE
RECUPERACION DE AZUFRE**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
VICTOR MARTINEZ ORTIZ

ASESOR

M. C. ESTEBAN BURGOS VAZQUEZ

ASESOR

M. C. LUIS CEDEÑO CAERO

278272

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO
MARZO DE 2000



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Actualización y mejora de un programa para simular
el proceso de recuperación de azufre".

que presenta el pasante: Víctor Martínez Ortiz
con número de cuenta: 9041946-1 para obtener el TÍTULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 19 de febrero de 2000

PRESIDENTE Dr. Adolfo Obaya Valdivia

VOCAL IQ. Rafael Sampere Morales

SECRETARIO MC. Luis Cedeño Caero

PRIMER SUPLENTE IQ. Miriam Rivas Salgado

SEGUNDO SUPLENTE Q. Ofelia Vega Vázquez



Agradezco a mis padres, Modesto y Josefina, su invaluable apoyo sin el cual nada de esto hubiera sido posible. A ellos va dedicado este trabajo...

Victor Martínez Ortiz

Dedicatoria:

Amis compañeros
de FES-c

[Handwritten signature]

Mira, Sancho: si tomas por medio a la virtud, y te precias de hacer hechos virtuosos, no hay para qué tener envidia a lo que tienen príncipes y señores; porque la sangre se hereda y la virtud se aquista, y la virtud vale por si sola lo que la sangre no vale.*

*Miguel de Cervantes Saavedra en el capítulo
XLII de la segunda parte del Ingenioso
Hidalgo don Quijote de la Mancha.*

* Aquistar: Adquirir.

Agradecimientos.

Quiero dedicar unas líneas para agradecer a todas las personas que de una o de otra manera hicieron posible que este trabajo fuera una realidad:

- A mis padres, por haberme impulsado durante todos estos años, por ayudarme a hacer realidad este proyecto.
- Al M.C. Esteban Rodríguez Rodríguez, por haberme permitido formar parte de su equipo de trabajo durante más de dos años, nunca olvidaré que fue usted quien me dio mi primera oportunidad. Gracias.
- Al M.C. Esteban Burgos Vázquez, por el entusiasmo puesto en el desarrollo del presente trabajo, por las horas dedicadas a la corrección del texto de esta tesis y por sus atinados comentarios vertidos durante la programación de *WinClaus*. Nuevamente gracias.
- Al M.C. Luis Cedeño Caero, por el tiempo dedicado a la revisión y corrección del texto de esta tesis.
- Al Instituto Mexicano del Petróleo, por haberme dado un espacio para desarrollarme, por financiar este trabajo y por ser para mí una segunda escuela.
- A mi *alma mater*, la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme formado desde el bachillerato y por hacer de mí lo que soy.
- A los profesores Adolfo Obaya Valdivia, Miriam Rivas Salgado, Rafael Sampere Morales y Ofelia Vega Vázquez quienes amablemente revisaron mi trabajo.
- Al profesor José Antonio Hernández Muñoz por enseñarme a programar y al profesor Ricardo Paramont Hernández-García por introducirme en el mundo de las computadoras y la ingeniería química.

Pero sobre todo agradezco a la vida el haberme dado la oportunidad de culminar este trabajo.

**Indice.**

Sección	Página
Indice	i
Resumen	v
Nomenclatura	vii
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	xi
Introducción	xiii
Capítulo 1. Antecedentes.	
1.1 El Proceso Claus de recuperación de azufre.	1
1.2 Química del proceso Claus.	2
1.3 Descripción del proceso.	6
1.3.1 Proceso en flujo directo.	6
1.3.2 Proceso en flujo dividido.	8
1.3.3 Métodos adicionales de recalentamiento.	8
1.3.4 Procesos para tratar gases ácidos con concentración baja de H ₂ S.	10
1.3.5 Procesamiento de gas ácido con amoníaco.	10
1.3.5.1 Eliminación de amoníaco por proceso en flujo dividido.	11
1.3.5.2 Quemadores de alta intensidad para eliminar NH ₃ .	12
1.3.6 Control del proceso.	13
1.4 Modificaciones al proceso Claus.	13
1.4.1 Procesos Claus basados en oxígeno	13
1.4.1.1 El proceso COPE.	15
1.4.1.2 El proceso <i>Lurgi OxyClaus</i> .	16
1.4.1.3 El proceso <i>BOC Gases SURE</i> .	17
1.5 Procesos de tratamiento de gases de cola.	18
1.5.1 Procesos abajo del punto de rocío.	19
1.5.1.1 El proceso <i>Sulfreen</i> .	19
1.5.1.2 El proceso <i>AMOCO CBA (Cold bed adsorption)</i> .	21
1.5.1.3 El proceso <i>MCRC</i> .	24
1.5.2 Procesos de oxidación directa de H ₂ S a azufre elemental.	26
1.5.2.1 El proceso <i>SuperClaus</i> .	26
1.5.2.2 El proceso <i>Selectox</i> .	29
1.5.3 Procesos de reducción de SO ₂ y recuperación de H ₂ S.	30
1.5.3.1 El proceso <i>Shell Claus Off-Gas (SCOT)</i> .	31
1.6 Simuladores comerciales del proceso Claus.	33
1.7 Simuladores del proceso Claus dentro del IMP.	34
1.7.1 El simulador <i>EQQUSS</i> .	34



Sección	Página
1.7.2	36
1.8	38
	Capítulo 2. Simulación del proceso de recuperación de azufre
2.1	39
2.2	40
	Resolución con el método modular.
	Unidades que componen al proceso de recuperación de azufre.
2.2.1	40
2.2.1.1	40
2.2.1.2	41
2.2.1.3	42
2.2.1.4	43
2.2.1.5	45
2.2.1.6	47
2.2.1.7	48
2.2.1.8	48
2.2.2	49
2.2.3	51
2.3	54
	Herramienta de análisis: módulos de análisis y control.
2.3.1	54
2.3.2	54
	Módulos de análisis
	Módulos de control.
	Capítulo 3. Descripción del programa
3.1	55
3.2	57
	Lo nuevo en ésta versión.
	Estructura interna del programa.
3.2.1	57
3.2.2	58
3.2.3	58
	Rutinas encargadas de la interfaz de usuario.
	Rutinas encargadas de efectuar la simulación.
	Manejo de errores.
	Capítulo 4. Simulación y discusión de resultados.
4.1	61
	Modificaciones hechas en las unidades de proceso.
4.2	62
	Caso 1.
4.2.1	62
4.2.2	63
4.3.	64
	Simulación del horno de reacción con y sin las limitaciones cinéticas.
4.3.1.	65
4.3.2	66
4.3.3	67
4.3.4	69
	Simulación del horno de reacción.
	Simulación de la caldera.
	Simulación de los convertidores catalíticos.
	Efecto de las limitaciones cinéticas en la cantidad de aire suministrada.
4.4	71
	Caso 2.



Sección		Página
4.4.1	Información disponible.	71
4.4.2	Resultados.	73
4.5	Caso 3.	74
4.5.1	Datos de entrada.	74
4.5.2	Resultados.	75
4.6	Caso 4.	77
4.6.1	Datos de entrada.	77
4.6.2	Resultados	78
4.7	Comparación entre <i>WinClaus</i> y un simulador comercial.	80
	Conclusiones y recomendaciones.	
	Conclusiones.	83
	Recomendaciones.	84
	Bibliografía.	85
	Apéndice A. Cálculo del equilibrio químico	
A.1	Cálculo del equilibrio químico.	A-1
A.2	Estimación de valores iniciales.	A-6
A.3	Cálculo del equilibrio químico con reacciones limitadas cinéticamente.	A-7
	Apéndice B. Una vista rápida de <i>WinClaus</i>.	
B.1	Simular una planta Claus con <i>WinClaus</i>.	B-1





Resumen.

El presente trabajo tuvo como fin el continuar con el desarrollo iniciado hace varios años, de un programa para simular el proceso de recuperación de azufre. Se obtuvo así, una versión mejorada del programa, no sólo en el aspecto visual, sino también, lo más importante, en su estructura interna, mejorando de manera sustancial tanto su modularidad como sus procedimientos de cálculo.

La aportación más importante de este trabajo, es el ahondamiento que se hizo en la representación de los fenómenos que ocurren en las unidades de proceso tales como el horno de reacción, la caldera y los convertidores catalíticos mediante la inclusión en el cálculo del equilibrio químico de la influencia de reacciones lentas -llamadas en el texto reacciones *limitadas cinéticamente*- con lo que se busca representar de manera más fiel la operación real de la planta de recuperación de azufre.

La inclusión de reacciones limitadas cinéticamente en el cálculo del equilibrio químico también tiene influencia en el cálculo de la cantidad óptima de aire que se debe suministrar, lo que es de suma importancia en la operación de las plantas recuperadoras de azufre.

Con las modificaciones al programa propuestas en el presente trabajo se simularon cuatro plantas de recuperación de azufre y se hizo una comparación con un simulador de procesos comercial. El programa predice de manera aceptable la información tomada como base en el estudio. La comparación con el simulador comercial es también buena.

Adicionalmente, se ha detallado una técnica mediante la cual es posible incluir dentro de la minimización de la energía libre de Gibbs, la influencia de reacciones lentas, esto gracias a la adición de un conjunto extra de restricciones en el proceso de optimización que lleva al cálculo de las composiciones en el equilibrio.





Nomenclatura.

Letras latinas.

a	Constante de la tabla 2.2.4.
A	Fracción mol de H ₂ S en gas ácido (base seca).
A	Término definido en la ecuación A.2.3.
A ₁	Factor preexponencial en ecuación 2.2.3.
A ₂	Factor preexponencial en ecuación 2.2.4.
a _{ki}	Elemento de la matriz atómica.
b	Constante de la tabla 2.2.4.
B	Término definido en la ecuación A.2.4.
b _k	Elemento del vector de abundancias.
c	Constante de la tabla 2.2.4.
c _{ki}	Elemento de la matriz extendida.
d	Constante de la tabla 2.2.4.
E ₁	Energía de activación en ecuación 2.2.3.
E ₂	Energía de activación en ecuación 2.2.4.
f _a	Fracción arrastrada.
f _v	Fracción de la alimentación en fase vapor.
g	Energía libre de Gibbs molar de la mezcla.
G	Energía libre de Gibbs total de la mezcla.
G	Flujo de gas seco en figura 2.2.2.
H	Entalpía.
k ₁	Constante de la ecuación 2.2.5.
k ₂	Constante de la ecuación 2.2.6.
L	Lagrangiano de la función.
L	Longitud del reactor.
M	Número de especies químicas en el sistema.
N	Número de elementos químicos en el sistema.
N'	Número elementos químicos mas restricciones adicionales.
n _i	Moles de la especie i.
P	Presión en unidades absolutas.
p	Presión parcial.
p°	Presión de vapor.
Q	Calor.
R	Relación establecida en tabla 2.2.3
r	Término definido en la ecuación A.1.9.
T	Temperatura en unidades absolutas.
t	Temperatura en unidades no absolutas.
t	Tiempo de residencia en ecuaciones 2.2.5 y 2.2.6.
V _a	Velocidad lineal aparente.
X	Conversión.



x	Fracción mol.
X	Porcentaje en volumen.
y	Fracción hueca disponible en el lecho catalítico.
y	Fracción mol.
Y	Fracción remanente.
Y	Humedad absoluta en 2.2.9.
Z	Profundidad adimensional de lecho catalítico.
z	Profundidad del lecho catalítico.

Letras griegas.

λ	Calor latente de vaporización.
δ	Delta de Kronecker.
α	Índice cinético en la ecuación 2.2.7.
α	Índice térmico en la ecuación 2.2.2.
λ	Multiplicador lagrangiano.
μ_i	Potencial químico de la especie i
σ	Término definido en la ecuación A.1.9.
β	Término definido en las ecuaciones A.1.27 y A.1.28.
α	Término definido en las ecuaciones A.1.34 y A.1.35.
θ	Término definido en las ecuaciones A.1.36 y A.1.37.

Subíndices.

e	Entrada.
i	Contador.
j	Contador.
k	Contador.
l	Contador.
l	Líquido.
s	Saturación.
v	Vapor.





Lista de tablas.

Tabla	Página
1.2.1 Reacciones laterales en el proceso Claus.	4
1.2.2 Mas reacciones laterales en el proceso Claus.	5
1.2.3 Reacciones laterales en el proceso Claus que involucran a COS y CS ₂ .	5
1.3.1 Criterios para la selección de configuración del proceso <i>Claus</i> .	6
2.2.1 Ajuste a los nomogramas de Fischer para COS y CS ₂ .	46
2.2.2 Ajuste a los nomogramas de Fischer para H ₂ y CO.	46
2.2.3 Las correlaciones <i>Western Research</i> .	47
2.2.4 Ecuación de presión de vapor de Miesen y Bennet	52
4.2.1 Información de diseño para el caso 1.	63
4.2.2 Información sobre la corriente de gas ácido alimentado a la planta del caso 1.	63
4.2.3 Comparación entre información de diseño y resultados de la simulación para el caso 1.	63
4.2.4 Comparación entre diseño y simulación para la recuperación de azufre y gas de cola en el caso 1.	63
4.2.5 Composición calculada del gas de cola para el caso 1.	64
4.3.1 Comparación en la producción de especies limitadas cinéticamente en el horno de reacción.	66
4.3.2 Conversión de COS y CS ₂ en el primer convertidor catalítico.	68
4.4.1. Información de la corriente de aire de gas ácido alimentado a la planta del caso 2.	72
4.4.2 Fracciones de división de las corrientes de aire de gas ácido.	72
4.4.3 Análisis del gas ácido alimentado a la planta.	72
4.4.4 Condiciones de operación del caso 2.	73
4.4.5 Comparación de temperaturas entre diseño y simulación para el caso 2.	73
4.4.6 Comparación entre diseño y simulación para recuperación de azufre y gas de cola en el caso 2.	73
4.4.7 Composición calculada de los gases de cola del caso 2.	73
4.5.1 Condiciones de operación del caso 3.	75
4.5.2 Corrientes alimentadas a la planta del caso 3.	75
4.5.3 Comparación de temperaturas en diseño y simulación para el caso 3.	76
4.5.4 Comparación entre diseño y simulación para la recuperación de azufre y gas de cola en el caso 3.	76



	Tabla	Página
4.5.5	Comparación entre la composición del gas de cola en diseño y en simulación para el caso 3.	76
4.6.1	Corrientes de gas ácido y aire alimentadas a la planta del caso 4.	78
4.6.2	Información de operación para el caso 4.	78
4.6.3	Temperaturas de operación calculadas para el caso 4.	79
4.6.4	Comparación entre diseño y simulación para la recuperación de azufre y el gas de cola en el caso 4.	79
4.6.5	Comparación entre la composición del gas de cola en diseño y en simulación para el caso 4.	79
4.7.1	Resultados de la simulación.	80
4.7.2	Comparación de temperaturas de salida de los convertidores catalíticos.	80
4.7.3	Composición calculada de los gases de cola.	81
4.7.4	Cargas térmicas calculadas en la simulación.	81





Lista de figuras.

Figura	Página
1.1.1 El proceso <i>Claus</i>	1
1.1.2 El proceso <i>Claus modificado</i>	2
1.2.1 Variación en la conversión de H_2S a azufre elemental con la temperatura para H_2S puro a 1 atm.	3
1.3.1 Diagrama de flujo típico del Proceso Claus con dos etapas catalíticas con procesamiento en flujo directo	7
1.3.2 Métodos alternativos de recalentamiento	9
1.3.3 Horno de reacción con flujo dividido diseñado para tratar gas ácido con NH_3	11
1.3.4 El quemador <i>Duiker</i> de alta intensidad para eliminar NH_3	12
1.4.1 Efecto del enriquecimiento de aire en la temperatura del horno e incremento porcentual en la capacidad de la planta Claus	15
1.4.2 El proceso <i>COPE</i> para recuperación de azufre	16
1.4.3 Quemador y horno de reacción <i>Lurgi OxyClaus</i>	16
1.4.4 El proceso <i>BOS gases SURE</i> de doble combustión.	18
1.5.1 El proceso <i>Sulfreen</i> con dos (o tres) reactores.	20
1.5.2 El proceso <i>CBA</i> durante la regeneración	22
1.5.3 El proceso <i>CBA</i> durante el enfriamiento	23
1.5.4 El proceso <i>MCRC</i> con tres convertidores incluyendo la unidad Claus	25
1.5.5 Los procesos <i>SuperClaus 99</i> y <i>SuperClaus 99.5</i>	28
1.5.6 Diagrama esquemático del proceso <i>BSR/Selectox</i>	30
1.5.7 Diagrama de proceso <i>SCOT</i>	31
1.6.1 Instantáneas del simulador <i>TSweet®</i> durante su ejecución (BR&E 1996)	33
1.7.1 Instantáneas de una versión del simulador <i>EQQUSS</i> durante su ejecución	35
1.7.2 Instantáneas del <i>simulador Claus</i> durante su ejecución	36
1.7.3 Modificación en la temperatura límite de la región térmica.	38
2.1.1 Representación de un módulo.	39
2.2.1 Arreglo típico del horno de reacción y caldera para una planta Claus.	41
2.2.2 Balance de materia en el condensador.	53
3.2.1 Estructura de la interfaz de usuario.	57
3.2.2 Estructura interna del programa	58
3.2.3 Ejemplo aplicación del manejo de errores.	59
4.2.1 Diagrama de flujo del caso 1	62



Figura	Página
4.3.1 Producción de COS en el horno de reacción.	65
4.3.2 Producción de H ₂ en el horno de reacción.	66
4.3.3 Eficiencia en la producción de azufre elemental en el horno de reacción.	67
4.3.4 Efecto de la temperatura de operación y del tiempo de residencia en la conversión de COS.	68
4.3.5 Efecto de la temperatura de operación y del tiempo de residencia en la conversión de CS ₂ .	69
4.3.6 Demanda de aire en la planta Claus.	69
4.3.7 Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación aire/gas ácido y la recuperación de azufre.	70
4.3.8 Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación aire/gas ácido y la relación H ₂ S/SO ₂ en los gases de cola.	71
4.3.9 Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación H ₂ S/SO ₂ en los gases de cola y la recuperación de azufre.	71
4.4.1 Diagrama de flujo del caso 2.	72
4.5.1 Diagrama de flujo del caso 3.	74
4.6.1 Diagrama de flujo del caso 4.	77
B.1 Aspecto del editor de configuraciones de <i>WinClaus</i>	B-1
B.2 Aspecto del editor de corrientes de <i>WinClaus</i> .	B-2
B.3 Aspecto del editor de unidades <i>WinClaus</i> .	B-2
B.4 Aspecto de la hoja de balance de vapor de <i>WinClaus</i> .	B-3
B.5 Aspecto del cuadro de controles con los mensajes generados durante la ejecución.	B-3
B.6 Reporte de corrientes generado por <i>WinClaus</i> .	B-4
B.7 Reporte de módulos de <i>WinClaus</i> .	B-5
B.8 Reporte global de <i>WinClaus</i> .	B-5





Introducción.

El proceso de recuperación de azufre, conocido comúnmente como proceso Claus, es el mas ampliamente usado a escala comercial con el fin de recuperar azufre a partir de gas ácido, compuesto principalmente de H_2S , CO_2 , NH_3 e hidrocarburos ligeros. La importancia del proceso Claus radica en el control de emisiones de azufre a la atmósfera, de ahí el interés por modelarlo de manera adecuada.

En el Instituto Mexicano del Petróleo hace ya varios años se desarrolló un programa con el fin de modelar el proceso Claus. Dicho programa ha tenido una serie de modificaciones con el fin de adecuarse a las necesidades del momento.

El objetivo básico de este trabajo es continuar con el desarrollo del programa que simula al proceso de recuperación de azufre, mejorando sus procedimientos de cálculo, en especial lo concerniente al hecho de que muchas de las reacciones que ocurren en el proceso no alcanzan el equilibrio termodinámico. Debido a la popularización del ambiente de trabajo *Windows*, también es necesario actualizar la interfaz de usuario y hacer del programa una aplicación de *Windows* de 32 bits.

Los simuladores del proceso Claus, recurren a una minimización de la energía libre de Gibbs con el fin de calcular las composiciones en el equilibrio de las corrientes gaseosas, además de la recuperación de azufre^[18]. La conversión en el equilibrio representa la máxima conversión alcanzada bajo ciertas condiciones de temperatura y presión independientemente del tiempo de reacción^[15]. En la realidad el proceso Claus no opera en el equilibrio termodinámico, lo que tiene como consecuencia una diferencia entre los valores calculados y los registrados en operación. Esta diferencia crea una cierta incertidumbre en la predicción del azufre recuperado y en la composición de los gases de cola^[18].

La diferencia mas importante entre los valores calculados con el equilibrio químico y los valores reportados en planta ocurre en el horno de reacción y los convertidores catalíticos para COS , CS_2 , CO y H_2 , debido a que las reacciones mediante las cuales se consumen o producen estas especies presentan limitaciones de tipo cinético. La cantidad producida o consumida de estas especies tiene efecto tanto en la recuperación de azufre como en los requerimientos de aire en la planta. En la caldera existe también diferencia entre los valores calculados y los reportados en planta para las especies H_2S y H_2 debido a que durante el proceso de enfriamiento



el H_2 reacciona con el azufre elemental en fase vapor para dar nuevamente H_2S , con lo que disminuye la producción de azufre elemental.

Con el fin de modelar la existencia de reacciones limitadas cinéticamente, se recurre a una minimización *modificada* de la energía libre de Gibbs, caracterizada por el hecho de adicionar un conjunto extra de restricciones además del balance de masa durante el proceso de optimización.

En el horno de reacción, la conversión de las reacciones limitadas cinéticamente se calcula por medio de dos procedimientos: el ajuste a los nomogramas de Fischer^[3] y las correlaciones *Western Research*^[11], donde estas últimas predicen valores más próximos a la operación. En los convertidores catalíticos, la conversión de las reacciones con limitaciones se calcula mediante ecuaciones cinéticas, empleadas para modelar la hidrólisis de COS y CS_2 producidos en el horno de reacción, reacciones que sólo tienen conversión significativa en el primer convertidor catalítico.

En la caldera con el fin de modelar el hecho de que ciertas reacciones sólo ocurren de manera significativa hasta cierta temperatura durante el proceso de enfriamiento, se definen *temperaturas de bloqueo* para varias especies químicas.

La nueva versión del programa que simula al proceso de recuperación de azufre necesita escribirse en un lenguaje que permita un diseño visual de éste. El lenguaje de programación llamado *Delphi*, presenta las características idóneas para aplicarse en el proyecto.





Felix qui potuit rerum cognoscere causas.
(Feliz es aquel que ha podido conocer la razón de las cosas)
Virgilio

Capítulo 1. Antecedentes.

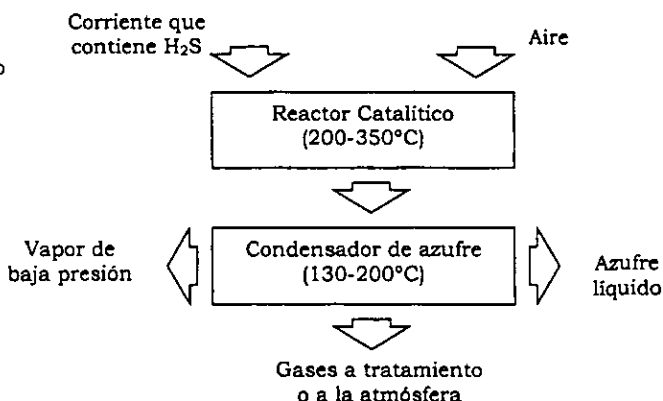
1.1. El Proceso Claus de recuperación de azufre.

El azufre está presente en el gas natural en forma de ácido sulfhídrico (H_2S) y en los combustibles fósiles en forma de compuestos sulfurados que son convertidos a H_2S durante su procesamiento. El H_2S junto con el dióxido de carbono (CO_2) presente en los gases naturales o de refinería, son removidos por medio del *endulzado de gases*. La corriente gaseosa resultante de este proceso contiene principalmente H_2S y CO_2 , además de amoníaco (NH_3) e hidrocarburos ligeros, dependiendo estos últimos de la procedencia de la corriente que se alimentan en el endulzado de gases.

El objetivo del proceso de recuperación de azufre, es procesar la corriente gaseosa que contiene H_2S y CO_2 -llamada comúnmente *gas ácido*- y disponer del H_2S de una manera segura, convirtiéndolo en azufre elemental, un material de fácil manejo que tiene valor comercial.

Al proceso de recuperación de azufre se le conoce comúnmente como *proceso Claus* en honor de su inventor, Carl Friedrich Claus, químico inglés quien registró su patente en el año de 1883. Originalmente el proceso Claus fue desarrollado con la finalidad de recuperar azufre durante la producción de carbonato de sodio por el método de Leblanc. La figura 1.1.1 muestra un esquema del proceso Claus original, consistente en una etapa catalítica seguida de la condensación del azufre producido^[13].

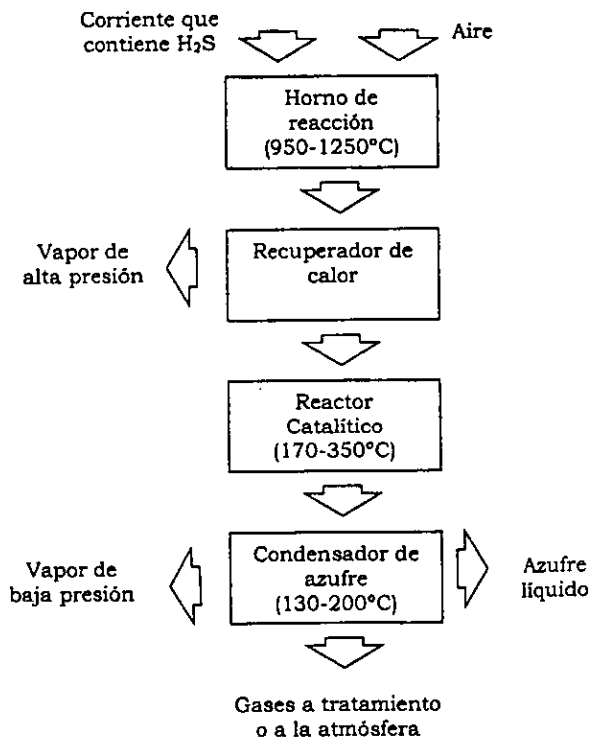
Figura 1.1.1 El proceso Claus





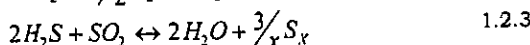
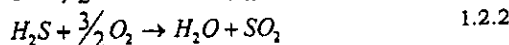
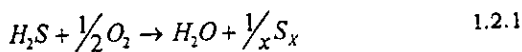
El proceso Claus ha sufrido varias modificaciones, siendo la más importante la hecha por *I. G. Farbenindustrie A. G.* en 1936, donde se adicionó una etapa térmica antes de la etapa catalítica. Las plantas existentes en la actualidad conservan el mismo principio que el *proceso Claus modificado* diferenciándose solo en el diseño y arreglo de las unidades de proceso [8]. En la figura 1.1.2 se muestra un esquema del proceso Claus modificado [13].

Figura 1.1.2 El proceso Claus modificado



1.2 Química del proceso Claus.

Las reacciones básicas, pero no las únicas, que ocurren en el proceso Claus se representan en las ecuaciones 1.2.1 a 1.2.3. La reacción 1.2.1 y la 1.2.2 ocurren principalmente en la etapa térmica -horno de reacción- y la reacción 1.2.3 principalmente en la etapa catalítica -convertidores catalíticos.

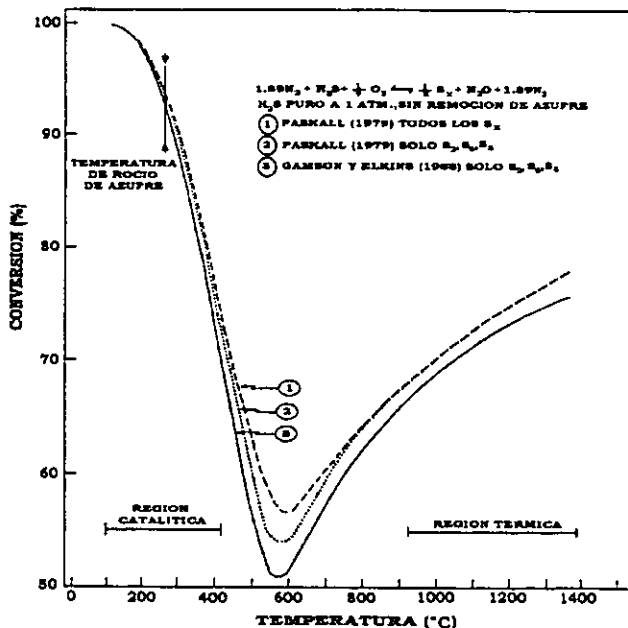




La disociación del azufre en la fase vapor complica el equilibrio químico existente. Se ha encontrado que el azufre en fase vapor puede contener a las especies S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 y S_8 mas cantidades insignificantes pero detectables de S_9 y S_{10} [1].

La termodinámica de las reacciones principales ha sido estudiada ampliamente. El primer trabajo del que se tiene noticia es el de Gamson y Elkins de 1953, quienes como parte de su estudio, desarrollaron una curva que muestra la variación en la conversión teórica de H_2S puro a azufre elemental con la temperatura a una atmósfera de presión. La figura 1.2.1 muestra los resultados de Gamson y Elkins, los cuales están dados para un número limitado de especies de azufre - S_2 , S_6 , S_8 - y los resultados de Paskall que contemplan a mas especies de azufre - S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 -[8].

Figura 1.2.1
Variación en la conversión de H_2S a azufre elemental con la temperatura para H_2S puro a 1 atm.



La curva conversión temperatura pasa a través de un mínimo que se localiza generalmente entre 520 y 620°C para una presión entre 0.5 y 1.0 atm. La región de baja temperatura o *región catalítica*, se caracteriza por la necesidad de tener presente un catalizador para que la reacción ocurra y por sus conversiones que se aproximan al 100% conforme la temperatura disminuye. Si la temperatura disminuye mas allá de la temperatura de



rocío de la mezcla, el azufre se deposita sobre el catalizador. A temperaturas superiores a la región del punto del mínimo y particularmente arriba de 1020°C, la reacción ocurre rápidamente en la flama y alcanza una conversión máxima que depende de las características del sistema involucrado, a esta zona de alta temperatura se le conoce como *región térmica*. El mínimo en la curva *conversión temperatura* es debido al cambio en la especie de azufre predominante a la temperatura del sistema^[4].

En la etapa térmica, debido a las altas temperaturas y a la presencia de CO₂ e hidrocarburos ligeros, pueden producirse por reacciones laterales sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS₂). Estos compuestos son sumamente estables y pueden pasar casi sin ningún cambio a través de los convertidores catalíticos. La presencia de COS y CS₂ es importante en el diseño y la operación de las plantas de recuperación de azufre, ya que significan una pérdida apreciable en azufre. Se ha mostrado que entre el 17 y el 50% de las emisiones de azufre a la atmósfera es debida a la presencia de COS y CS₂ que no se convirtieron durante el proceso^[8]. Además de las reacciones principales, muchas más reacciones laterales pueden ocurrir en la etapa térmica y en la etapa catalítica, algunas de estas se listan en las tablas 1.2.1, 1.2.1 y 1.2.3^{[1][18]}.

Tabla 1.2.1
Reacciones laterales en el proceso Claus

Algunas reacciones que ocurren en el horno de reacción

- 1) $H_2S + O_2 \leftrightarrow HO_2 + HS$
- 2) $H_2S \leftrightarrow HS + H$
- 3) $H + H_2S \leftrightarrow HS + H_2$
- 4) $HS + O_2 \leftrightarrow SO + OH$
- 5) $OH + H_2S \leftrightarrow H_2O + HS$
- 6) $OH + HO_2 \leftrightarrow H_2O + O_2$
- 7) $SO + O_2 \leftrightarrow SO_2 + O$
- 8) $O + H_2S \leftrightarrow OH + SH$
- 9) $SO + SO \leftrightarrow S_2O_2$
- 10) $HS + HS \leftrightarrow H_2 + S_2$
- 11) $HS + HO \leftrightarrow H_2O + S$
- 12) $S + O \leftrightarrow SO$
- 13) $S + S \leftrightarrow S_2$
- 14) $SO_2 + O \leftrightarrow SO_3$
- 15) $SO + O_2 \leftrightarrow SO_3$
- 16) $SO_3 + H_2 \leftrightarrow SO_2 + H_2O$

Pósibles reacciones laterales que ocurren en el horno y los convertidores

- 17) Hidrocarburos \rightarrow CO₂, CO, H₂O, H₂
- 18) $CO_2 + H_2S \leftrightarrow COS + H_2O$
- 19) $CH_4 + SO_2 \leftrightarrow COS + H_2O + H_2$
- 20) $2CO_2 + 2SO_2 \leftrightarrow 2COS + 3O_2$
- 21) $CO + S \leftrightarrow COS$
- 22) $CH_4 + 2S_2 \leftrightarrow CS_2 + 2H_2S$
- 23) $2CO + S_2 \leftrightarrow CS_2 + CO_2$
- 24) $2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2$
- 25) $4NH_3 + 3O_2 \leftrightarrow 2N_2 + 6H_2O$
- 26) $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$
- 27) $2CO_2 + N_2 + H_2 \leftrightarrow 2HCN + 2O_2$
- 28) $2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2$
- 29) $2HCN \leftrightarrow C_2N_2 + H_2$



Tabla 1.2.2
Mas reacciones laterales en el proceso Claus

Reacciones principales que ocurren en el horno de reacción.

- 1) $3\text{H}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{S}$
- 2) $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3/2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3) $3\text{H}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 3/2\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}_1$
- 5) $\text{S}_1 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
- 6) $2\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_2$
- 7) $\text{S}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2$
- 8) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{C} + 3\text{H}_2$
- 11) $\text{C}_7\text{H}_8 \rightarrow 7\text{C} + 4\text{H}_2$

Reacciones que involucran a CO y H₂

Formación:

- 12) $\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 13) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 14) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
- 15) $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- 16) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{S}_2$
- 17) $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{SO}_2$
- 18) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow 1/2\text{S}_2 + \text{H}_2$

Consumo:

- 19) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
- 20) $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + \text{S}_2$
- 21) $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- 22) $\text{H}_2 + 1/2\text{S}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$

Tabla 1.2.3
Reacciones laterales en el proceso Claus que involucran a COS y CS₂.

Reacciones que involucran a COS

Formación de COS

- 1) $2\text{CH}_4 + 3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{COS} + 1/2\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{CO}_2 + 3\text{S}_1 \rightarrow 2\text{COS} + \text{SO}_2$
- 3) $\text{CS}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{COS}$
- 4) $2\text{S}_1 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{CO} + \text{SO}_2$
- 5) $\text{CO} + \text{S}_1 \rightarrow \text{COS}$
- 6) $\text{CH}_4 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 7) $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{S}$

Consumo de COS

- 8) $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$
- 9) $2\text{COS} + \text{SO}_2 \rightarrow 3/2\text{S}_2 + 2\text{CO}_2$
- 10) $\text{COS} + \text{CO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + 2\text{CO}_2$
- 11) $\text{COS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{S}$
- 12) $\text{COS} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2$
- 13) $\text{COS} \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{S}_2$

Reacciones que involucran a CS₂

Formación de CS₂

- 14) $\text{C} + 2\text{S}_1 \rightarrow \text{CS}_2$
- 15) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$
- 16) $\text{CH}_4 + 4\text{S}_1 \rightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
- 17) $\text{CH}_4 + 2\text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
- 18) $\text{CO}_2 + 3\text{S}_1 \rightarrow \text{CS}_2 + \text{SO}_2$
- 19) $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{S}_2 \rightarrow 2\text{CS}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$
- 20) $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{S}_2 \rightarrow 3\text{CS}_2 + 4\text{H}_2\text{S}$

Consumo de CS₂

- 21) $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
- 22) $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{CH}_4$
- 23) $\text{CS}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 3/2\text{S}_2$
- 24) $\text{CS}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{S}_2$



1.3 Descripción del proceso.

Existen dos configuraciones básicas para operar el proceso Claus, el *procesamiento en flujo directo* y el *procesamiento en flujo dividido* -*straight through* y *split flow* respectivamente. Optar por una u otra configuración depende básicamente de la cantidad de H₂S contenida en el gas ácido, aunque también influyen la velocidad de flujo, la estabilidad en la composición y la economía ^[13]. La tabla 1.3.1 muestra los criterios básicos empleados para seleccionar la configuración del proceso Claus tomando como base la concentración de H₂S en base seca en el gas ácido^[12].

Tabla 1.3.1
Criterios para la selección de configuración del proceso Claus.

H ₂ S en gas ácido (%mol)	Configuración
50-100	Flujo directo.
40-53	Flujo directo con calentamiento de la alimentación y/o el aire.
25-40	Flujo dividido.
12-25	Flujo dividido con calentamiento de la alimentación y/o el aire.
7-12	Flujo dividido con calentamiento de la alimentación y/o el aire mas gas combustible.
menor que 7	La planta Claus no es práctica
50-100 (con amoniaco)	Flujo directo con quemador de amoniaco

1.3.1 Proceso en flujo directo.

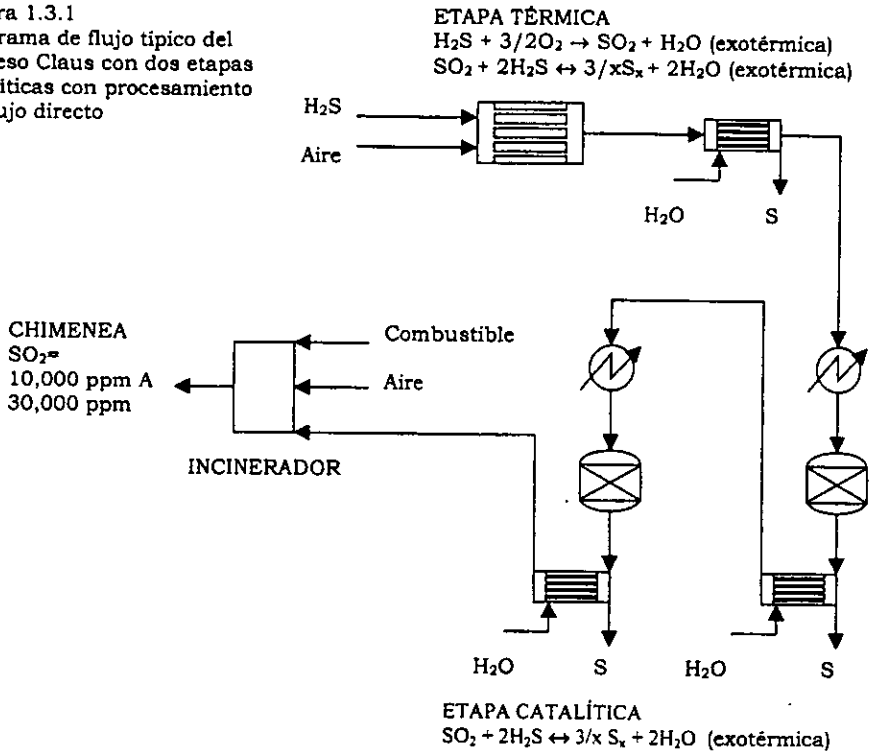
En el proceso en flujo directo -mostrado en la figura 1.3.1- la corriente de gas ácido junto con la cantidad de aire necesaria para oxidar una tercera parte del H₂S, se alimenta directamente al horno de reacción en donde se lleva a cabo la etapa térmica del proceso. En el horno la temperatura prevaleciente fluctúa típicamente entre los 980 y los 1370°C. En esta etapa se convierte entre el 60 y el 70% del H₂S a azufre elemental. El azufre se enfría en una caldera donde se genera vapor típicamente de alta presión. Posteriormente la mezcla se enfría en un primer condensador donde se condensa el azufre y se genera vapor de baja presión.

Los gases que salen del primer condensador son recalentados hasta una temperatura entre 230 y 280°C por intercambio con un medio de calentamiento o bien mediante algún otro procedimiento, antes de alimentarse al primer convertidor catalítico donde se produce una cantidad extra de azufre por la reacción entre el H₂S y el SO₂. Es



importante que la temperatura de la mezcla que sale del convertidor catalítico esté por encima de la temperatura de rocío del azufre con el fin de evitar que éste se deposite sobre el catalizador y lo desactive. Los gases que salen del convertidor catalítico son nuevamente enfriados y el azufre condensado. Estas dos etapas -reacción y condensación- se pueden repetir una o dos veces más. Conforme se va avanzando a través de la secuencia reacción-condensación, la temperatura de rocío del azufre disminuye con lo que también lo hace la temperatura de operación.

Figura 1.3.1
Diagrama de flujo típico del
Proceso Claus con dos etapas
catalíticas con procesamiento
en flujo directo



Típicamente las temperaturas de entrada al segundo y tercer convertidores fluctúan entre 200-220°C y 188-210°C respectivamente. La corriente gaseosa efluente del último condensador o *gases de cola*, contiene cantidades apreciables de compuestos de azufre y pequeñas cantidades de azufre en forma de vapor o líquido arrastrado. Los gases de cola se incineran antes de enviarse a la atmósfera. Adicionalmente los gases de cola se pueden someter a un proceso adicional con el fin de recuperar la mayor cantidad de azufre posible antes de enviarse a la atmósfera. Este tópico se discutirá mas adelante.



El procesamiento en flujo directo se emplea en el tratamiento de corrientes con alta concentración de H_2S -típicamente arriba de 50% mol. Dependiendo de la concentración de H_2S en el gas ácido, dos convertidores catalíticos permitirán convertir entre el 90 y el 95% del azufre alimentado. Al agregar un tercer convertidor catalítico la conversión puede llegar hasta el 96 o 97%. Normalmente no se agrega un cuarto convertidor catalítico, básicamente por razones económicas, ya que el cuarto convertidor sólo incrementa la conversión en alrededor de 1%.^[7].

1.3.2 Proceso en flujo dividido.

El proceso en flujo dividido se emplea con corrientes de gas ácido que contienen H_2S en concentración baja y donde se requiere que la temperatura de la flama en el horno sea superior a los $925^{\circ}C$, con lo que se asegura una combustión estable, que no se puede alcanzar alimentando la totalidad de la corriente al horno. En esta configuración una tercera parte o más de la corriente de gas ácido se alimenta al horno con la cantidad de aire necesaria para quemar una tercera parte del H_2S total a SO_2 . Debido a esto, la producción de azufre elemental en la etapa térmica se reduce. Si dos terceras parte del gas ácido se desvían -la cantidad límite- en la etapa térmica muy poco o nada de azufre se produce. Los gases calientes procedentes del horno son enfriados en una caldera y combinados con el gas ácido desviado al inicio antes de entrar a la primera etapa catalítica. A excepción de la desviación que se hace del gas ácido en torno a la etapa catalítica, el proceso es idéntico al de flujo directo que se mostró en la figura 1.3.1

La operación en flujo dividido está limitada por:

1. La cantidad de gas ácido desviada debe permitir que la temperatura en el horno sea superior a los $925^{\circ}C$.
2. La máxima cantidad de gas ácido que se puede desviar es la equivalente a dos terceras partes del total alimentado, con el fin de que la tercera parte de H_2S restante se convierta íntegramente a SO_2 .

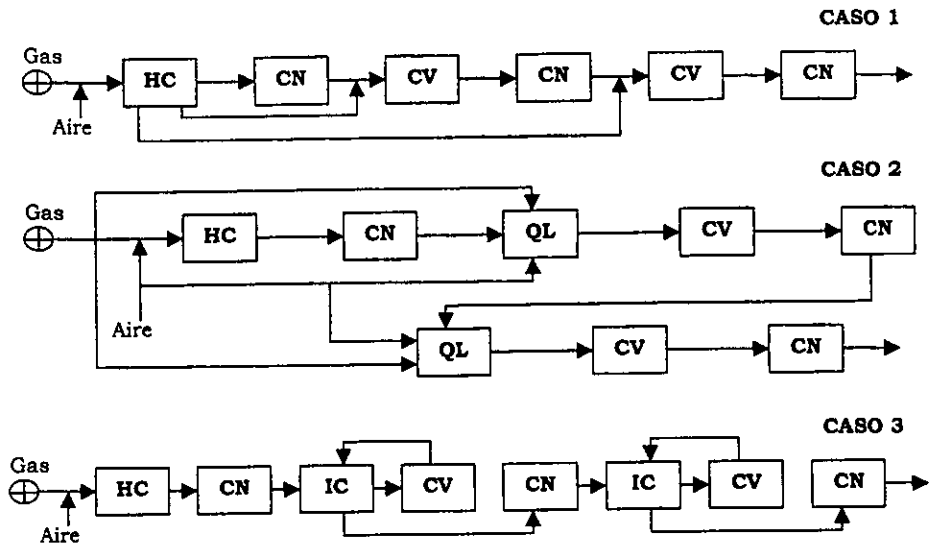
1.3.3 Métodos adicionales de recalentamiento.

Otra consideración importante en el diseño de plantas de recuperación de azufre es el procedimiento mediante el cual la mezcla gaseosa se recalienta antes de alimentarse a los convertidores catalíticos. Esto es necesario, ya que la temperatura en la salida de los condensadores está por debajo de la temperatura de operación óptima de los convertidores catalíticos. La figura 1.3.2 muestra tres métodos adicionales de recalentamiento^[17].



Figura 1.3.2 Métodos adicionales de recalentamiento

HC: Horno y caldera
CN: Condensador
CV: Convertidor
IC: Intercambiador de calor
QL: Quemador en línea



El caso 1 muestra un método donde el gas frío que sale de los condensadores es calentado hasta la temperatura de operación mezclándolo directamente con una corriente de gas caliente. Con este fin, una porción de gas caliente se extrae de uno de los pasos de la caldera. En el método del caso 2, el recalentamiento se hace por medio de quemadores en línea que oxidan una parte del gas ácido que se desvía de la corriente de alimentación. El gas caliente es entonces mezclado con la corriente de proceso con lo que se eleva su temperatura. En el caso 3 se utiliza el calor producido por la reacción exotérmica de los convertidores catalíticos para recalentar la corriente que sale de los condensadores mediante el uso de un intercambiador de calor gas-gas.

Los tres métodos de recalentamiento dan como resultado recuperaciones globales de azufre ligeramente diferentes, cada método muestra ciertas ventajas dependiendo de circunstancias particulares. Por ejemplo el caso 2 requiere de tres quemadores de gas ácido adicionales que controlar y que mantener. Para obtener una alta eficiencia y flexibilidad, el esquema del caso 2 puede ser equipado con controles relacionadores de flujo en cada quemador, con el fin de asegurar el suministro de cantidad correcta de aire en todo momento. Esta instrumentación, mas los costos adicionales de



tubería, quemadores y sus controles usualmente hacen más costoso al caso 2 que al caso 1.

La experiencia en plantas de recuperación de azufre indica que se requieren mantenimientos reiterados y costosos en áreas con altas temperaturas. En este aspecto, el caso 1 ofrece ventajas económicas sobre el caso 2 ya que no requiere quemadores en línea. Aunque el uso de quemadores en línea teóricamente influye en tener rendimientos globales ligeramente mayores en la recuperación de azufre, en la práctica es más ventajoso emplear una corriente caliente tomada de un paso de la caldera para el recalentamiento que operar dos o tres quemadores adicionales.

El caso 3 es el que requiere la mayor inversión de capital. Los intercambiadores gas-gas entre los condensadores y los convertidores tienen velocidades de transferencia de calor bajas y requieren de grandes áreas de contacto. Puesto que la cantidad total de calor disponible en el segundo convertidor es menor que la cantidad de calor necesario para el recalentamiento, el segundo condensador debe diseñarse para tener una temperatura de salida mayor con el fin de que la cantidad de calor transferido sea suficiente. A este respecto, el caso 3 muestra una baja flexibilidad para compensar variaciones en la composición y la cantidad del gas ácido. Si se trabaja con bajas cargas debajo de la de diseño o con una disminución apreciable de la concentración de H_2S en el gas ácido, puede ser imposible mantener la temperatura en los convertidores y de alguna forma se requiere de calentamiento auxiliar¹⁷¹.

1.3.4 Procesos para tratar gases ácidos con concentración baja de H_2S .

Para procesar corrientes de gas ácido con bajas concentraciones de H_2S se requieren técnicas especiales. Entre ellas por ejemplo: precalentar el aire de combustión y el gas ácido, generar dióxido de azufre quemando azufre líquido, reciclar la corriente caliente de gas de cola o adicionar hidrocarburos ligeros al gas ácido. Estos procedimientos especiales se requieren para procesar gases ácidos con contenido de H_2S del orden de 20% mol. Adicionalmente se puede enriquecer al aire con oxígeno (O_2). Si la cantidad de H_2S es inferior al 10%, es preferible recuperar el azufre oxidándolo directamente sobre un lecho catalítico, tal como ocurre en el proceso *SuperClaus*.

1.3.5 Procesamiento de gas ácido con amoníaco.

Los gases ácidos provenientes de los separadores de aguas amargas que contienen cantidades apreciables de amoníaco, son procesados utilizando técnicas especiales. El amoníaco debe ser eliminado en el horno de

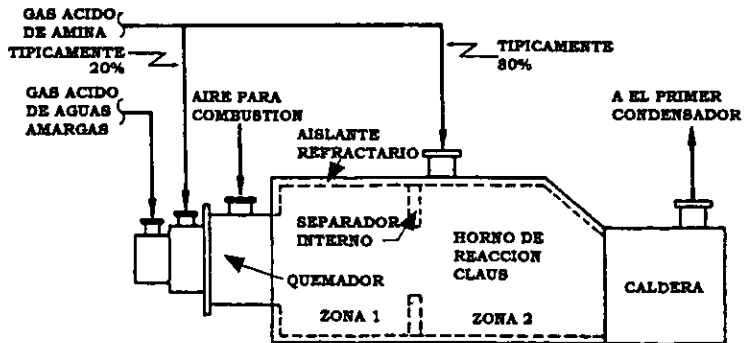


reacción con el fin de prevenir la formación de sales de amonio que pueden provocar taponamiento en el horno, los tubos de la caldera y condensadores, además de las tuberías y recipientes del resto de la planta. El amoniaco que no se combina con otros componentes, entra a los convertidores catalíticos y reacciona con la bauxita del catalizador causando una desactivación gradual^[5]. Se cuenta con dos técnicas para eliminar amoniaco, la primera involucra un proceso en flujo dividido y el segundo requiere un horno con un quemador de *alta intensidad*. Es importante que el amoniaco sea casi completamente eliminado, ya que concentraciones del orden de 500 a 1000 ppmv -partes por millón en volumen- pueden causar problemas de taponamiento^[8].

1.3.5.1 Eliminación de amoniaco por proceso en flujo dividido.

El horno de reacción empleado para la eliminación de amoniaco por procesamiento en flujo dividido se muestra en la figura 1.3.3. En este proceso, el aire de combustión y el gas ácido que contiene NH_3 -llamado comúnmente gas ácido de *aguas amargas*- se mezclan con una cantidad controlada de gas ácido de *amina* -proveniente del endulzado de gases. Como se muestra en la figura 1.3.3, la combustión de la corriente rica en NH_3 ocurre en una zona separada -zona 1 - dentro del horno de reacción. La combustión ocurre a alta temperatura -entre 1260 y 1480°C- con lo que se asegura que la eliminación del NH_3 es total, con una mínima formación de óxidos de nitrógeno y trióxido de azufre (SO_3). El gas ácido de amina remanente se mezcla con los productos de la zona 1 en la zona 2 del horno de reacción para posteriormente ser enfriados en la caldera^[8]. De ahí en adelante el proceso continúa como una planta Claus ordinaria.

Figura 1.3.3
Horno de reacción con flujo dividido diseñado para tratar gas ácido con NH_3 .

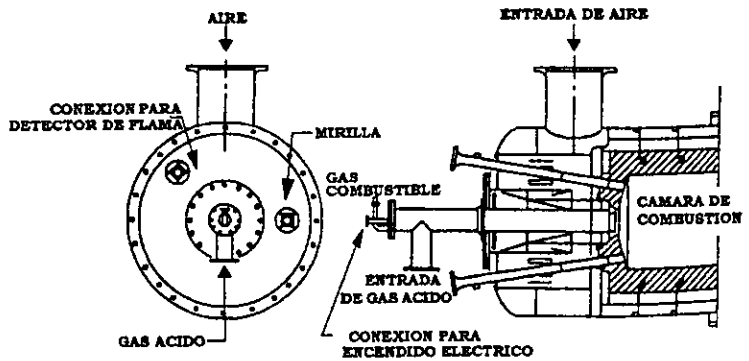




1.3.5.2 Quemadores de alta intensidad para eliminar NH_3 .

La segunda técnica empleada para la eliminación de amoniaco se basa en la alimentación de la mezcla de gas ácido de amina y de aguas amargas con y aire a un quemador especialmente diseñado que se aloja en un horno de reacción convencional. El gas de amina es precalentado a una temperatura entre 82 y 87°C antes de mezclarse, con el fin de alcanzar una temperatura que asegure la destrucción del NH_3 y de los hidrocarburos presentes. El quemador tiene un diseño tal que se asegura un alto grado de mezclado entre el gas ácido y el aire, con lo que se incrementa la eficiencia de la combustión y la temperatura en el horno de reacción. Se ha establecido que en estas condiciones, la velocidad de reacción entre NH_3 y el O_2 es mayor que la velocidad de reacción entre H_2S y el SO_2 . Si esto se combina con un adecuado tiempo de residencia, casi todo el NH_3 es eliminado y la concentración a la salida de la caldera es inferior a 300 ppmv. Los hidrocarburos son también totalmente eliminados usando este método.

Figura 1.3.4
El quemador
Duiker de
alta
intensidad
para
eliminar NH_3



En la figura 1.3.4 se muestra al quemador de alta intensidad *Duiker* de la empresa *Goar Allison Assoc./Coprino*. El módulo del quemador *Duiker* está conectado a la cámara de combustión formando parte de ella, pero separado de la cámara principal. El aire pasa del módulo a la cámara de combustión a través de aspas que hacen girar al aire en forma espiral. El gas ácido entra a través de un tubo central que lo proyecta a la mitad del registro de aire. Ahí se encuentra un deflector cónico que desvía al gas ácido en dirección perpendicular al flujo de aire. La alta turbulencia que prevalece promueve un buen mezclado, produciendo alta temperatura que permiten oxidar al NH_3 bajo condiciones subestequiométricas^[8].



1.3.6 Control del proceso.

La variable de control más importante en la operación del proceso Claus es la relación H_2S/SO_2 en los gases que se alimentan a los convertidores catalíticos. Para obtener la máxima conversión es necesario mantener una proporción estequiométrica, es decir, tener dos moles de H_2S por cada mol de SO_2 . Si la relación H_2S/SO_2 es diferente de 2 la eficiencia en la conversión se reduce de manera importante. La relación óptima H_2S/SO_2 se mantiene controlando el flujo de aire que se alimenta al horno de reacción. La cantidad de aire se calcula sobre la base de la cantidad de gas ácido procesado. Esta forma de controlar es apropiada, sólo en el caso en que la concentración de H_2S en el gas ácido sea constante, ya que no se compensan las variaciones en la concentración de H_2S ni la variación en la concentración de hidrocarburos ligeros o NH_3 . Una forma más eficiente de control, consiste en calcular la cantidad de aire alimentada al horno de reacción tomando como base la relación H_2S/SO_2 en los gases de cola. Para ello es necesario determinar en línea la concentración tanto de H_2S como de SO_2 . Con este fin existen en el mercado diversos analizadores basados en cromatografía de gases y en absorción ultravioleta. Controlando el aire de esta manera, se puede alimentar al proceso la cantidad óptima con una variación de $\pm 0.5\%$ con lo que se obtiene la máxima recuperación de azufre^[8].

1.4 Modificaciones al proceso Claus.

1.4.1 Procesos Claus basados en oxígeno

Analizando la ecuación 1.2.1, observamos que se requieren 50 moles de O_2 para hacer reaccionar 100 moles de H_2S y producir azufre elemental. Si la fuente de oxígeno es el aire, entonces se requieren aproximadamente 250 moles de aire para reaccionar con 100 moles de H_2S , con lo que los gases de cola –en total aproximadamente 300– contendrán cerca de 100 moles de H_2O y 200 moles de nitrógeno (N_2). La cantidad de N_2 en el gas de cola puede reducirse enriqueciéndose el aire con oxígeno. Así, por ejemplo, si se alimentara oxígeno puro, el gas de cola consistiría solo de 100 moles de agua, lo que representa una reducción del volumen a la tercera parte. La disminución en el volumen procesado tiene como consecuencia inmediata la posibilidad de aumentar la capacidad de la planta, cuya principal limitación esta dada por la capacidad de los sopladores y los condensadores^[8].

Los procesos Claus con enriquecimiento de oxígeno se han venido usando desde fines de los 70. Su principal objetivo es procesar gases ácidos con bajo contenido de H_2S –menores a 10% en volumen– aumentando la



temperatura de flama en el horno de reacción. Los procesos con enriquecimiento de oxígeno pueden ser divididos para su estudio según el nivel de enriquecimiento^[8].

- Nivel de enriquecimiento bajo (<28% en volumen de oxígeno).

El límite superior de enriquecimiento que se considera seguro es de 28% en volumen de oxígeno. Se requieren equipos y técnicas especiales para el manejo de oxígeno en alta concentración. El enriquecimiento de nivel bajo se aplica inyectando oxígeno directamente al aire de combustión en el horno de reacción. Esta tecnología no requiere de licencia ni de modificaciones en la planta actual, solo se requiere de un punto donde inyectar el oxígeno. Con esta modificación, la capacidad de la planta se incrementa en cerca del 20 al 25%.

- Nivel de enriquecimiento medio (20 a 45% en volumen de oxígeno).

El oxígeno puro puede ser introducido directamente en el horno de reacción separadamente del aire. Para ello debe de contarse con un horno especialmente diseñado para funcionar con oxígeno -con un puerto separado- o con una entrada independiente. Introduciendo el oxígeno de esta manera se evitan modificaciones al equipo permitiendo concentraciones globales de oxígeno superiores al 28% en volumen.

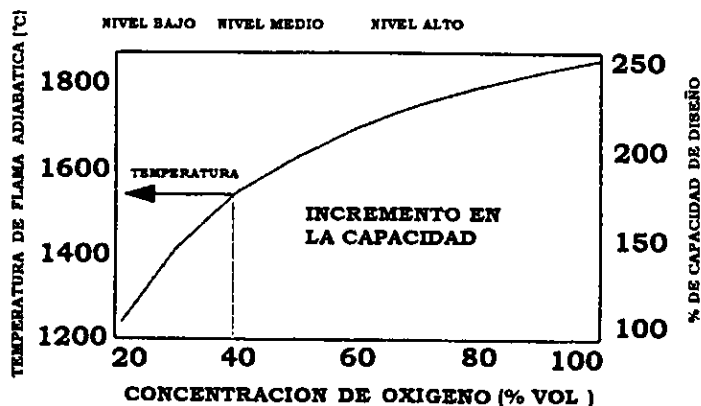
El límite para el enriquecimiento con oxígeno está dado por la máxima temperatura que el aislante refractario del horno puede soportar. Los aislantes empleados hoy en día pueden soportar temperaturas de hasta 1650°C, aunque raramente se sobrepasan los 1560°C. La figura 1.4.1 muestra la temperatura calculada en el horno y el incremento porcentual en la capacidad para una planta Claus a la que se alimenta una mezcla de gas ácido de amina con 92% de H₂S y una cantidad sustancial de gas ácido de aguas amargas. Como se indica en la figura 1.4.1 en una planta Claus típica se puede enriquecer con oxígeno hasta cerca del 45% antes de llegar a la temperatura límite, ese 45% de concentración de oxígeno corresponde a un incremento de 75% en la capacidad original de la planta. La máxima concentración permitida de oxígeno es función de la concentración de H₂S en el gas ácido.



- Nivel de enriquecimiento alto (>45% en volumen de oxígeno).

Para una alta concentración de oxígeno, superior al 45% en volumen, se requiere algún medio de enfriamiento como protección del horno de reacción. Ejemplo de este tipo de procesos es el COPE que se describe a continuación.

Figura 1.4.1 Efecto del enriquecimiento de aire en la temperatura del horno e incremento porcentual en la capacidad de la planta Claus



1.4.1.1 El proceso COPE.

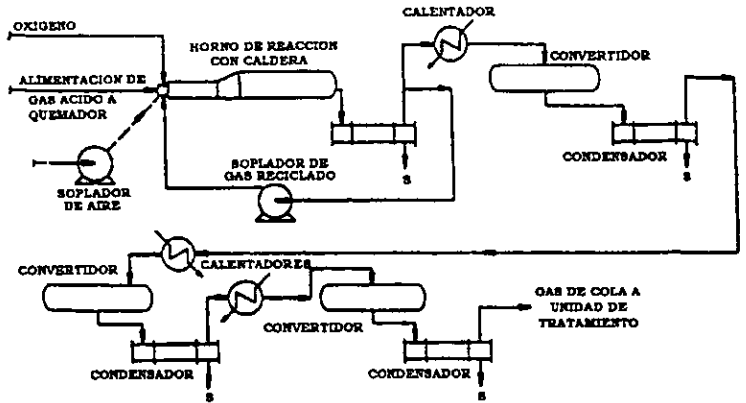
Esta modificación al proceso Claus requiere un horno de reacción y un soplador especiales, que son la clave de la efectividad del proceso. Para gas ácido rico en H_2S mezclado con aire enriquecido con un contenido de 45% volumen de oxígeno, la temperatura máxima en el horno de reacción fluctúa entre 1480 y 1600°C. Con el fin de prevenir que la temperatura exceda el límite, en el proceso COPE se recicla una cantidad del gas frío que sale del primer condensador. En el proceso COPE es posible un enriquecimiento de hasta 100% con oxígeno. Existen quemadores *Duiker* específicamente diseñados para este proceso, capaces de manejar a la corriente de gas ácido, a la de oxígeno y a la corriente reciclada del primer condensador. El proceso COPE se ilustra en la figura 1.4.2.

Mediante el proceso COPE es posible incrementar la capacidad de una planta Claus en 100% o más. El proceso COPE reportó un incremento de 85% en la capacidad en su primera aplicación comercial. Para lograr un mayor incremento es necesario hacer modificaciones en el equipo de la planta. El proceso COPE da rendimientos más modestos en el procesamiento de gases con bajas concentraciones de H_2S . La aplicación del proceso COPE a gases ácidos con muy bajo contenido de H_2S es generalmente considerada no económica, como lo es también para



procesar gases ácidos con alta cantidad de inertes, tales como CO_2 , ya que no permiten disminuir el tamaño de los equipos posteriores al primer condensador

Figura 1.4.2 El proceso COPE por recuperación de azufre

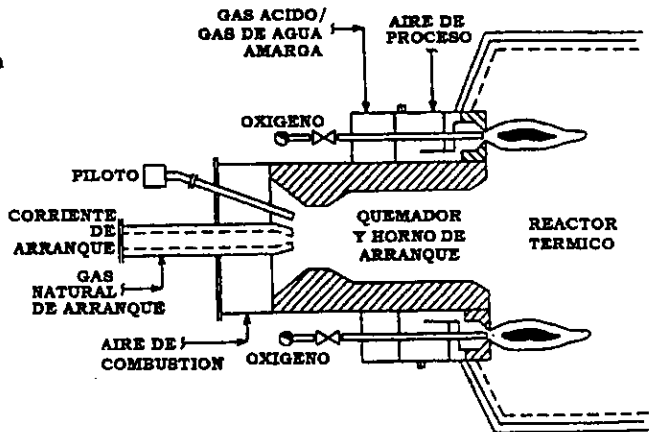


El proceso COPE tiene como ventaja la reducción en el tamaño de los equipos debido a la reducción en el flujo de gas [8].

1.4.1.2 El proceso Lurgi OxyClaus.

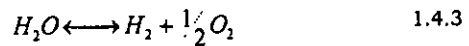
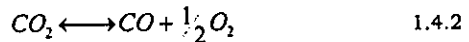
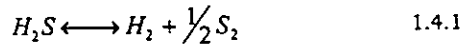
El proceso Lurgi OxyClaus hace uso un quemador especialmente diseñado, en donde la temperatura de operación de aproxima a la temperatura de flama adiabática. El quemador principal OxyClaus se muestra en la figura 1.4.3. Este se compone de un cierto número de quemadores de gas ácido que rodean a un quemador central.

Figura 1.4.3 Quemador y horn de reacción Lurgi OxyClaus





Cada quemador individual consta de tres cámaras concéntricas, la interna para el oxígeno, la intermedia para el gas ácido y la externa para el aire. Esta configuración da como resultado una flama de oxígeno muy caliente con una temperatura cercana a los 2000°C rodeada por una flama mas fría producida por el gas ácido y del aire. En la flama de oxígeno, el H_2S , CO_2 y H_2O se descomponen para formar H_2 , CO y O_2 de acuerdo a las reacciones 1.4.1, 1.4.2 y 1.4.3 que son endotérmicas.



Estas reacciones - fuertemente endotérmicas- moderan la temperatura en el horno. El quemador *OxyClaus* puede ser utilizado con altas concentraciones de oxígeno siempre y cuando la concentración de H_2S en el gas ácido sea baja^[8].

1.4.1.3 El proceso *BOC Gases SURE*.

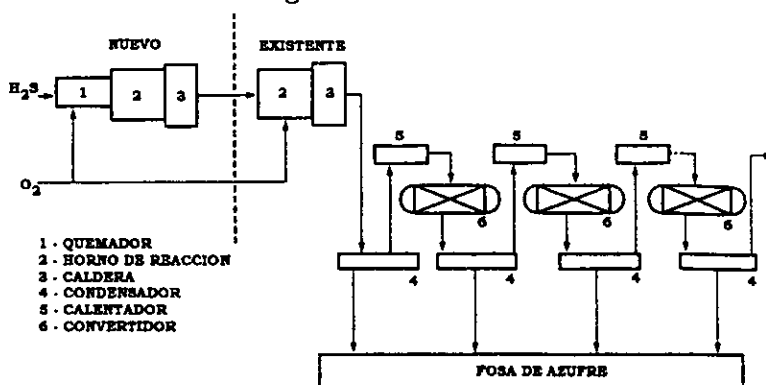
El proceso *SURE* con aire enriquecido, de las empresas *BOC Gases* y *Ralph M. Parsons Co.*, tal como en el proceso *Lurgi OxiClaus*, basan su efectividad en un quemador especialmente diseñado. El quemador es un sistema de mezclado donde el gas ácido y el oxígeno-aire se mezclan antes de oxidarse. Como en el quemador *Lurgi OxiClaus*, la interfaz entre la corriente de oxígeno y el gas ácido forman una envoltura de gas caliente dentro de la flama, las áreas dentro de esta región pueden ser 1000°C mas calientes que la temperatura promedio de la flama. Estas temperaturas altas son favorables, ya que permiten la eliminación de contaminantes como el amoniaco e hidrocarburos ligeros, además, se produce también H_2 y CO mediante las reacciones endotérmicas 1.4.1, 1.4.2 y 1.4.3, con lo que se modera la temperatura de reacción. De esta manera es posible operar con enriquecimientos superiores al 45% en volumen sin dañar el aislante refractario del horno.

Para concentraciones muy altas de oxígeno, la empresa *BOC Gases* ofrece el proceso *SURE* de doble combustión. Con el fin de limitar la temperatura y proteger el aislante refractario, la reacción ocurre en dos etapas con enfriamiento intermedio tal como se muestra en la figura 1.4.4. Los gases ácidos son sujetos al inicio a una oxidación parcial a temperaturas bajas donde no existen problemas con el aislante refractario, pero a una temperatura suficientemente alta que asegure la destrucción completa del amoniaco y de los hidrocarburos. Esta primera etapa de combustión es llevada a cabo sin los requerimientos estequiométricos de oxígeno. Los



gases son enfriados en una caldera antes de entrar a la segunda etapa de combustión donde se alimenta el oxígeno restante.

Figura 1.4.4.
El proceso
BOS gases
SURE de doble
combustión.



En el proceso *SURE* de doble combustión no hay condensadores de azufre entre la primera y la segunda calderas. Además, no hay quemador en el segundo horno de reacción. Por diseño, los gases que salen de la primera caldera y entran al segundo horno de reacción, están arriba de la temperatura de autoignición con lo que todo el oxígeno reaccionará y no se requiere de una cantidad mínima para mantener estable la flama. La caída de presión del sistema es mínima ya que solo se tiene un quemador.

El proceso *SURE* de doble combustión es particularmente atractivo en el caso de actualizaciones. El horno de reacción y la caldera existentes se convierten en una segunda etapa de combustión. La primera etapa de combustión se compone de un quemador, un horno de reacción y una caldera nuevos que se añaden al equipo existente. Se ha reportado que este arreglo puede operar con 100% de oxígeno enriquecido. Con el proceso *SURE* se puede aumentar de una y media a dos veces la capacidad de diseño original de una planta Claus⁽⁸⁾.

1.5 Procesos de tratamiento de gases de cola.

El objetivo de los procesos de tratamiento de gases de cola es incrementar la recuperación de azufre y reducir la cantidad que escapa a la atmósfera. Los procesos de tratamiento de gases de cola pueden ser catalogados en tres tipos: los procesos abajo del punto de rocío, los procesos de oxidación directa y los procesos de reducción de SO_2 . En los procesos abajo del punto de rocío, se asegura una alta conversión en la etapa catalítica, operando a temperaturas inferiores a la temperatura de rocío del azufre. En los procesos de oxidación directa, se opera la planta Claus de tal manera que se produzca un gas de cola que contenga predominantemente



H₂S y una pequeña cantidad de SO₂, el H₂S es directamente oxidado a azufre elemental usando un catalizador altamente selectivo que promueve sólo la reacción irreversible de oxidación –ecuación 1.1.2. Finalmente en los procesos de reducción de SO₂, este y los demás compuestos de azufre son convertidos a H₂S, el cual es posteriormente removido de la corriente gaseosa mediante procedimientos bien establecidos. Una descripción mas detallada de estos procesos se da en la sección siguiente.

1.5.1 Procesos abajo del punto de rocío.

Tal como lo muestra la figura 1.2.1, la conversión a azufre elemental en la región catalítica aumenta al disminuir la temperatura y por debajo de la temperatura de rocío del azufre la conversión se aproxima al 100%. En los convertidores de un proceso Claus convencional, se busca que la temperatura de operación se encuentre por encima de la temperatura de rocío y así evitar que el azufre líquido se deposite en la superficie del catalizador. En los procesos abajo del punto de rocío, se recurre a las mismas reacciones del proceso Claus convencional, con la diferencia de que se opera a temperaturas inferiores a la temperatura de rocío donde la conversión es mucho más alta. El problema de la deposición de azufre se resuelve operando varios reactores de forma cíclica. Estos reactores cuentan con etapas de regeneración en donde el azufre condensado vaporiza. Típicamente los procesos abajo del punto de rocío se añaden a plantas Claus existentes con el fin de incrementar la recuperación de azufre.

1.5.1.1 El proceso *Sulfreen*.

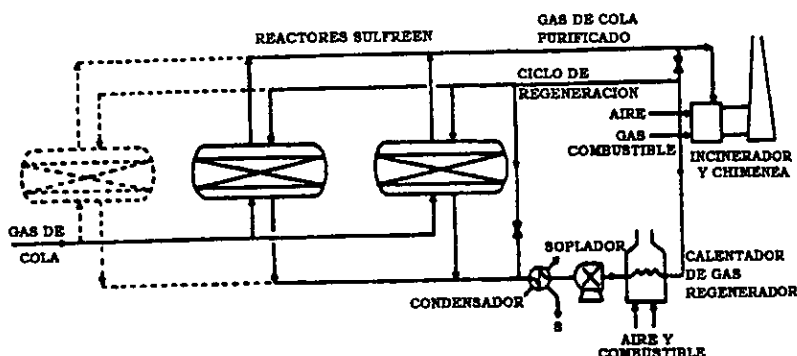
El proceso *Sulfreen* fue desarrollado conjuntamente por *Lurgi Gesellschaft für Wärme und Chemotechnik* y la *Société Nationale des Petroles d'Aquitaine* con el propósito específico de reducir los compuestos de azufre en los gases de cola de la planta Claus. En el proceso se opera a los convertidores catalíticos a temperaturas inferiores a la temperatura de rocío del azufre. Parte del azufre formado en la reacción –ecuación 1.2.3- se deposita sobre el catalizador sólido con lo que la presión parcial del azufre vapor disminuye, lo que favorece la formación de mas azufre. La actividad del catalizador decrece progresivamente debido a la deposición de azufre. El catalizador se regenera periódicamente mediante calentamiento.

El diagrama de flujo típico del proceso *Sulfreen* se muestra en la figura 1.5.1. Una unidad *Sulfreen* consta de un grupo de convertidores, tres en las plantas grandes y dos en las pequeñas, cargados con un catalizador convencional de alúmina. Los gases de cola que se procesan generalmente contienen 1.0% en volumen de H₂S, 0.5% en volumen de SO₂ y algo de



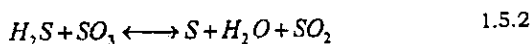
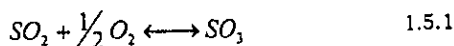
vapor de azufre. La corriente gaseosa pasa a través de dos convertidores que operan en paralelo a una temperatura entre 125 y 150°C donde entre el 70 y el 85% del H_2S y el SO_2 se convierten a azufre elemental. El gas tratado es enviado a un incinerador donde los gases se descargan a la atmósfera.

Figura 1.5.1
El proceso
Sulfreen con
dos (o tres)
reactores.



El tercer convertidor, saturado con azufre, está fuera de operación por regeneración. La regeneración se lleva a cabo usando un sistema cíclico cerrado que comienza con el calentamiento del lecho catalítico con gas de regeneración a una temperatura de 315°C. La temperatura del gas de regeneración se eleva por calentamiento directo. El azufre adsorbido por el catalizador vaporiza en el gas y se recupera como líquido en un condensador donde se genera vapor de baja presión. El gas de regeneración es entonces reciclado. La generación de vapor de azufre tiene su máximo en el catalizador a la temperatura de 260°C y gradualmente declina hasta cero al final del ciclo de calentamiento, cuando el lecho alcanza una temperatura cercana a 300°C. Durante las primeras etapas de regeneración, el agua que se adsorbe en el catalizador junto con el azufre también se desorbe y puede purgarse del ciclo.

Cuando la regeneración está completa, una pequeña porción del gas ácido alimentado a la planta Claus se introduce en el ciclo. El H_2S reduce a los sulfatos que se forman en el catalizador de alúmina. Este sulfato se forma en el catalizador durante la regeneración, cuando el oxígeno presente reacciona con SO_2 para formar trióxido de azufre (SO_3) de acuerdo con la primera ecuación de las dos siguientes.





El SO_3 es adsorbido por la alúmina como sulfato. La técnica de reducción de sulfato que puede representarse por la ecuación 1.5.2, ha probado ser muy efectiva en la preservación del catalizador por largos periodos de tiempo.

El lecho catalítico regenerado es entonces enfriado con una porción de la corriente de gas tratado. Cuando el enfriamiento está completo, el convertidor regenerado es puesto en línea para adsorción y el convertidor en adsorción sale de línea para regeneración. Los varios pasos de este proceso cíclico, son automáticos de acuerdo a un programa que establece la secuencia.

La eficiencia en la recuperación de azufre en el proceso *Sulfreen*, es parcialmente limitada por la presencia de COS y CS_2 en el gas de cola. Estos dos compuestos representan entre el 30 y el 50% de las pérdidas de azufre, ya que ellos no se hidrolizan de manera significativa a la temperatura que la planta opera^[8].

1.5.1.2 El proceso *AMOCO CBA (Cold bed adsorption)*.

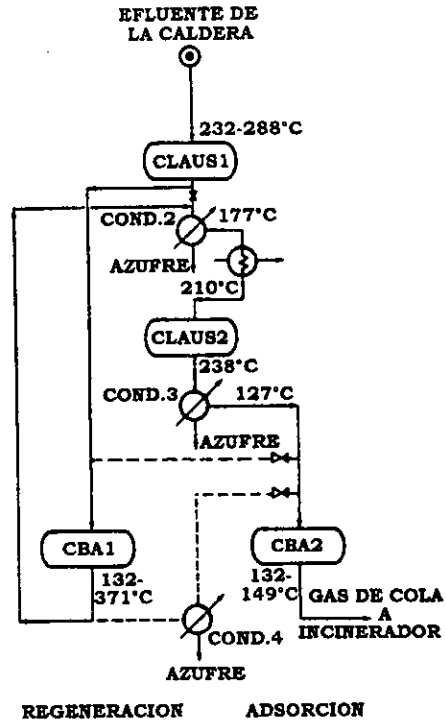
El proceso *CBA* fue desarrollado por la *AMOCO Canada Petroleum Company* a principios de los 70. El proceso *CBA* opera abajo del punto de rocío del azufre. Contrariamente al proceso *Sulfreen*, donde una porción del gas tratado sirve para la regeneración, en el proceso *CBA* es una porción del gas de la planta Claus la que se usa con este fin.

AMOCO cuenta con varias configuraciones para el proceso *CBA* donde se emplean desde dos hasta cuatro convertidores. El número total de convertidores y sus características de operación dependen de la recuperación de azufre deseada y la concentración de H_2S . Las dos configuraciones más comunes son con cuatro y con tres convertidores, en la primera configuración el tercero y el cuarto convertidores están en un ciclo de adsorción-regeneración-enfriamiento, en la segunda configuración es el tercer convertidor quien está en el ciclo. La primera configuración es capaz de alcanzar recuperaciones de azufre de entre el 99.0 y el 99.2%, en la otra configuración la recuperación fluctúa entre el 98.5 y el 99.0%. El proceso *CBA* puede ser combinado con la planta Claus para el tratamiento de gases de cola.

El proceso *CBA* con cuatro convertidores durante los periodos de regeneración y enfriamiento se muestra en las figuras 1.5.3 y 1.5.4.



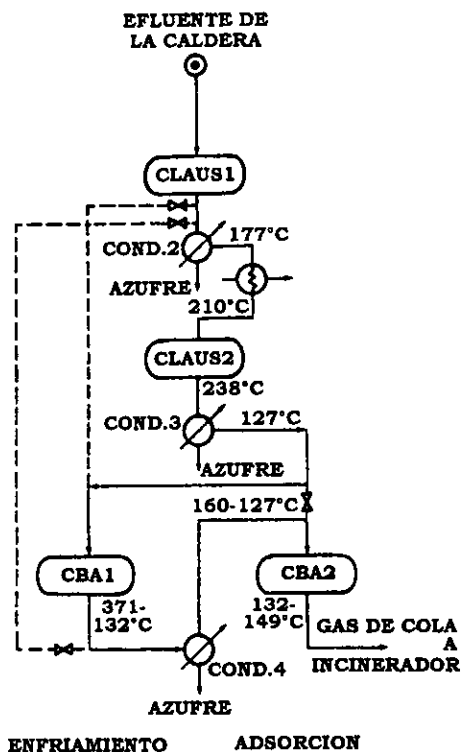
Figura 1.5.2. El proceso CBA durante la regeneración



Hasta el primer convertidor, el proceso CBA es idéntico a una planta Claus convencional. Durante el periodo de regeneración, mostrado en la figura 1.5.2 el efluente del primer convertidor, a una temperatura entre 315 y 340°C, es alimentado al convertidor CBA número 1. El gas caliente hace que el azufre vaporice regenerando al catalizador. El calentamiento del lecho catalítico ocurre no solo por el calor sensible del gas alimentado, sino también por el calor de la reacción Claus. El azufre vaporizado es recuperado en el condensador 2 y recalentado antes de entrar al convertidor Claus número 2. El azufre convertido es recuperado en el condensador 3. El gas que sale del condensador es enviado al convertidor CBA número 2 que se encuentra en modo de adsorción. El efluente de este convertidor tiene una cantidad de azufre suficientemente baja y puede ser enviado directamente al incinerador.



Figura 1.5.3. El proceso CBA durante el enfriamiento



Cuando la regeneración del convertidor CBA número 1 está completa, la dirección de flujo en las válvulas cambia para iniciar el proceso de enfriamiento, tal como se muestra en la figura 1.5.3. Durante el periodo de enfriamiento, el gas de cola proveniente del condensador 3 es enviado al convertidor CBA número 1 y con posterioridad al convertidor CBA 2 después de pasar por el condensador número 4. En este punto los dos convertidores operan en serie, lo que favorece la conversión de azufre. Cuando el enfriamiento está completo el efluente del convertidor CBA número 1 es enviado a incineración y la regeneración del convertidor CBA 2 se inicia.

La secuencia de operación para la configuración con tres convertidores, donde el segundo y el tercero operan cíclicamente, es similar a la configuración con cuatro convertidores, excepto que no hay un segundo convertidor Claus con calentamiento anterior y condensación posterior y el condensador final opera de manera continua.



El catalizador empleado en los convertidores *CBA* es de alúmina tal como los convertidores Claus convencionales.

La recuperación de azufre en el proceso *CBA* puede ser incrementada si se usa en conjunción de otros procesos de la *AMOCO*, el proceso *ULTRA* (*Ultra low temperature reaction and adsorption*) y el proceso *ELSE* (*Extremely low sulfur emissions*). El proceso *ULTRA* intenta operar el convertidor abajo del punto de rocío a una temperatura muy baja -hasta 82°C- con una muy alta conversión de azufre. Antes de alimentarse la mezcla al convertidor, debe de hidrogenarse para convertir el azufre vapor, el SO_2 y los compuestos orgánicos de azufre en H_2S . También el agua debe ser removida para prevenir la adsorción en el catalizador y favorecer el equilibrio químico. Una tercera parte de H_2S generado durante la hidrogenación debe ser oxidado nuevamente a SO_2 . Las pruebas a nivel piloto reportan recuperaciones de azufre de entre 99.5 y 99.7%.

En el proceso *ELSE*, se utiliza óxido de zinc sólido como adsorbente para remover los compuestos de azufre residuales en los gases de cola tanto de plantas Claus como de plantas *CBA*. El proceso se compone de dos reactores *ELSE*, donde de manera permanente uno se halla en regeneración y el otro en adsorción. Cuando el lecho adsorbente se ha desactivado por la conversión de óxido de zinc a sulfato, es regenerado por oxidación a 600°C con una corriente de aire diluida en oxígeno. Durante las pruebas a nivel piloto, se han encontrado menos de 50 ppmv de SO_2 , correspondiente a una recuperación mayor al 99.95%. Hasta mediados de 1996 no había ninguna unidad *ULTRA* o *ELSE* operando a escala comercial^[8].

1.5.1.3 El proceso *MCRC*.

El proceso *MCRC* (*Maximum Claus recovery concept*) es licenciado por la empresa *Delta Projects Inc.* y es similar al proceso *CBA* de *AMOCO*. El proceso se muestra en la figura 1.5.4.

En la figura 1.5.4 se muestra una configuración con tres convertidores, donde uno de ellos es un convertidor Claus convencional y los dos restantes operan por debajo de la temperatura de rocío del azufre. El segundo y el tercer convertidores operan alternadamente entre la reacción-adsorción y la regeneración. También existen configuraciones con cuatro convertidores, en donde tres de ellos operan de forma cíclica, siempre con dos convertidores conectados en serie operando en la etapa de adsorción.



Existen diversos puntos que distinguen al proceso *MCRC* y al *CBA*. En principio, en el *MCRC*, los gases que salen del primer convertidor -el de tipo Claus convencional- son enfriados con el fin de condensar el azufre convertido y posteriormente calentados antes de entrar al convertidor que se encuentra en regeneración, este funciona como un convertidor Claus ordinario mientras se encuentra en esta etapa.

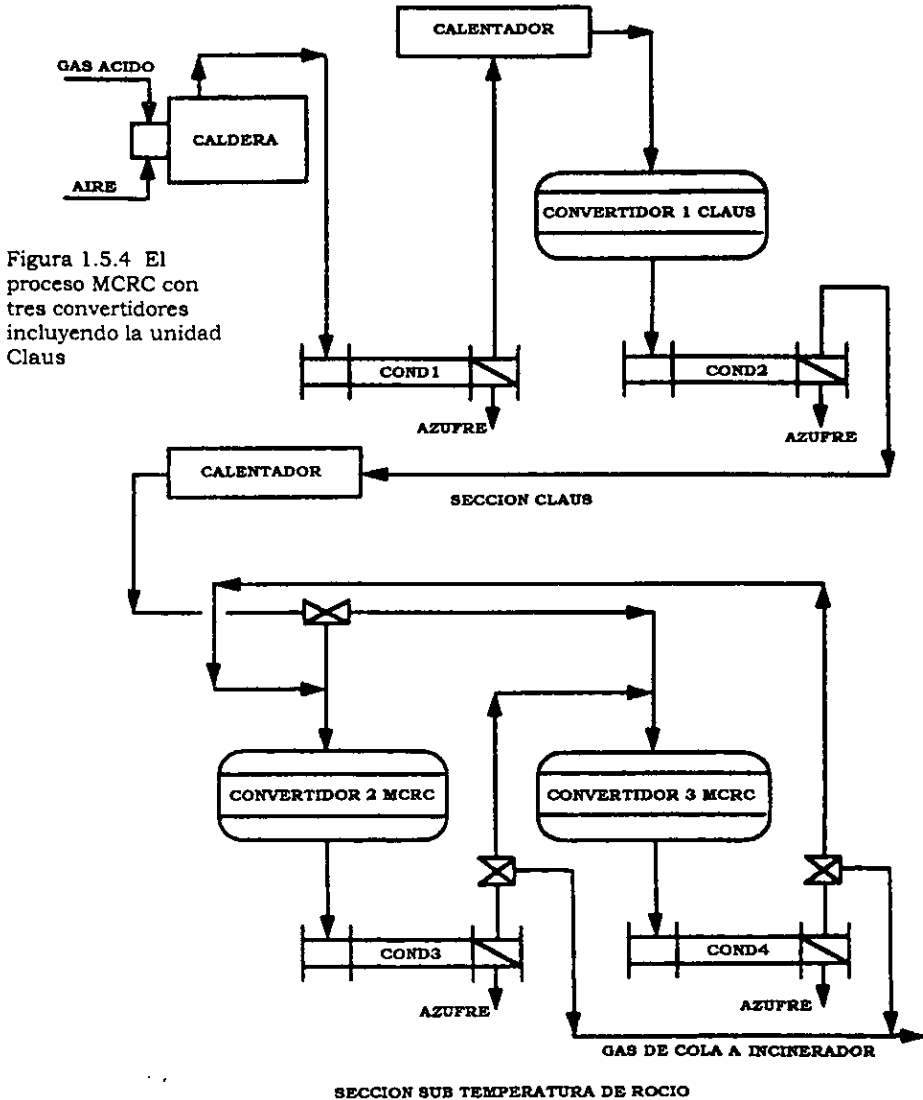


Figura 1.5.4 El proceso *MCRC* con tres convertidores incluyendo la unidad Claus



Otra diferencia importante entre el proceso *CBA* y el *MCRC*, es que este último no cuenta con un periodo de enfriamiento en el ciclo y cambia directamente de la regeneración a la adsorción. En la configuración con tres convertidores, esto tiene como consecuencia que durante un cierto periodo de tiempo, mientras el convertidor se enfría, se recupera menos azufre. Otra diferencia es que en el *MCRC* cada convertidor tiene su propio condensador. El convertidor y el condensador operan juntos durante cada etapa del ciclo. Este arreglo requiere de menos alternancia de los convertidores entre la etapa de adsorción y la regeneración, lo que repercute en menor inversión en válvulas y tubería^[8].

1.5.2 Procesos de oxidación directa de H_2S a azufre elemental.

Las reacciones de oxidación directa de H_2S con oxígeno ocurren normalmente en el horno de la unidad Claus – ecuaciones 1.2.1 y 1.2.2- y se consideran irreversibles. Si sólo ocurriera la reacción 1.2.1, una conversión de H_2S a azufre elemental del 100% sería teóricamente posible. Sin embargo si se permite que el sistema alcance el equilibrio, los productos de la reacción 1.2.1 pueden reaccionar en el sentido inverso de la reacción 1.2.3 con lo que la producción de azufre se limitaría.

En los procesos de oxidación directa, se intenta limitar las reacciones en la fase gaseosa a la reacción 1.2.1. mediante el uso de un catalizador altamente selectivo a la oxidación con temperaturas de operación moderadas.

Como la reacción 1.2.1 es altamente exotérmica y la temperatura excesiva puede llevar a que ocurran reacciones laterales, la técnica se aplica exclusivamente a corrientes de gas ácido con concentraciones diluidas de H_2S . Sin embargo, las corrientes de gases de cola son normalmente diluidas y si la corriente está muy concentrada, puede diluirse con gas reciclado. Si se usa la oxidación directa junto con una unidad Claus, es necesario que el azufre se encuentre en el gas de cola predominantemente como H_2S . Esto se puede lograr operando la planta Claus con una cantidad de aire inferior a la estequiométrica o bien añadiendo una etapa de hidrogenación-hidrólisis para convertir al azufre a H_2S antes de la oxidación directa.

1.5.2.1 El proceso *SuperClaus*.

El proceso *SuperClaus* fue desarrollado de manera conjunta por la *Coprino BV*, *VEG-Gasinstitut* y la Universidad de Utrecht. El proceso se desarrolló con el propósito de incrementar la recuperación de azufre en el proceso Claus reduciendo sus limitaciones termodinámicas inherentes. En el



proceso *SuperClaus* se incrementa la recuperación de azufre reemplazando la reacción reversible –ecuación 1.2.2- por la oxidación directa entre el oxígeno y el H_2S –ecuación 1.2.1- la cual se considera irreversible. Esto se complementa con el uso de un catalizador nuevo –de óxidos hierro y cromo soportado en α -alúmina o en sílice- que se carga en el último convertidor Claus. El catalizador es altamente selectivo a la oxidación directa de H_2S y convierte más del 85% a azufre elemental. Poco SO_2 se forma, aún en la presencia exceso de aire. Ocurre una ligera reacción Claus en sentido inverso debido a la baja sensibilidad del catalizador al agua, así mismo no hay oxidación de CO y H_2 , tampoco hay formación de COS y CS_2 . Se han desarrollado dos versiones de este proceso: el *SuperClaus 99* y el *SuperClaus 99.5*.

El proceso *SuperClaus 99*, que se muestra en la figura 1.5.5 consiste en una etapa térmica convencional seguida de dos o tres convertidores cargados con catalizador ordinario y un convertidor final cargado con el catalizador *SuperClaus*. Cada convertidor es antecedido por un recalentador y es seguido por un condensador. El aire para la oxidación del H_2S se suministra en dos sitios. La mayor porción se introduce en el horno de reacción, y la parte restante se agrega al gas de proceso antes del reactor *SuperClaus*. En la etapa térmica, el gas ácido se oxida con una cantidad subestequiométrica de aire, con lo que hay un exceso de H_2S que se conserva hasta el último convertidor Claus, de esta manera se limita la producción de SO_2 . La concentración de H_2S se mantiene en este punto típicamente entre 0.8 y 3.0% en volumen. No es necesario mantener la relación H_2S/SO_2 igual a dos, ya que el H_2S es directamente oxidado a azufre elemental en el catalizador *SuperClaus* con aire en exceso. El exceso de aire permite flexibilidad en el control del proceso en lo que respecta a las variaciones en la cantidad de gas ácido y en su composición. El azufre condensado en cada etapa es inmediatamente recuperado en el condensador posterior a cada convertidor. El COS y el CS_2 producidos en la etapa térmica pueden hidrolizarse en el primer convertidor Claus, ya que el catalizador *SuperClaus* no tiene ningún efecto en ellos.

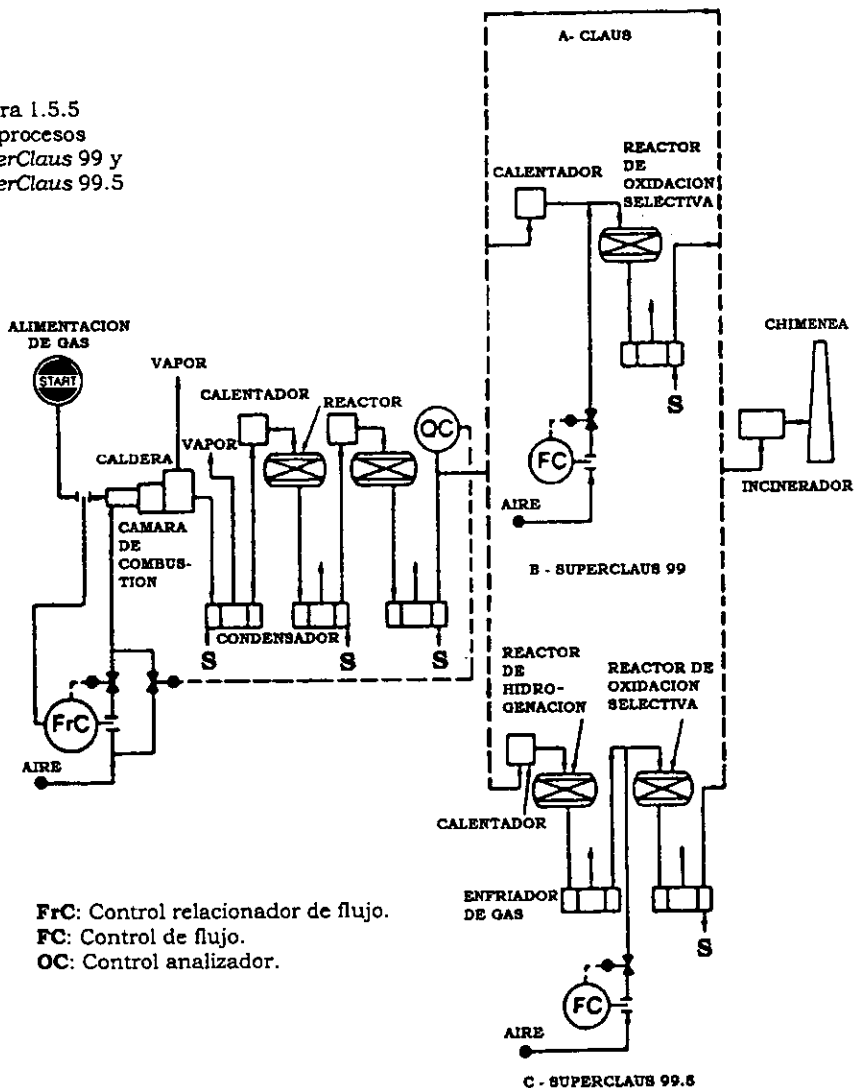
En los casos en que la combustión subestequiométrica no es posible en la etapa térmica debido a la necesidad de una temperatura mínima de flama, la concentración de 0.8 a 3.0% en volumen se mantiene derivando una porción del gas ácido alimentado al quemador hacia la alimentación del primer convertidor. Con una etapa térmica y dos etapas catalíticas Claus antes de la oxidación selectiva *SuperClaus*, la recuperación de azufre será del 99.0% para una corriente de gas ácido rica en H_2S .

El proceso *SuperClaus 99.5* añade un reactor de hidrogenación entre el último convertidor Claus y el reactor *SuperClaus*.



Como todo el azufre se convierte a H_2S después de la hidrogenación –sobre un catalizador de cobalto y molibdeno- no es necesario operar la unidad Claus con exceso de H_2S . Se sugiere una operación donde se vigile que la relación H_2S/SO_2 se mantenga en dos, pero esto no es tan crítico como en la operación de una planta Claus ordinaria.

Figura 1.5.5
Los procesos
SuperClaus 99 y
SuperClaus 99.5



FrC: Control relacionador de flujo.
FC: Control de flujo.
OC: Control analizador.



En el proceso *SuperClaus 99.5*, el gas que sale del reactor de hidrogenación es enfriado hasta la temperatura óptima para el convertidor *SuperClaus*. Como el catalizador es insensible al agua, no es necesario condensarla, lo que sí es indispensable en otros procesos de oxidación selectiva. En el proceso *SuperClaus 99.5*, el aire necesario para la oxidación selectiva del H_2S se alimenta antes del convertidor *SuperClaus*. El azufre convertido se recupera en el condensador final. Para un gas ácido rico en H_2S , el proceso *SuperClaus 99.5* es capaz de recuperar el 99.2% del azufre alimentado^[8].

1.5.2.2 El proceso *Selectox*.

El proceso *Selectox*, desarrollado por la *Union Oil Company of California* y la *The Parsons Corporation*. Emplea el catalizador *Selectox 33* para la oxidación directa de H_2S a azufre elemental.

El proceso en su versión *BSR/Selectox* es usado en la remoción de H_2S de los gases de cola de las plantas Claus tras su hidrogenación en un reactor. Con este arreglo se recupera, incluyendo lo recuperado en la planta Claus, cerca de 99.5% del azufre. Se puede alcanzar una recuperación mayor si se añade un convertidor Claus en el efluente del reactor *Selectox*. Un esquema mas detallado del proceso *Selectox* se muestra en la figura 1.5.6.

El gas de cola de la planta Claus pasa primero a través del reactor de hidrogenación y de dos etapas de enfriamiento, donde una cantidad importante del agua que contiene la corriente condensa. Después de la adición de una cantidad cuidadosamente controlada de aire al gas enfriado, la mezcla entra al reactor *Selectox* donde el H_2S es oxidado catalíticamente de acuerdo a la reacción 1.2.1.

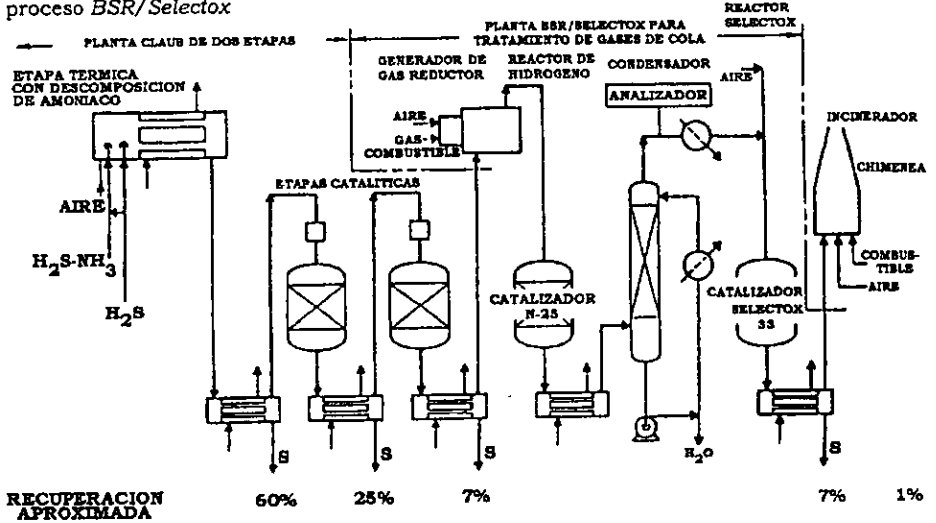
El efluente del reactor es enfriado y el azufre condensado. Cuando se requiere, el gas final puede ser procesado en una etapa Claus adicional. El gas que sale del último condensador es incinerado ya sea térmica o catalíticamente antes de descargarse a la atmósfera.

Los gases de cola de la planta Claus contienen típicamente entre 30 y 35% de agua. Aunque la oxidación selectiva –ecuación 1.2.1- es irreversible, sus productos –agua y azufre- pueden reaccionar –ecuación 1.2.3- y reducir la conversión global de azufre. Como la reacción reversible se favorece con la presencia de vapor de agua, reducir su concentración por enfriamiento ayuda a obtener una alta conversión. Entre el 80 y el 90% del H_2S que entra al reactor *Selectox* es convertido a azufre, la conversión se limita principalmente por el incremento de la temperatura debido al calor de



reacción. El catalizador *Selectox* 33 es altamente selectivo en la oxidación de H_2S a azufre elemental.

Figura 1.5.6. Diagrama esquemático del proceso *BSR/Selectox*



1.5.3 Procesos de reducción de SO_2 y recuperación de H_2S .

Aunque una planta Claus bien diseñada es capaz de convertir hasta el 97% del H_2S alimentado, el gas de cola puede contener concentraciones de compuestos de azufre suficientemente altas que requieran tratamiento adicional para cumplir con las normas ambientales. Los compuestos de azufre que representan el 3% o más de azufre sin convertir, se presentan en forma de H_2S , SO_2 , COS , CS_2 y azufre elemental en fase vapor. Como no existen procedimientos simples para remover todos los compuestos de manera simultánea, la mejor opción es convertir todas las especies de azufre a una sola que pueda ser removida efectivamente. La opción más evidente es completar la oxidación a SO_2 o la reducción a H_2S .

Se han desarrollado varios procesos basados en este principio, pero con algunas excepciones, no han sido comercialmente exitosos debido a la complejidad existente en la recuperación de SO_2 y su baja eficiencia en la remoción. Por otro lado, el H_2S puede ser removido de manera altamente eficiente por diversos procesos, entre ellos aquellos que involucran a aminas.

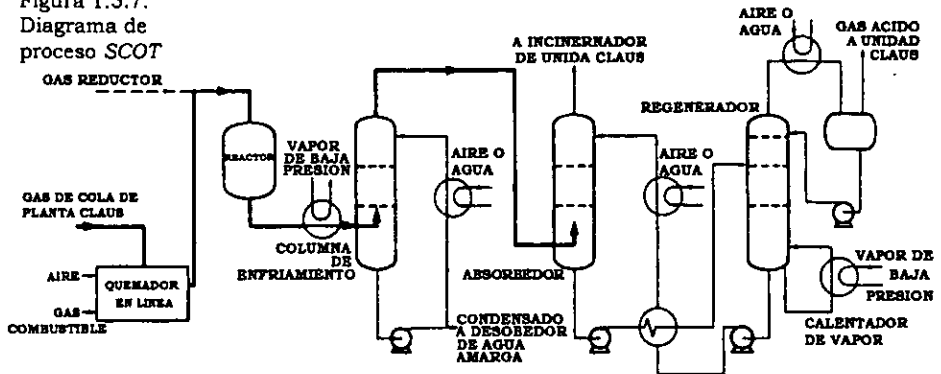


1.5.3.1 El proceso *Shell Claus Off-Gas (SCOT)*.

El proceso SCOT fue desarrollado por la *Shell International Petroleum Maatschappij*. En él se recurre a la conversión catalítica de los compuestos de azufre a H_2S , que es recuperado posteriormente por absorción selectiva en una solución de alcanolamina. El gas ácido es desorbido de la solución de amina y reciclado a la planta Claus. El proceso es capaz de producir corrientes gaseosas purificadas que contengan de 1 a 400 ppmv de azufre total usando metildietanolamina (MDEA) o diisopropanolamina (DIPA) como absorbente.

Un diagrama esquemático del proceso SCOT se muestra en la figura 1.5.7. El gas de cola de la planta Claus es primero calentado con los gases de combustión de un quemador en línea, que puede tener el propósito adicional de suplir el gas reductor que se requiere en la siguiente etapa catalítica.

Figura 1.5.7.
Diagrama de
proceso SCOT



Sin embargo el gas reductor puede alimentarse de otra fuente. El gas caliente entra al reactor donde la reducción de los compuestos de azufre ocurre sobre un catalizador de cobalto-molibdeno a una temperatura cercana a $300^{\circ}C$. El efluente del reactor es enfriado en dos etapas, la primera en un equipo recuperador de calor donde se produce vapor de baja presión y la segunda por contacto directo con agua. El exceso de agua de la torre de enfriamiento, que contiene cantidades pequeñas de H_2S , se trata en un desorbedor de agua amarga donde el H_2S se recupera y se retorna a la unidad Claus.

Después del enfriamiento, el gas entra al absorbedor de amina donde esencialmente todo el H_2S se remueve, pero una pequeña porción de CO_2 es absorbida también. La solución de amina rica es desorbida del gas



ácido por la aplicación de calor, el gas ácido recuperado es retornado a la unidad Claus.

La absorción selectiva se basa en el hecho de que la velocidad de absorción del H_2S es sustancialmente más rápida que la del CO_2 . Este fenómeno es mas pronunciado con aminas secundarias y terciarias que con aminas primarias. Consecuentemente, se puede tener una selectividad apreciable y si se selecciona de manera apropiada la amina y se diseña el absorbedor de manera adecuada. Dependiendo de la composición del gas, la selección del solvente y diseño del absorbedor, la absorción del CO_2 puede ser limitada entre el 10 y el 40% del CO_2 contenido en el gas alimentado al absorbedor. En muchas aplicaciones se prefiere a la metildietanolamina como solvente, sin embargo la diisopropanolamina, que es menos selectiva, fue usada en las primeras unidades SCOT.

El proceso SCOT es bastante flexible y no es muy sensible a cambios en la composición de los gases de cola. Las variaciones relativamente amplias en la relación H_2S/SO_2 de la planta Claus así como fluctuaciones en el volumen del gas alimentado, pueden ser manejadas con un diseño apropiado de la unidad SCOT. La unidad SCOT puede ser integrada con la unidad endulzadora que supe de gas ácido a la planta Claus, usando la misma amina tanto en la desulfuración y en la unidad SCOT, y la misma unidad regeneradora combinando ambas soluciones de *amina rica*.

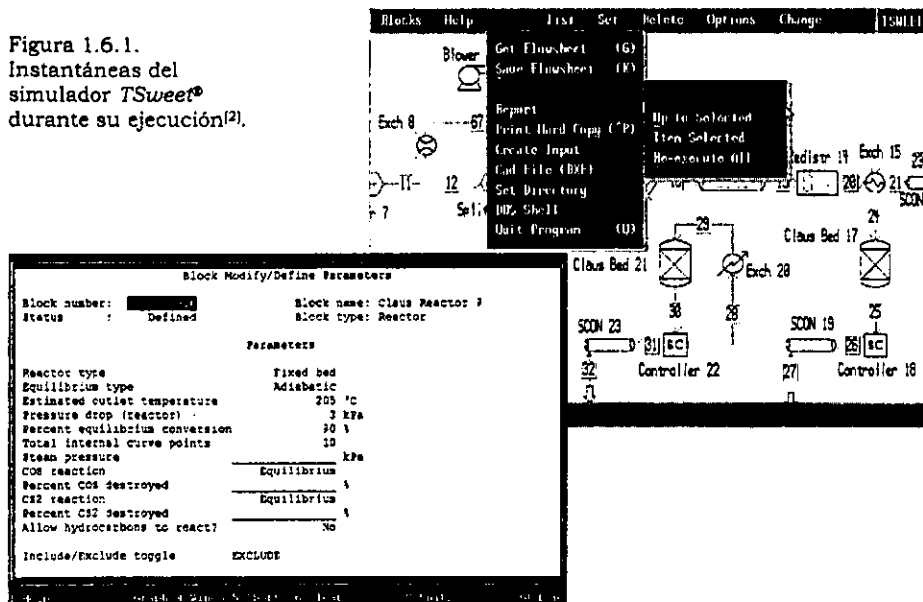
Otra ventaja importante del proceso SCOT, es la ausencia de efluentes líquidos que puedan causar problemas de contaminación. La posible desventaja es que se requieren cantidades apreciables de energía en la regeneración de la amina y de combustible para la producción de gas reductor y la incineración del gas purificado, además del reciclo de H_2S , lo que resulta en un incremento de la capacidad de la planta Claus de entre el 7 y el 8%^[8].



1.6 Simuladores comerciales del proceso Claus.

En la literatura existe suficiente información y datos cinéticos para diseñar y simular plantas Claus. Los procedimientos de cálculo también son bien conocidos. Los métodos para predecir el comportamiento de las plantas Claus se basan en una minimización *modificada* de la energía libre de Gibbs. Con ella se calculan las composiciones de los productos y su temperatura. Existen en el mercado programas para simular el comportamiento de las plantas Claus que funcionan en computadoras de escritorio, tal es el caso de *Sulsim* de *Western Research* y *TSweet*[®] de *Bryan Research and Engineering -BR&E*. Se describirán algunos aspectos de este último, ya que contó con él durante el desarrollo de este trabajo. En la figura 1.6.1 se muestran unas instantáneas del simulador *TSweet*[®] [2].

Figura 1.6.1.
Instantáneas del
simulador *TSweet*[®]
durante su ejecución[2].



El simulador *TSweet*[®] de *BR&E*, es un programa especializado en los procesos de endulzado de gases mediante unidades de amina, en los procesos de recuperación de azufre y en los procesos de tratamiento de gases de cola. El simulador *TSweet*[®] puede simular unidades de amina con solventes puros y sus mezclas, efectuar el cálculo por etapas de las columnas de absorción y regeneración, además de incluir modelos cinéticos para representar de manera efectiva la absorción de gas en las corrientes gaseosas. Dentro del campo de la recuperación de azufre,



TSweet[®] puede modelar cualquier arreglo del proceso Claus, así como procesos patentados.

El simulador *TSweet*[®] posee una interfaz gráfica que permite al usuario trazar sobre la pantalla el diagrama de flujo de la planta, empleando la técnica de *arrastrar y soltar -Drag-and-drop*. Una vez terminado el diagrama de flujo, los parámetros de operación de cada una de las unidades se introducen mediante hojas de datos que aparecen después de seleccionar con el *mouse* el icono que representa a la unidad. Esta estructura permite que las modificaciones de datos de operación o de la configuración de la planta de haga de una manera muy eficiente. El programa posee ayuda en línea, es posible la impresión de los resultados y de los diagramas de flujo, los que también pueden exportarse empleando el formato de intercambio de *AutoCad*[®].

1.7 Simuladores del proceso Claus dentro del IMP.

1.7.1 El simulador *EQQUSS*.

Dentro del Instituto Mexicano del Petróleo surgió hace algunos años la necesidad de contar con herramientas propias que permitieran simular al proceso Claus. El primer programa creado con este fin, al que se llamó *EQQUSS -Equilibrio químico en sistemas de "S" (azufre)-*, se presentó en el año de 1990. El programa fue escrito íntegramente en *Pascal*. El simulador *EQQUSS* es un simulador de tipo *modular* que funciona en ambiente DOS. En él, la captura de datos se hace siguiendo un esquema *conversacional*. El programa fue hecho a la medida y sólo puede emplearse para modelar la planta específica para que fue creado. La configuración de la planta no se puede modificar. El programa genera en cada corrida un archivo de resultados, tiene la desventaja de que si es necesario hacer una nueva corrida todos los datos deben teclearse otra vez. En la figura 1.7.1 se muestran unas instantáneas del simulador *EQQUSS* durante su ejecución.

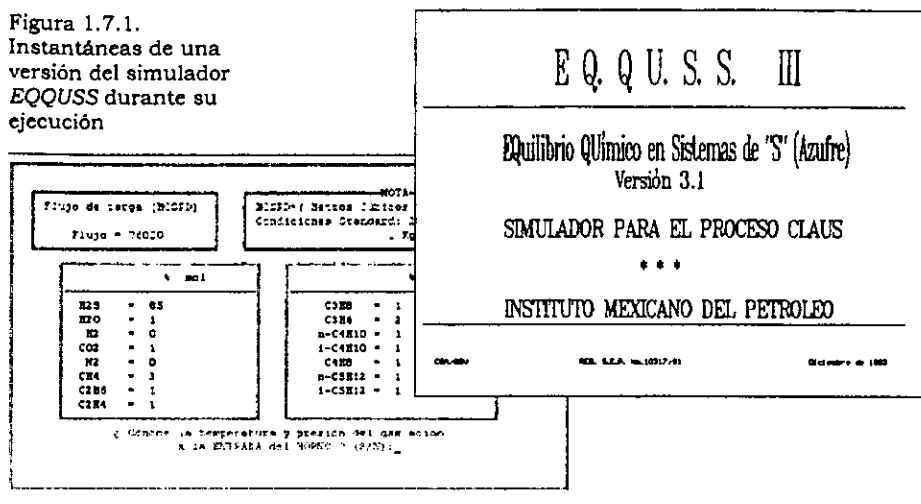
En el desarrollo del modelo de la planta Claus se asumió que:

- Las pérdidas de calor en el horno, los convertidores catalíticos y el incinerador, tienen un efecto despreciable sobre la temperatura del gas de salida.
- Aunque existen varias especies de azufre - S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 y S_8 - el equilibrio químico se puede representar adecuadamente con las especies S_2 , S_6 y S_8 .
- Siempre se alcanza el equilibrio químico.



- Se considera que todos los hidrocarburos que entran al horno se oxidan a CO_2 y H_2O .
- No hay reacción química en la caldera, los condensadores y la tubería, excepto el equilibrio entre S_2 , S_6 y S_8 .
- La presión parcial del vapor azufre en el gas de salida del condensador es igual a su presión de vapor.

Figura 1.7.1.
Instantáneas de una
versión del simulador
EQQUSS durante su
ejecución



El programa calcula la composición de los productos mediante una minimización de la energía libre de Gibbs, empleando para ello el método de los multiplicadores de Lagrange. El sistema de ecuaciones resultante se soluciona empleando el método del máximo descenso^[14]. Hay algunos puntos que comentar sobre el simulador EQQUSS, si bien el programa calcula la cantidad de aire necesaria en el proceso, no calcula la cantidad de agua contenida, quizá debido a que su efecto se desprecia. En los condensadores, el modelo propuesto predice la condensación total del azufre en fase vapor. En la caldera, se considera la redistribución de las especies químicas de la mezcla gaseosa debido al descenso de la temperatura, únicamente si esta se encuentra dentro de la región térmica -vea la figura 1.2.1-, en caso de que la temperatura especificada se encuentre en la región catalítica, se calculan las composiciones a la temperatura del punto con conversión mínima -que es el límite aparente de la región térmica- y posteriormente, si la temperatura es inferior a este punto, solo de permite la redistribución de S_2 , S_6 y S_8 . En los convertidores catalíticos, como en el quemador se considera que la mezcla reactiva que se alimenta alcanza *siempre* el equilibrio químico. En cuanto a su



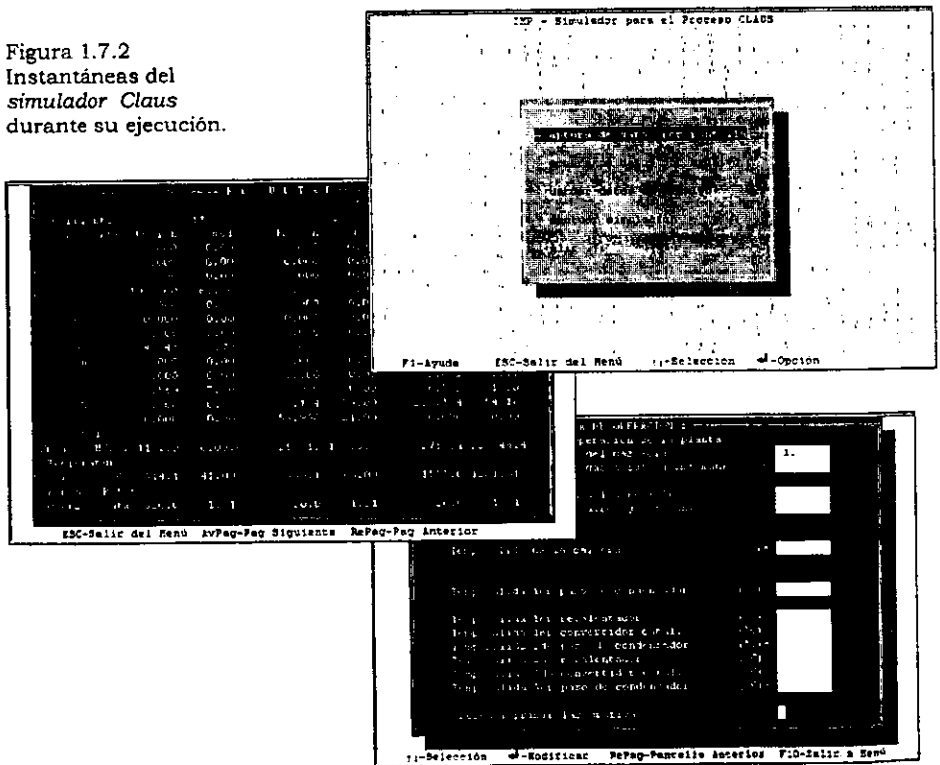
desempeño, el simulador *EQQUSS* representa los datos de operación con una aproximación razonablemente aceptable^[4].

1.7.2 El simulador *Claus*.

El manejo del simulador *EQQUSS* es un tanto incómodo para el usuario, debido a la forma poco flexible con la que el programa captura los datos de entrada, por ejemplo si el usuario comete algún error y pulsa *enter*, no hay manera de corregir el error y toda la secuencia tiene que repetirse, además, los datos tecleados no pueden guardarse en un archivo para su uso posterior.

Con el fin de hacer más amigable al simulador *EQQUSS*, se programó una versión nueva que añade nuevas funciones que tienen el fin de facilitar su uso. En la figura 1.7.2 se muestran unas instantáneas del *simulador Claus* durante su ejecución.

Figura 1.7.2
Instantáneas del
simulador Claus
durante su ejecución.





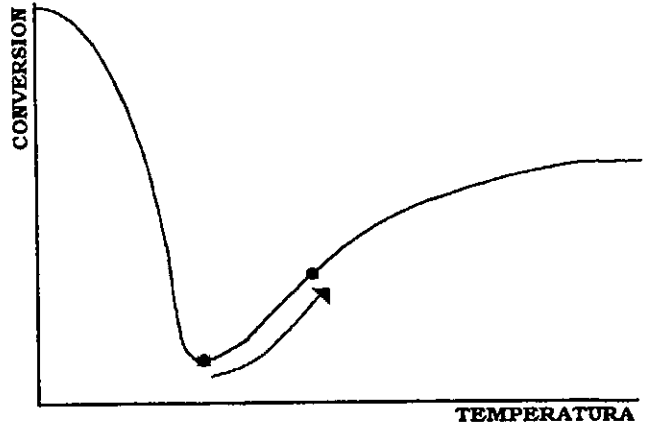
A la nueva versión se le conoce como *simulador Claus*, asignándole a cada versión un nombre específico relacionado con la planta para la que fue creado. La nueva versión cuenta con un menú principal mediante el cual se puede acceder a las opciones. La captura de los datos de entrada se hace mediante el uso de celdas dentro de una plantilla. Para pasar de una celda a otra se hace uso de las teclas de cursor de la computadora, con lo que los datos tecleados pueden modificarse de manera sencilla. El programa, una vez efectuada la simulación, muestra los resultados mediante múltiples ventanas, las que pueden intercambiarse mediante el uso de las teclas de avance o retroceso de página. Los datos tecleados por el usuario pueden ser guardados en archivo para su uso posterior.

Internamente, el *simulador Claus* emplea los mismos procedimientos de cálculo que el simulador *EQQUSS*, y por ello su modelo se basa en los postulados mostrados antes. Se hicieron algunos cambios en el código del programa con el fin de mejorar su modularidad, pero, aún así, los programas siguen siendo hechos a la medida, en donde la configuración de las unidades de proceso no se puede modificar por el usuario. Las modificaciones hechas al código del programa permitieron que las adecuaciones a nuevas configuraciones fueran más rápidas, aunque estas aun eran lentas, debido a que por ejemplo, las plantillas para captura de datos deben reprogramarse para que presenten las características de la planta a la que está destinada, el programa principal tiene que reescribirse, etc. El *simulador Claus*, a diferencia de *EQQUSS* calcula la cantidad de aire requerido considerando la humedad ambiental y con ello el agua contenida. En las últimas versiones del *simulador Claus* se hizo una modificación a la rutina que simula a la caldera con el fin de representar un fenómeno que durante el desarrollo del simulador *EQQUSS* no se contempló. Este es el hecho de que durante el enfriamiento de la mezcla gaseosa que sale del quemador, aparentemente el límite de la región térmica -vea la figura 1.2.1- no se encuentra exactamente en el punto de mínima conversión, sino un poco mas arriba, entendiéndose que la región térmica es aquella donde las reacciones ocurren sólo por efecto de la temperatura, en la figura 1.7.3 se muestra gráficamente este fenómeno.

La temperatura hacia donde se desplaza el límite aparente de la región térmica, se ajusta tal que los resultados de la simulación representen de manera adecuada la información de diseño o de operación según sea el punto de comparación que se tome. Fuera de esta modificación, los modelos empleados en el *simulador Claus* son los mismos del simulador *EQQUSS*.



Figura 1.7.3
Modificación en la
temperatura límite de
la región térmica.



1.8 Sobre el objetivo de este trabajo.

El presente trabajo tuvo como objetivo continuar con el desarrollo del simulador del proceso Claus. Básicamente se busca mejorar al programa en tres aspectos: hacerlo mas modular, actualizar sus procedimientos de cálculos y mejorar su presentación, haciendo de la nueva versión un programa en ambiente *Windows* a diferencia de sus predecesores que funcionan en ambiente *DOS*. En los siguientes capítulos se hará una descripción de las modificaciones hechas al simulador del proceso Claus.





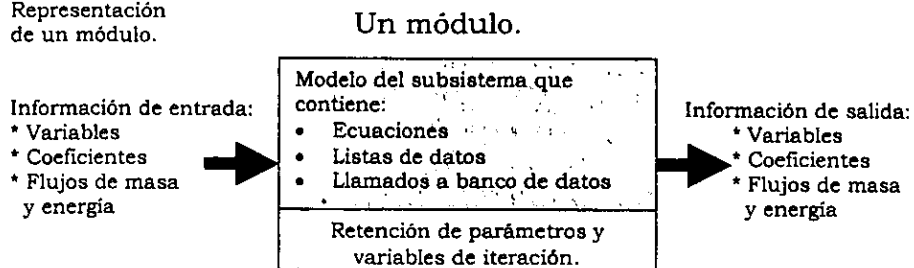
Capítulo 2. Simulación del proceso de recuperación de azufre.

2.1. Resolución con el método modular.

Entre las metodologías seguidas por los programas creados con el fin de resolver los balances de materia y energía dentro de los procesos químicos existen dos extremos. En uno de ellos, se escribe un conjunto completo de ecuaciones que representan al proceso, donde se incluyen los balances de materia y energía, las conexiones entre unidades y las relaciones que los representan. A este método se le conoce como *simulación orientada a ecuaciones*. Las ecuaciones planteadas deben resolverse de manera simultánea mediante el empleo de diversas técnicas^[6].

En el otro extremo, el proceso se puede representar por medio de un conjunto de unidades independientes que representan operaciones unitarias. A esta forma de proceder se le conoce como *simulación modular*. Un *módulo* es un elemento individual del diagrama de flujo que se puede codificar, analizar, depurar e interpretar por sí solo y se compone de un conjunto de ecuaciones que representan el comportamiento de una unidad o subsistema. En la figura 2.1.1 se muestra la representación de un módulo.

Figura 2.1.1.
Representación
de un módulo.



Cada módulo contiene información sobre la unidad que representa, es decir, relaciones para el balance de materia y energía e información de las corrientes conectadas a él. Los módulos deben de estar ordenados de una manera tal que puedan transferirse entre sí la información sobre las corrientes comunes.



El concepto de *modularidad*, consiste en representar a las unidades de proceso mediante subrutinas *transportables*. Tales subrutinas se pueden ensamblar como elementos de otras subrutinas que representen a cualquier unidad del proceso. La información necesaria para simular un proceso mediante módulos es la siguiente^[6]:

- La *topología* del proceso.
- Información sobre las corrientes alimentadas al proceso
- Parámetros y especificaciones de las unidades
- Criterios de convergencia

Es importante también conocer la *secuencia* en la que los módulos deben resolverse. Tanto el simulador *EQQUSS* como el *simulador Claus* emplean una estrategia modular. En el presente trabajo, siguiendo esa línea, se desarrolló un simulador modular.

2.2 Unidades que componen al proceso de recuperación de azufre.

2.2.1 El horno de reacción y la caldera

2.2.1.1 Antecedentes.

El horno de reacción es simplemente un quemador conectado a una cámara de combustión a baja presión cubierta con aislante refractario. Desde el punto de vista de diseño, su función es extremadamente importante, ya que ahí ocurre la mayor parte de la conversión a azufre elemental de todo el proceso, esta es una etapa clave que tiene fuerte impacto en toda la planta.

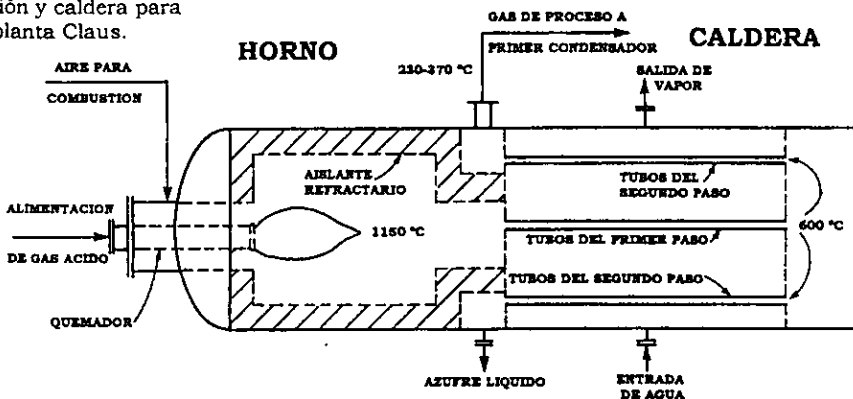
Los gases ácidos entran al horno y son oxidados en un quemador que promueve un buen mezclado y una combustión eficiente. El efluente del horno de reacción pasa a través de una caldera donde la mezcla se enfría. La caldera puede operar con uno o dos pasos, produciendo vapor por el lado de la coraza. En la figura 2.2.1 se muestra un esquema simplificado de la unidad comprendida por el horno de reacción y la caldera, con algunas temperaturas de operación típicas^[11].

Es función del horno de reacción oxidar una tercera parte del H_2S alimentado para producir el SO_2 necesario en las etapas catalíticas posteriores, además de eliminar los contaminantes que se encuentren presentes en la alimentación –tales como NH_3 e hidrocarburos. En la etapa térmica, se producen cantidades significativas de azufre elemental en forma de S_2 . La temperatura de la flama depende básicamente de la



composición del gas ácido, altas concentraciones de combustibles como H_2S , NH_3 e hidrocarburos tienden a elevar la temperatura, en tanto que los inertes como el N_2 y el H_2O tienden a disminuirla. Típicamente la temperatura de la flama fluctúa entre 926 y $1326^\circ C$. A temperaturas inferiores a $926^\circ C$ la flama se vuelve inestable, mientras que temperaturas entre 1326 y $1627^\circ C$ son alcanzadas sólo si se usa aire enriquecido con oxígeno en un horno de reacción con un aislante especial. En el horno de reacción ocurren muchas reacciones –vea tablas 1.2.1, 1.2.2 y 1.2.3- cuya complejidad se incrementa debido a la presencia de radicales libres.

Figura 2.2.1. Arreglo típico del horno de reacción y caldera para una planta Claus.



Los hornos de reacción Claus se diseñan usualmente con un tiempo de residencia de 0.5 a 1.0 segundos. Este tiempo se considera adecuado ya que las reacciones principales son rápidas. Cuando la corriente de gas ácido contiene amoniaco, se requiere un tiempo de residencia mayor y una más alta temperatura, ya que la oxidación del amoniaco es lenta. Además del azufre elemental y de las especies que contienen azufre, tales como el S_2 , H_2S y SO_2 , mas los productos de combustión y los inertes – H_2O , CO_2 y N_2 - otros compuestos químicos, tales como H_2 , CO , COS y CS_2 se forman.

2.2.1.2 Importancia de H_2 , CO , COS y CS_2 .

El H_2 y el CO , no contienen azufre y aparentemente no tienen importancia dentro de la simulación de la planta Claus. Sin embargo, ellos contienen respectivamente entre el 10 y el 20% del hidrógeno y del carbono que se alimenta a la planta^[11]. El H_2 se forma a partir de la disociación de H_2S por lo que ya no se requiere O_2 para oxidar ésta cantidad de H_2S . El CO se produce en parte partir de la descomposición CO_2 liberando oxígeno. De aquí se concluye que la cantidad de aire necesario para el proceso Claus



no se puede calcular sólo tomando en cuenta la composición del gas ácido. La demanda real de aire cae entre dos límites, un máximo representado por la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación de 1/3 del H₂S mas los hidrocarburos y al amoníaco, y un mínimo dado por la cantidad de aire necesaria para mantener una relación 2:1 entre el H₂S y el SO₂ en los productos de la oxidación sobre la base del equilibrio químico. Adicionalmente, la temperatura de la flama se reduce, debido a que las reacciones de producción de CO y H₂ son endotérmicas.

También es importante la producción de COS y CS₂, ya que estos compuestos una vez formados sólo pueden hidrolizarse en el primer convertidor catalítico –como se verá mas adelante- que opera a alta temperatura, después de ello, todo este azufre no se puede recuperar y va directamente al incinerador donde se convierte en SO₂ y se envía a la atmósfera. Alrededor de un 17% de los gases de cola se componen de COS y CS₂, aunque esta cantidad puede llegar hasta el 50%^[11].

De todos los equipos que forman la planta Claus, el horno de reacción es el más difícil de modelar y de diseñar, es la unidad que presenta las mayores discrepancias entre los resultados simulados y los datos de planta. Esta unidad es la más importante de todo el proceso, ya que afecta los balances de materia y energía globales.

2.2.1.3 Simulación calculando sólo el equilibrio químico.

La forma *clásica* de calcular las composiciones de los productos y las temperaturas en la planta Claus se basan en el cálculo del equilibrio químico. Este cálculo se puede llevar a cabo siguiendo dos caminos o *formulaciones*, la *formulación estequiométrica*, que se basa en constantes de equilibrio y la *formulación no estequiométrica* que es una minimización restringida de la energía libre de Gibbs. Ambas formulaciones son equivalentes, pero dada la cantidad de reacciones y especies químicas que existen en el proceso Claus, es mas apropiada la formulación no estequiométrica^[15].

El objetivo de la minimización de la energía libre de Gibbs es hallar el número de moles que hagan mínima la siguiente relación:

$$g = \sum_{i=1}^M n_i \mu_i \quad \text{A.1.1}$$



Donde M representa el número de especies en el sistema, g la energía libre de Gibbs total de la mezcla y el potencial químico $-\mu_i$ se define por la siguiente relación:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad 2.2.1$$

La minimización de la energía libre de Gibbs está restringida por el balance de materia que se debe de cumplir en todo momento.

$$\sum_{i=1}^M a_{ki} n_i = b_k \quad k=1,2,\dots, N \quad A.1.4$$

En la ecuación A.1.4 el coeficiente a_{ki} corresponde al número de átomos del elemento k en la especie i , b_k es la abundancia del elemento k y N es el número de elementos presentes en el sistema. Así, la minimización de la energía libre de Gibbs es un problema de optimización restringida que puede ser resuelto por diferentes técnicas. Una de ellas es el método de los multiplicadores de Lagrange. La solución detallada al problema del cálculo del equilibrio químico se muestra en el apéndice A.

2.2.1.4 Limitaciones cinéticas en el horno de reacción.

El equilibrio químico predice la producción de cantidades significativas de H_2 y CO en el horno de reacción. Se ha mostrado que el H_2 proviene principalmente de la descomposición térmica del H_2S que ocurre a temperaturas superiores a $900^\circ C$. En el caso del CO se ha mostrado que este se genera principalmente a partir CO_2 por la reacción con H_2S y/o la descomposición de CO_2 . En todos los casos las composiciones calculadas en el equilibrio dan como resultado una cantidad mayor de H_2 y de CO que la observada en planta. También se ha mostrado de manera indirecta, que la producción de CO se incrementa con la temperatura, lo que apoya la teoría de que este se genera principalmente a partir de la desintegración del CO_2 .

A principios de la década de los 90, la empresa *Western Research* fue capaz de obtener muestras de los productos que salen del horno de reacción antes de entrar a la caldera. Hasta antes de esta fecha, todas las muestras con la que se contó para fines de estudio se tomaron del efluente de la caldera. Estas muestras se consideraban representativas de lo que ocurre en el horno de reacción, salvo por algunas reacciones cuya velocidad se hace rápidamente insignificante -la reacción se *bloquea* [1]. Basados en el hecho de que en la caldera la corriente gaseosa se enfría de



una temperatura entre 900 y 1600°C a una temperatura entre 160 y 315°C en un tiempo entre 0.3 y 1.5 segundos, existe una alta probabilidad de que el H₂ y el S₂ reaccionen para formar H₂S.

Después de muchas pruebas, se ha mostrado que la concentración de H₂ determinada en el efluente de la caldera es significativamente menor que la concentración en el horno de reacción, lo que es consistente con la reasociación de H₂ con S₂ para formar H₂S. La cantidad de H₂ consumida en la caldera fluctúa entre el 26 y el 51% de lo producido en el horno, en tanto la concentración de H₂ en el efluente del horno, es en todos los casos, menor que el 80% de lo predicho por el equilibrio químico. La cantidad de CO producida en el horno de reacción, que se consume en la caldera al reaccionar con el S₂ para producir COS, varía entre 29 y 37%. La cantidad de CO que sale de la caldera es menor que el 85% predicho por el equilibrio químico. Como entre el 93 y el 98% del carbón que se alimenta va en forma de CO₂, se concluye que este es la fuente principal del CO. Estos resultados muestran que la recombinación se favorece a la baja temperatura de la caldera. *Western Research* reporta que la desaparición de CO se balancea con la aparición de COS, producido por la reacción de CO con S₂ que es muy rápida y no tan fácil de bloquear. En el estudio de *Western Research* se atribuye la desaparición del CO a la formación de COS, por lo que la mayor cantidad se produce en la caldera no en el horno de reacción^[1].

El cálculo del equilibrio químico muestra que se producen cantidades insignificantes de COS y CS₂ en el horno de reacción. Esto es lógico, ya que si se provee del tiempo de residencia suficiente para alcanzar el equilibrio, las reacciones de hidrólisis —que son más lentas que la combustión— alcanzarán altas conversiones de COS y CS₂ a H₂S. Las cantidades significativas de COS que se detectan en el efluente de la caldera se deben a que la mayor parte de este de forma de manera posterior, y a que las reacciones de hidrólisis son lentas y generalmente se bloquean en la caldera antes de alcanzar una conversión significativa. Las reacciones de hidrólisis de COS y CS₂ se muestran en la tabla 1.2.3 en las posiciones 8 y 21. Los balances de materia basados en muestras tomadas en el efluente de la caldera, muestran que se tienen concentraciones de COS y CS₂ que son sustancialmente mayores a las predichas por el cálculo del equilibrio en el horno de reacción. Aun cuando la mayoría del COS se forma aparentemente en la caldera, la concentración de COS en el efluente del horno de reacción es mayor a lo que predice el equilibrio químico.

Los altos niveles del COS aparecen en conjunción con altos niveles de CO, cuya producción se atribuye a la presencia de CO₂. Esto respalda el argumento de que la reacción entre CO y azufre elemental es la principal



fuelle de COS, esto se muestra en la reacción 3 y 4 de la tabla 1.2.3. Otras muchas reacciones posibles se muestran en la tabla 1.2.3.

La producción de CS₂ se relaciona con la presencia de hidrocarburos en la alimentación. Esta suposición se respalda por la producción comercial de CS₂ a partir de hidrocarburos saturados y azufre elemental mediante las reacciones 16 y 17 de la tabla 1.2.3. También se ha mostrado indirectamente que la formación de COS y CS₂ en el horno de reacción es función de la temperatura de la flama. La concentración de CS₂ aparentemente decrece cuando la temperatura se incrementa. Este hecho no es muy claro y se atribuye o bien a que se forma menos CS₂ o a que una vez formado se hidroliza rápidamente. La concentración de COS alcanza un nivel máximo y decrece con el incremento de la temperatura. Se concluye que en el horno de reacción, el CS₂ es relativamente fácil de formar y de hidrolizar, en tanto que el COS es lento en su formación y muy difícil de hidrolizar una vez formado. Así, la formación de COS y CS₂ es función de la composición de la alimentación, la temperatura de la flama y de los tiempos de residencia^[11].

2.2.1.5 Correlaciones empíricas.

En 1974 Fischer^[3] presentó unos nomogramas para calcular el porcentaje en volumen de los compuestos en mayor proporción en el efluente del horno de reacción Claus. Estos diagramas están en función de la composición de H₂S, CO₂ y CH₄, se asume que la composición de H₂O se mantiene en un 5.6% en volumen. Fischer asume reacciones particulares para la formación de los diferentes productos.

Los nomogramas se generaron basados en constantes de equilibrio a presión constante y entalpías de formación de gases ideales, con excepción del nomograma de CS₂ que fue corregido con el fin de representar la información de planta de manera adecuada. Las concentraciones medidas para CS₂ fueron hasta 200 veces las concentraciones calculadas. Según el autor los nomogramas representan de manera aceptable la operación de plantas comerciales aunque no se proporcionan en el trabajo comparaciones o referencias. En las tablas 2.2.1 y 2.2.2 se muestran los ajustes a los nomogramas de Fischer que se emplean en este trabajo^[18].



Tabla 2.2.1.
Ajuste a los
nomogramas de
Fischer para
COS y CS₂.

$$XCOS = 0.5527707 + 0.2411337E-01X_1 + 0.1665014E-01X_2 - 0.5366589E-03X_1^2 - 0.2098472E-02X_2^2 + 0.2319453E-05X_1^3 + 0.3417893E-04X_2^3 - 0.8989751E-03X_1X_2 + 0.8299466E-05X_1^2X_2 + 0.2574604E-04X_1X_2^2 - 0.1222054E-06X_1^2X_2^2$$

$$XCS_2 = 0.4119573 - 0.2091564E-01X_1 - 0.4534771E-01X_2 + 0.3874792E-03X_1^2 + 0.1515525E-02X_2^2 - 0.2224218E-05X_1^3 + 0.1490550E-05X_2^3 + 0.1533786E-02X_1X_2 - 0.1164956E-04X_1^2X_2 - 0.4548239E-04X_1X_2^2 + 0.3382924E-06X_1^2X_2^2$$

Donde :

- X₁ : Por ciento volumen de H₂S en gas ácido -base húmeda.
- X₂ : Por ciento volumen de CH₄ en gas ácido -base húmeda.
- XCOS : Por ciento volumen de COS en gas de proceso.
- XCS₂ : Por ciento volumen de CS₂ en gas de proceso.

Tabla 2.2.2.
Ajuste a los
nomogramas de
Fischer para H₂
y CO⁽¹⁷⁾.

$$xH_2 = \exp(-11.6087 + 15.6296x_1 + 50.409x_2 - 13.2062x_1^2 - 107.956x_2^2 - 66.45x_1x_2 + 4.8116x_1^3 + 74.1715x_2^3 + 25.8305x_1^2x_2 + 67.3687x_1x_2^2)$$

$$xCO = 0.001517 - 0.02975x_1 + 0.1003x_2 + 0.09735x_1^2 + 0.4129x_2^2 + 0.5854x_1x_2 - 0.07284x_1^3 - 0.9625x_2^3 - 0.1797x_1^2x_2 - 0.3267x_1x_2^2$$

Donde :

- x₁ : Fracción mol de H₂S en gas ácido -base húmeda.
- x₂ : Fracción mol de CH₄ en gas ácido -base húmeda.
- xCOS : Fracción mol de COS en gas de proceso.
- xCS₂ : Fracción mol de CS₂ en gas de proceso.

En 1985, Sames y Paskall de la empresa *Western Research*, presentaron una serie de correlaciones empíricas que predicen las composiciones de CO, H₂, COS, CS₂ y azufre -como S₁- en el efluente de un horno de reacción cinéticamente limitado. Las correlaciones son resultado del ajuste de datos de planta. Las plantas investigadas fueron tanto de configuración en flujo directo, como de procesamiento en flujo dividido, con gases ácidos de entre 8 y 98% mol de H₂S de concentración y contenido de hidrocarburos entre 0.1 y 5.0% mol. Las correlaciones muestran que el equilibrio no se alcanza en el horno de reacción. También se muestra que no es posible modelar cinéticamente el reactor, debido a que no se tiene



una lista completa de las reacciones que ocurren y porque para las reacciones que se sabe que ocurren, no se disponen de expresiones de velocidad de reacción. Las correlaciones *Western Research* se muestran en la tabla 2.2.3⁽¹¹⁾.

Tabla 2.2.3.
Las correlaciones
Western Research.

$R(\text{CO})$ =fracción de carbón que entra al horno y forma CO $R(\text{CO})=0.002A^{0.0345}\exp(4.53A)$
$R(\text{H}_2)$ =fracción de H_2S que entra al horno y se descompone en H_2 y S $R(\text{H}_2)=0.056\pm 0.024$
$R(\text{COS})$ =fracción de carbón que entra al horno y forma COS $R(\text{COS})=0.01 \tan_{\text{deg}}(100A)$ para $0\leq A\leq 0.86$ $R(\text{COS})=0.143$ para $A>0.86$
$R(\text{CS}_2)$ =fracción de carbón en hidrocarburos que entra al horno y forma CS_2 $R(\text{CS}_2)=2.6A^{0.971}\exp(-0.96A)$
$R(\text{S})$ =fracción de H_2S que entra al horno y forma azufre elemental $R(\text{S})=1.58A^{1.099}\exp(-0.73A)$
Donde A es la fracción mol de H_2S en el gas ácido, dado en base seca.

2.2.1.6 Estudios cinéticos en el horno de reacción

Dowling y colaboradores (1990), investigadores del *Alberta Sulphur Research* de la Universidad de Calgary, estudiaron la cinética de una sola reacción, la reacción reversible entre H_2 y S_2 para formar H_2S -reacción 22 de la tabla 1.2.2. Ahí se concluye que la reacción es muy rápida y se muestra que la baja temperatura favorece la reacción directa, mientras que la alta temperatura favorece la reacción inversa, es decir, la descomposición térmica de H_2S . Entonces, el consumo de H_2 se vuelve más significativo que la descomposición de H_2S a la temperatura que predomina en la caldera, fenómeno opuesto a lo que ocurre en el horno de reacción. Los autores también formularon una expresión de velocidad para la reacción y evaluaron los factores de frecuencia y las energías de activación. La reacción directa es de primer orden respecto a H_2 y S_2 , es decir global de segundo orden, mientras que la reacción inversa es de primer orden respecto a H_2S . Se concluyó también que al enfriar súbitamente los gases que abandonan el horno de reacción, se puede maximizar la producción de S_2 y H_2 en el horno, el enfriamiento de 1300°C hasta 600°C en un tiempo del orden de 0.05 segundos es necesario para preservar hasta el 80% del H_2 inicial⁽¹¹⁾.



2.2.1.7 Simulación del horno de reacción.

Para simular al horno de reacción se considera que este se comporta como un reactor adiabático. Para calcular las composiciones en el equilibrio se efectúa una *minimización modificada de la energía libre de Gibbs*, tal como se detalla en el Apéndice A. Se imponen restricciones adicionales a las especies cuya producción se ve alterada por la presencia de especies cuya producción o consumo ocurre a través reacciones limitadas cinéticamente, tales como COS, CS₂, H₂ y CO. Las restricciones adicionales se establecen fijando el número de moles en el *equilibrio modificado* para estas cuatro especies. Las restricciones se calculan mediante métodos alternos tales como el ajuste a los nomogramas de Fischer y las correlaciones *Western Research* mostradas en la sección 2.2.1.5. El programa tiene la capacidad de calcular las restricciones adicionales por medio de las correlaciones mencionadas, o bien el número de moles puede calcularse en el equilibrio sin imponer ninguna restricción adicional.

Si bien el horno de reacción es un reactor adiabático, con el fin de apegar los resultados de la simulación con los datos de planta, se puede ajustar la temperatura de flama mediante un factor llamado *índice térmico* cuya definición se establece a continuación.

$$\alpha_{\text{térmico}} = \frac{t_{\text{operación}} - t_{\text{entrada}}}{t_{\text{adiabática}} - t_{\text{entrada}}} \quad 2.2.2$$

2.2.1.8 Simulación de la caldera.

El módulo que simula a la caldera hace uso de tres parámetros con el fin de representar la reacción entre las especies químicas debido al descenso de temperatura dentro de la caldera. Estos parámetros son las *temperaturas de bloqueo*, e indican la temperatura en que el componente seleccionado se excluye del cálculo del equilibrio químico, con lo que se *bloquean* todas las reacciones en que esta especie participa. Se establecen temperaturas de bloqueo para tres componentes, H₂, CO y H₂S. Por encima de la temperatura de bloqueo, la especie seleccionada participa en el equilibrio químico, en tanto que por debajo de la temperatura de bloqueo el número de moles de la especie seleccionada se mantiene constante.

Los valores asignados a las temperaturas de bloqueo son producto de la experiencia en la operación de plantas de recuperación de azufre, y pueden servir como parámetros para el ajuste entre los datos de planta y los resultados de la simulación. En la literatura^[2] se recomiendan los siguientes valores para las temperaturas de bloqueo: para H₂ de 1038°C,



para CO de 1093°C y para H₂S de 56°C debajo de la temperatura de entrada a la caldera. A falta de otra referencia, los valores citados se emplean como valores por omisión. Adicionalmente, a pesar de que los estudios muestran que el COS se forma en la caldera y no en el horno de reacción, se considera que todo el COS y el CS₂ se forman en el horno de reacción y que la cantidad producida no cambia dentro de la caldera. Esto, debido a que en la caldera se recurre al cálculo del equilibrio químico que no predice la formación significativa de COS y CS₂ a bajas temperaturas. La única forma de representar la formación de COS y CS₂ es mediante las ecuaciones empleadas en el horno de reacción.

2.2.2 Simulación de los convertidores catalíticos.

En los convertidores catalíticos se convierte una cantidad extra de azufre, adicional a la producida en la etapa térmica. Una función importante de los convertidores catalíticos –específicamente del primero-, es la hidrólisis del COS y CS₂ formados en la etapa térmica, las reacciones de hidrólisis para estos compuestos se muestran en la tabla 1.2.3 en las posiciones 8 y 21 respectivamente. El equilibrio químico para estas reacciones se favorece termodinámicamente a baja temperatura, pero se ha mostrado que la conversión es casi completa sólo a una temperatura cercana a los 370°C^[8], donde la velocidad de reacción se incrementa con la temperatura. Generalmente se asume que el COS y el CS₂ sufren una hidrólisis rápida a H₂S a una temperatura entre 315 y 370°C en la presencia de un catalizador. Así entonces, si se opera el primer convertidor a una temperatura suficientemente alta, se puede alcanzar una conversión alta para la reacción de hidrólisis de COS y CS₂ a H₂S.

Los catalizadores que se emplean normalmente en el proceso Claus son tanto de bauxita natural en forma granular como de alúmina en forma de pastillas o esferas. Para plantas de alta eficiencia, se prefiere alúmina de alta actividad. Es importante que el catalizador tenga resistencia al desgaste y a la relativamente alta temperatura a la que se expone durante los procesos de regeneración. Además, dado que el proceso Claus opera a bajas presiones –entre 270 y 620 mmHg man- la forma geométrica del catalizador debe ser tal que no provoque caídas de presión excesivas^[8].

Para la simulación de los convertidores catalíticos, se considera que se comportan como reactores adiabáticos. Tal como se hizo con la etapa térmica, en la etapa catalítica también se recurre a una *minimización modificada de la energía libre de Gibbs* con el fin de representar de manera adecuada las limitaciones cinéticas existentes en los convertidores catalíticos, relacionadas con las reacciones de hidrólisis de COS y CS₂. Los modelos cinéticos empleados para representar la hidrólisis de COS y CS₂,



son los propuestos por Kerr y Paskall^[18] y se muestran en las ecuaciones siguientes.

$$\frac{d[\text{COS}]}{dz} = -A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \frac{[\text{COS}]y}{V_a} \quad 2.2.3$$

$$\frac{d[\text{CS}_2]}{dz} = -A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \frac{[\text{CS}_2]y}{V_a} \quad 2.2.4$$

En las ecuaciones 2.2.3 y 2.2.4, y es la fracción hueca disponible del lecho catalítico, V_a es la velocidad lineal aparente -velocidad superficial- del gas, z es la profundidad del catalizador en el reactor, A_1 y A_2 son los factores preexponenciales, E_1 y E_2 son las energías de activación. Las ecuaciones 2.2.3 y 2.2.4 se pueden reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{dY_1}{dZ} = -k_1 t \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) Y_1 \quad 2.2.5$$

$$\frac{dY_2}{dZ} = -k_2 t \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) Y_2 \quad 2.2.6$$

En donde Y_1 se define como $[\text{COS}]/[\text{COS}]_{\text{entrada}}=(1-X_1)$, X_1 es la conversión de COS en la reacción de hidrólisis. Similarmente Y_2 se define por la relación $[\text{CS}_2]/[\text{CS}_2]_{\text{entrada}}=(1-X_2)$, X_2 es la conversión de CS_2 . El término Z se define como z/L donde L es la longitud del reactor, t se define como L/V_a , k_1 se define como yA_1 y k_2 se define como yA_2 .

Las constantes k_1 , E_1 , k_2 y E_2 son propias de cada catalizador. En este trabajo se supone que el catalizador cargado en los convertidores Claus es de bauxita de malla 2-4. Para este catalizador $k_1=44.58 \text{ seg}^{-1}$, $E_1=5685 \text{ cal/mol}$, $k_2=32.09 \text{ seg}^{-1}$ y $E_2=5941 \text{ cal/mol}$. Típicamente el tiempo de residencia aparente, t , es de 5 segundos para los convertidores Claus^[18].

Para modelar al reactor se supone que este se comporta como un reactor adiabático en flujo tapón unidimensional con un perfil lineal de temperatura^[18].

$$T = T_{\text{entrada}} + Z(T_{\text{salida}} - T_{\text{entrada}}) \quad 2.2.7$$

Combinando las ecuaciones 2.2.5, 2.2.6 y 2.2.7 resulta un sistema de ecuaciones diferenciales de cuya solución se conoce la fracción remanente - Y - de COS y CS_2 en las reacciones de hidrólisis. Las otras dos especies con limitaciones cinéticas, H_2 y CO , se mantienen constantes en el cálculo del equilibrio químico, ya que no se consumen ni producen de manera



significativa durante la operación. Sólo en el primer convertidor se hace uso de las ecuaciones cinéticas para calcular la hidrólisis de COS y CS₂, en el resto de los convertidores catalíticos, el número de moles de estas especies se mantiene constante.

En la figura 1.2.1 se muestra que la conversión a azufre elemental en la región catalítica aumenta al disminuir la temperatura. Por ello se busca que la temperatura de operación de los convertidores catalíticos sea baja, a excepción de primero, teniendo como límite la temperatura en la que el azufre alcanza su punto de rocío. Idealmente, la temperatura de salida de los convertidores debiera ser igual a la del punto de rocío del azufre^[13], en la realidad aun pequeñas variaciones en las condiciones de operación tienen como consecuencia que el azufre se deposite sobre el catalizador desactivándolo. Por ello es preferible operar a una temperatura superior a la del punto de rocío del azufre. En una planta bien controlada se opera entre 3 y 14°C encima del punto de rocío, 8°C arriba del punto de rocío se considera un margen conservador^[13].

Conforme el catalizador se desactiva, la temperatura de salida es inferior a la temperatura de reacción adiabática debido a la disminución en la producción de azufre elemental. Con el fin de modelar este hecho, se define un factor de ajuste, el *índice cinético*, definido de manera similar al índice térmico de la ecuación 2.2.2, que tiene como fin modelar la desactivación del catalizador.

2.2.3 Simulación de los condensadores de azufre.

La mezcla gaseosa que se alimenta a los condensadores se trata como una mezcla vapor-gas, donde el azufre se considera *vapor*, ya que es el componente que se encuentra relativamente cerca de la temperatura de condensación a la presión del sistema, y el resto de los componentes se consideran *gases* ya que se encuentran relativamente sobrecalentados. Se hace uso de la definición de humedad absoluta de Grosvenor, mostrada en la ecuación siguiente, dada en función de presiones parciales, donde *A* es el vapor y *B* es el gas^[16].

$$Y = \frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A}{p_{total} - p_A} \cdot \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de gas}} \quad 2.2.8$$

En la saturación, la presión parcial del vapor en la mezcla vapor-gas -*p_A*- es igual a la presión de vapor -*p^o_A*- a la temperatura del sistema. Tal como se mencionó en el primer capítulo, el azufre en fase vapor se compone de



una mezcla de polímeros que van desde S_2 hasta S_{10} . Por ello es necesario contar con una ecuación que represente la presión total de vapor ejercida por el líquido, el cual dicho sea de paso, es exclusivamente S_8 . Para calcular la presión de vapor del azufre se hace uso de la ecuación de Meisen y Bennet que cubre un intervalo de temperaturas entre el punto de fusión (119°C) y la temperatura crítica del azufre (1040°C). La ecuación de Meisen y Bennet es producto del ajuste hecho a datos experimentales de varios autores. Con una excepción, la diferencia entre el valor experimental y el valor predicho por la ecuación es menor que 4.5% y generalmente menor a 3%. La excepción ocurre a 1000°C en donde se reporta una presión de vapor experimental de 144.5 atm en tanto que la ecuación predice una presión de vapor de 157.1. Probablemente la medición de esa presión de vapor sea inexacta, ya que no coincide con la dada por otros autores. La ecuación de Meisen y Bennet para la presión de vapor del azufre se muestra en la tabla siguiente^[10].

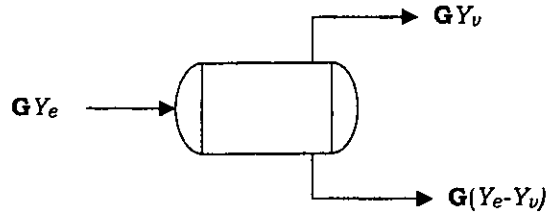
Tabla 2.2.4.
Ecuación de presión
de vapor de Miesen y
Bennet ^[9]

$\ln(p_{\text{azufre}}^o) = a + bT + cT + dT^2$
Donde : a = -1.61732 b = 0.00542412 c = 1439.83 d = -2208.580 La presión de vapor en atm y la temperatura en K.

Dentro de los condensadores ocurre el siguiente fenómeno: la mezcla inicia su condensación en la corriente gaseosa en lugar de la superficie de los tubos, lo que provoca la formación de una *niebla* producto de la aglutinación de partículas muy pequeñas de azufre y del arrastre de azufre líquido por la corriente gaseosa. La niebla una vez formada es difícil de retener con mallas o coalescedores debido al tamaño de las partículas^[13]. En consecuencia, se debe de agregar al azufre no condensado calculado por el equilibrio, el azufre arrastrado por la corriente gaseosa. Esta corrección se hace mediante un parámetro, la *fracción arrastrada*, que se incorpora en las ecuaciones del balance de masa. Esta fracción arrastrada corresponde a la fracción del azufre que condensa según el equilibrio, pero es arrastrado por razones puramente mecánicas. La cantidad de azufre arrastrado no puede calcularse, es un valor producto de la experiencia, es un parámetro que puede usarse como factor de ajuste entre los datos de planta y la simulación, ya que en la práctica no existen valores disponibles para este parámetro^[9]. A continuación se muestra el balance de materia para el condensador.



Figura 2.2.2
Balance de materia en el condensador.



Fracción de azufre recuperado:

$$f_v = Y_v / Y_e \quad 2.2.9$$

$$f_l = (Y_e - Y_v) / Y_e = 1 - f_v \quad 2.2.10$$

Balance de azufre considerando arrastre:

$$n_i^l = (1 - f_v)(1 - f_a)n_i^e \quad 2.2.11$$

$$n_i^v = f_v n_i^e + (1 - f_v)f_a n_i^e \quad 2.2.12$$

Aquí G representa al flujo de gas seco, v la corriente vapor y l la corriente líquida. El término n_i corresponde a los moles de las especies S_2 , S_6 y S_8 en la fase vapor o líquido. La fracción arrastrada se denota por el término f_a . El balance de energía para el condensador se muestra a continuación:

$$Q = H_v + H_l - H_e \quad 2.2.13$$

Para las mezclas vapor-gas, las entalpías por mol de gas seco se calculan según la ecuación siguiente.

$$H' = H_B |'_{t_{ref}} + Y(H_A |'_{t_{roc}} + \lambda_{t_{roc}} + H_A |'_{t_{ref}}) \quad 2.2.14$$

En la ecuación 2.2.14, t_{ref} es la temperatura de referencia para el cálculo de las entalpías, t_{roc} es la temperatura de rocío de mezcla, $\lambda_{t_{roc}}$ es el calor latente de vaporización del vapor a la temperatura de rocío y t es la temperatura de la mezcla^[6]. La temperatura de rocío puede calcularse al resolver en t la ecuación 2.2.15, en donde Y_s es la humedad de saturación, calculada como el cociente entre los moles de vapor y los moles de gas seco.

$$f(t) = p_A^o(t) - Y_s(p_{total} - p_A^o(t)) = 0 \quad 2.2.15$$



2.3 Herramienta de análisis: módulos de análisis y control.

2.3.1 Módulos de análisis

Las unidades descritas en esta sección, si bien no forman parte del proceso de recuperación de azufre, son extensiones que se incluyen en el modelo de la planta con el fin auxiliar al usuario en su análisis. El módulo de análisis es una unidad que tiene como fin efectuar un análisis de sensibilidad de variable. En él, se selecciona una variable de la planta Claus, tal como el flujo de aire suministrado a la planta o la fracción de división de alguna corriente, y se varía dentro de intervalo con incrementos regulares. Mientras se hace esta variación se monitorean otras variables dentro de la planta con el fin de observar el efecto.

Sirva el siguiente como ejemplo de la utilidad de un módulo de análisis: se desea observar el efecto de variar el flujo de aire suministrado a la planta sobre la recuperación global de azufre. En este caso la variable manipulada es el flujo de la corriente de aire y la variable monitoreada es la recuperación global de azufre. Una vez terminado el análisis se tiene en forma de tabla el efecto de la variación de una variable en la otra.

2.3.2 Módulos de control.

Los módulos de control son una extensión natural de los módulos de análisis. El módulo de control permite establecer el valor de una variable mediante la manipulación de otra variable perteneciente al modelo de la planta. Al igual que el módulo de análisis, existe una variable monitoreada cuyo valor se desea establecer y una variable manipulada que se varía para llegar a este fin. Este proceso es iterativo, para la solución del problema se aplica el método de la secante.





Un hombre no es otra cosa que lo
que hace de sí mismo.

Jean Paul Sartre

Capítulo 3. Descripción del programa.

3.1 Lo nuevo en ésta versión.

Como resultado de este trabajo se tiene una versión nueva del programa que simula el proceso de recuperación de azufre, a esta nueva versión se le ha dado el nombre de *WinClaus*. El programa fue escrito íntegramente en el lenguaje llamado *Delphi*. En el apéndice B se muestra el procedimiento a seguir para efectuar la simulación de una planta de recuperación de azufre con *WinClaus*.

En la nueva versión se hicieron las siguientes mejoras.

En la interfaz del usuario:

- El programa es una aplicación MDI para *Windows* de 32 bits. Cuenta con una ventana principal que funciona como contenedor de todas las ventanas secundarias.
- Se permite que el usuario cree sus propios esquemas de proceso o bien modifique alguno existente.
- La información sobre configuración del proceso y sus características, se puede almacenar en archivos cuyos nombres siguen la convención de *Windows* de 32 bits.
- El sistema de unidades se establece según las necesidades del usuario, en el caso de las presiones el programa es capaz de manejar tanto presiones absolutas o manométricas.
- Se pueden especificar las composiciones de las corrientes alimentadas en cualquier base, ya sea como fracción o flujo de los componentes. Las unidades de flujo total son a elección del usuario.
- El reporte de los componentes en las corrientes puede hacerse en términos de fracciones o de flujos, estos últimos en cualquier conjunto de unidades.
- Los valores de temperatura y presión considerados como estándar, así como la presión local pueden ser modificados por el usuario.
- La captura de datos se hace mediante ventanas. En el caso de opciones múltiples no se recurre a palabras clave, todo el manejo se hace mediante listas desplegables.
- La simulación se puede hacer en dos modalidades, una *muda* en donde el programa efectúa la simulación sin ninguna interacción con el usuario, y la otra mediante un *cuadro de controles* donde el usuario puede ver los mensajes que el programa genera durante la ejecución.



Capítulo 3. Descripción del programa

- Se cuenta con un sistema de verificación que revisa los datos proporcionados por el usuario con el fin de detectar errores u omisiones.
- El reporte de la simulación puede ser global, por módulos o por corrientes.
- Todos los resultados pueden ser almacenados en archivos con formato de texto enriquecido -RTF-, archivos de texto plano -ASCII- o bien enviados a impresión.
- El programa cuenta herramientas adicionales como una calculadora y un pequeño cuaderno de notas. Todas las ventanas que muestran resultados tienen la capacidad de copiar el texto seleccionado al *portapapeles*, con lo que los resultados pueden ser exportados a cualquier otra aplicación de *Windows*.
- Los diagramas de flujo pueden ser impresos directamente desde el programa.
- Se cuenta con ayuda general sobre las funciones del programa. La ayuda puede consultarse directamente en el ambiente de *WinClaus*.

En la estructura interna del programa:

- Se mejoró de manera significativa la *modularidad* del programa.
- Se rediseñó el núcleo del programa, encargado de llevar a cabo la simulación modular.
- Se mejoró la biblioteca de funciones para el cálculo de propiedades físicas y termodinámicas.
- Se implantó un sistema de manejo de errores que permite una ejecución sin que el programa se *congele* o aborte en caso de ocurrir algún error.

En los modelos de las unidades de proceso:

- Se mejoraron las rutinas que calculan tanto la cantidad de agua contenida en el aire y el gas ácido como la temperatura de rocío del azufre.
- Se mejoró el modelo que simula tanto a los hornos de reacción como a los convertidores catalíticos, implementando una *minimización modificada de la energía libre de Gibbs*, con lo que se toman en cuenta las reacciones limitadas cinéticamente que ocurren en las unidades de proceso. Se establecieron dos factores, el índice térmico y el índice cinético, que tienen como fin ajustar los resultados del horno de reacción a los datos de planta y modelar la desactivación del catalizador en los convertidores catalíticos.



- Se reescribió la rutina que simula a la caldera con el fin de que contemplara los fenómenos que ocurren en su interior. Se implantó el concepto de *temperatura de bloqueo*.
- Se mejoró la rutina que simula a los condensadores de azufre con el fin de considerar el equilibrio físico y el arrastre de azufre debido a la formación de niebla.
- Se programaron dos módulos totalmente nuevos que tienen como fin analizar los esquemas de proceso. Uno de ellos permite observar el efecto de manipular una variable dentro de un intervalo sobre otras variables, y el otro funciona como un control por retroalimentación, que permite que el valor de una variable se ajuste a especificación del usuario mediante la manipulación de otra variable dentro del esquema de proceso.

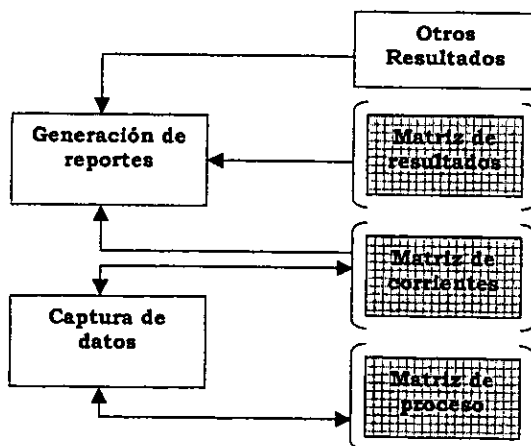
3.2 Estructura interna del programa.

En el programa coexisten dos conjuntos de rutinas: unas tienen como fin la gestión de la interfaz de usuario, y las otras se encargan de calcular y tienen un contacto muy limitado con las rutinas encargadas de la gestión de la interfaz de usuario.

3.2.1 Rutinas encargadas de la interfaz de usuario.

Estas rutinas tienen como fin establecer una comunicación apropiada entre el usuario y la sección del programa encargada de efectuar la simulación. Esta comunicación tiene que ver básicamente a la captura de datos y a la generación de reportes. Es también mediante la interfaz de usuario que puede establecerse o modificarse la topología del proceso.

Figura 3.2.1.
Estructura de la
interfaz de usuario.

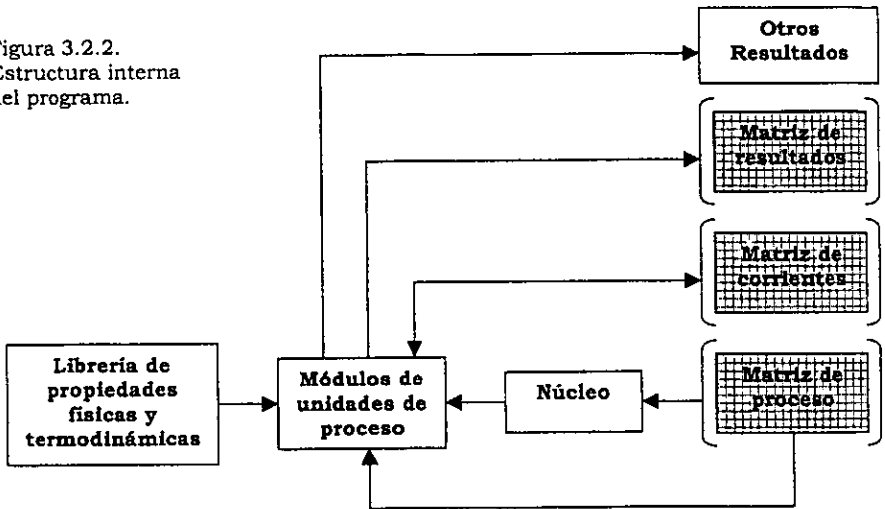




3.2.2 Rutinas encargadas de efectuar la simulación.

Esta sección del programa se encarga de la simulación del proceso. La parte principal esta constituida por un *núcleo* que se encarga de coordinar a todas las rutinas necesarias durante la simulación. El núcleo es también es el encargado de generar todos los resultados y mensajes que posteriormente son mostrados en pantalla por la interfaz de usuario.

Figura 3.2.2. Estructura interna del programa.

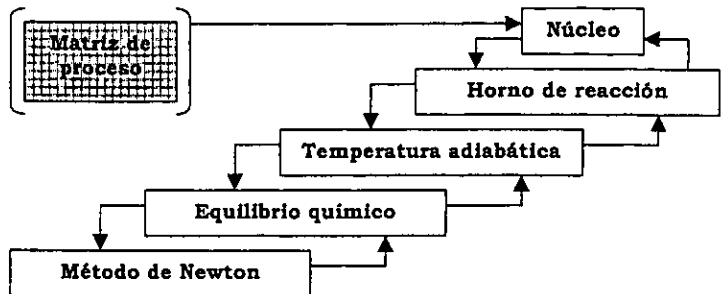


3.2.3 Manejo de errores.

El programa posee un sistema que permite el manejo de errores, este se desarrolló mediante el empleo de dos técnicas: la comprobación después de la ejecución y el manejo por excepción. La comprobación después de la ejecución se implanta en las rutinas donde se presume que pueden ocurrir errores. Entre los resultados devueltos por las rutinas se incluyen códigos de error que permiten la toma de decisiones respecto a la ejecución del programa. Para ilustrar el funcionamiento del manejo de errores se considera el caso de la simulación del horno de reacción.



Figura 3.2.3.
Ejemplo
aplicación del
manejo de
errores.



En este ejemplo el *núcleo* llama a la rutina encargada de simular al horno de reacción, esta a su vez llama a la rutina encargada de calcular la temperatura de reacción adiabática, común al horno de reacción y a los convertidores catalíticos. Dentro de la rutina encargada de calcular la temperatura adiabática, es necesario conocer las composiciones en el equilibrio por lo que se le llama repetidamente a la rutina que lo calcula. Dentro de la rutina que calcula el equilibrio químico se llama a una rutina que aplica el método de Newton que resuelve un conjunto de ecuaciones no lineales. Si suponemos que en la resolución del módulo ocurre un error en el nivel mas bajo, es decir durante la aplicación del método de Newton donde por ejemplo no se encontrara la solución al sistema de ecuaciones no lineales, se retorna un código de error al nivel superior siguiente y así sucesivamente hasta el *núcleo*. Es el *núcleo* quien toma la decisión final sobre continuar con la simulación o detener la ejecución.

El manejo por excepción hace uso de la gestión de errores propia de *Delphi*. Una excepción es una condición de error o un evento que interrumpe la ejecución normal de una aplicación, ejemplos de excepciones son la falta de memoria, la división entre cero o los errores en la lectura y escritura de un fichero. Los errores así generados se manejan tal como se describió en el párrafo anterior.





Las ganas de vivir y el arte de
soñar van por la misma vereda.

Alejandro Lerner.

Capítulo 4. Simulación y discusión de resultados.

4.1 Modificaciones hechas en las unidades de proceso.

La modificación más importante al programa que simula el proceso de recuperación de azufre se hizo en el horno de reacción, los convertidores catalíticos y la caldera. Ahí se adicionó un conjunto extra de restricciones en la minimización de la energía libre de Gibbs con el propósito de modelar la producción o desaparición de ciertas especies mediante reacciones limitadas cinéticamente, todo con el fin de representar de manera más fiel la operación de las unidades de proceso.

El parámetro más importante dentro de la planta Claus es la cantidad de aire suministrado. La cantidad óptima de aire no se puede calcular tomando como base sólo el análisis del gas ácido. En el horno de reacción, la producción de H_2 y CO modifica la demanda de oxígeno, así la cantidad óptima de aire se encuentra entre dos límites, la demanda considerando sólo el equilibrio químico en el horno de reacción y la cantidad estequiométrica, es decir el aire necesario para oxidar una tercera parte del H_2S alimentado^[7].

Con el fin de validar del modelo propuesto, en donde se incluyen a las especies producto de reacciones limitadas cinéticamente, se analizaron cuatro casos que se describen en las secciones siguientes.

La información presentada en los casos 1, 2 y 3 corresponde a diseño, la información del último caso analizado se toma de la literatura abierta^[18] y que corresponde a la operación de una planta industrial. En todos los casos se consideró la inclusión de las reacciones limitadas cinéticamente dentro del cálculo de la minimización de la energía libre de Gibbs.

En el caso de los hornos de reacción, la cantidad de COS , H_2 y CO se calcula con las correlaciones *Western Research*, la cantidad de CS_2 se calcula con el ajuste a los nomogramas de Fischer. En la caldera, los valores de las temperaturas de bloqueo se ajustan con el fin de representar de manera adecuada la información presentada. En los convertidores catalíticos se hace uso de la cinética de Kerr y Paskall con el fin de modelar la hidrólisis de COS y CS_2 que sólo ocurre de manera apreciable en el primer convertidor catalítico.

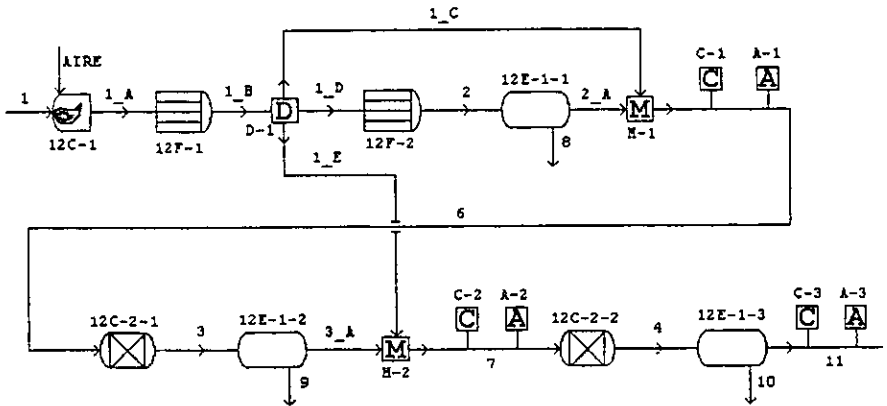


4.2 Caso 1.

4.2.1 Información disponible.

Para el análisis del caso 1, se dispone de la información de diseño, el diagrama de flujo de muestra a continuación.

Figura 4.2.1 Diagrama de flujo del caso 1.



WinGlaus

La planta analizada en el caso 1 es de procesamiento en flujo directo, tiene la característica de no poseer recalentadores antes de los convertidores catalíticos. Esta función se realiza extrayendo una porción de gas caliente del primer paso de la caldera que, posteriormente se mezcla con la corriente gaseosa fría proveniente del condensador. Dentro de la información disponible no se precisa la cantidad de gas caliente se debe extraer, sólo la temperatura final de la mezcla que entra al convertidor catalítico. Con este fin, en el modelo de la planta se incluyeron dos módulos de control –los módulos C-1 y C-2 de la figura 4.2.1- que tienen el propósito de calcular la cantidad que se debe desviar del primer paso de la caldera, en función de la temperatura de la mezcla entre la corriente de gas caliente y la de gas frío proveniente del condensador.

Tampoco se precisa la cantidad de aire suministrada a la planta. Para el análisis se consideró que la cantidad de aire suministrada a la planta es la óptima –término que se definirá posteriormente. La cantidad óptima de aire se calcula mediante un módulo de control –el módulo C-3 de la figura



anterior 4.2.1. La información disponible en el caso 1 se muestra a continuación.

Tabla 4.2.1.
Información de
diseño para el
caso 1.

Equipo / Corriente	Temperatura (F)	Presión (psia)
Derivación de primer paso de caldera	1200.00	16.00
Salida de segundo paso de caldera	600.00	15.70
Condensador 1	375.00	15.20
Mezcla precalentada 1	415.00	15.20
Condensador 2	375.00	13.90
Mezcla precalentada 2	400.00	13.90
Condensador 3	310.00	12.60

Tabla 4.2.2.
Información sobre la
corriente de gas
ácido alimentado a
la planta del caso 1.

Componente:	% mol
H ₂ O (vapor)	4.4058
H ₂ S	94.5946
HC	0.9996
Total (lbmol/h)	270.1
Peso molecular	33.30
MMSCFD	2.460
Presión (psia)	18.20
Temperatura (F)	100.0

4.2.2 Resultados.

Los resultados obtenidos en la simulación, reflejan de manera adecuada la información dada en diseño. Es importante mencionar que la información disponible sobre la planta analizada es limitada, no se reporta un análisis de los gases de cola.

Tabla 4.2.3.
Comparación entre
información de diseño
y resultados de la
simulación para el
caso 1.

Corriente	Información de diseño	Resultado de simulación
Mezcla precalentada 1	415.0°F	415.0°F
Mezcla precalentada 2	400.0°F	400.0°F
Salida de convertidor 1	547.0°F	547.6°F
Salida del convertidor 2	433.0°F	446.2°F
Fracción de 1_B desviada a 1_C	NC	0.03993
Fracción de 1_B desviada a 1_E	NC	0.02472

NC: No se conoce

Tabla 4.2.4.
Comparación entre
diseño y simulación
para la recuperación
de azufre y gas de
cola en el caso 1.

Variable	Información de diseño	Resultado de simulación
Recuperación global de azufre	95.71%	95.64%
Relación aire/gás ácido	NC	2.19
Relación H ₂ S/SO ₂ en gases de cola	NC	1.99

NC: No se conoce



Tabla 4.2.5.
Composición
calculada del gas
de cola para el
caso 1.

Nota: No se dispone de la composición de los gases de cola en la información de diseño.

Especie	% mol
H ₂ S	0.7519
SO ₂	0.3760
H ₂ O	33.2578
CO	0.1250
CO ₂	0.5412
COS	0.0436
CS ₂	0.0096
S ₆	0.0008
S ₈	0.0361
H ₂	3.2511
N ₂	61.6068

En la simulación, se emplearon las correlaciones *Western Research* para el cálculo de la cantidad producida de COS, H₂ y CO en el horno de reacción. La cantidad producida de CS₂ se calcula con el ajuste a los nomogramas de Fischer. Para modelar el primer paso de la caldera, se seleccionaron las temperaturas de bloqueo que permiten un mejor ajuste entre la información reportada y la simulada. En la simulación del segundo paso de la caldera, no se fijó ninguna temperatura de bloqueo, solo se redistribuyeron las especies de azufre. En la simulación del primer convertidor catalítico, se recurrió a la cinética de Kerr y Paskall con el fin de modelar la hidrólisis de COS y CS₂. La cantidad de CO y H₂ se mantuvo constante en los tres convertidores catalíticos.

4.3. Simulación del horno de reacción con y sin las limitaciones cinéticas.

Para observar el efecto de incluir o no la producción o consumo de especies limitadas cinéticamente en la simulación del horno de reacción y los convertidores catalíticos, se hace el siguiente estudio donde se toma como referencia a la planta analizada en el caso 1 y una variante. La planta es de procesamiento en flujo directo a la que se alimenta gas ácido con una concentración de H₂S de 94.5946%, 4.4058% de H₂O y 0.9996% de hidrocarburos, en la variante se modificó la composición a 77.0812% de H₂S, 6.1151% de H₂O, 15.4162% de CO₂ y 1.3875% de hidrocarburos.



4.3.1. Simulación del horno de reacción.

El aspecto más relevante en el horno de reacción está relacionado con la producción de COS, CS₂, H₂ y CO. En los resultados mostrados a continuación la producción de COS, H₂ y CO se calcula mediante la correlación *Western Research* que es el modelo que mejor se ajusta a la operación real^[11]. En el caso de CS₂, su producción se calcula mediante el ajuste al nomograma de Fischer que es preferible^[2]. La producción calculada de COS se muestra en la figura 4.3.1 comparada con los resultados de otros autores. El valor calculado cae en la región donde se ubican los datos de planta. En la figura 4.3.2, se muestra la producción de hidrógeno en el horno de reacción. La cantidad calculada cae en la región esperada, aunque cabe mencionar que los datos de planta están muy dispersos.

Figura 4.3.1.
Producción de COS
en el horno de
reacción^[18].

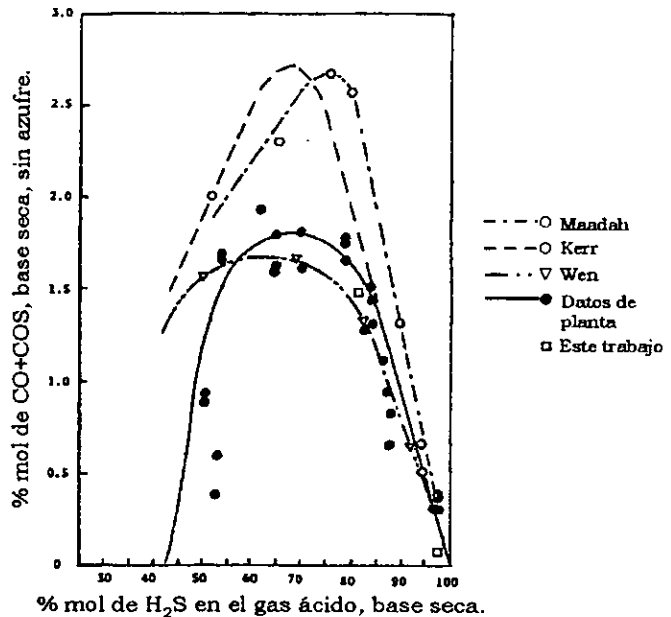
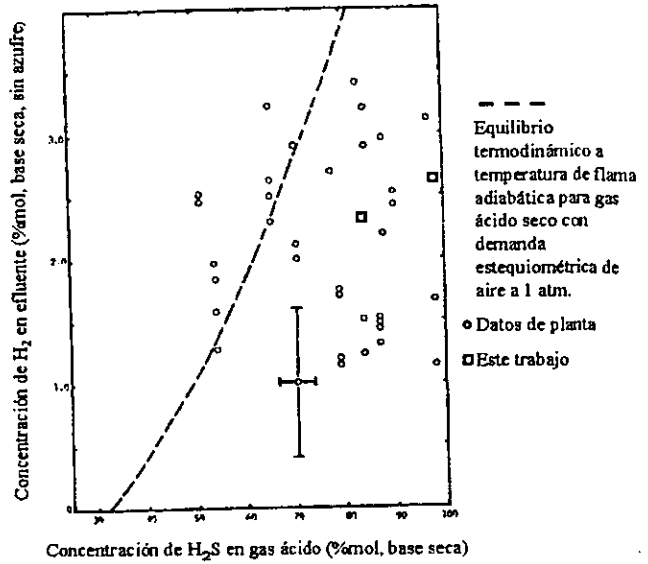




Figura 4.3.2.
Producción de H₂ en
el horno de
rección [7].



En la tabla 4.3.1 se muestra de manera detallada la producción de las especies limitadas cinéticamente en el horno de reacción comparada con la producción obtenida considerando sólo el equilibrio químico.

Tabla 4.3.1
Comparación en la
producción de
especies limitadas
cinéticamente en el
horno de reacción.

Especies limitadas cinéticamente en horno de reacción.	Considerando sólo el equilibrio químico (%mol)	Considerado la influencia de las limitaciones cinéticas (%mol)
COS	0.0060	0.0897
CS ₂	2.3237x10 ⁻⁵	0.0138
H ₂	4.3851	1.6623
CO	0.2119	0.1110

En la tabla se observa el comportamiento esperado al considerar la influencia de las reacciones limitadas cinéticamente. Se produce una mayor cantidad de COS y CS₂ y una menor cantidad de H₂ y CO que cuando sólo se considera el equilibrio químico. La eficiencia en la conversión a azufre elemental en el horno de reacción se muestra en la figura 4.3.3.

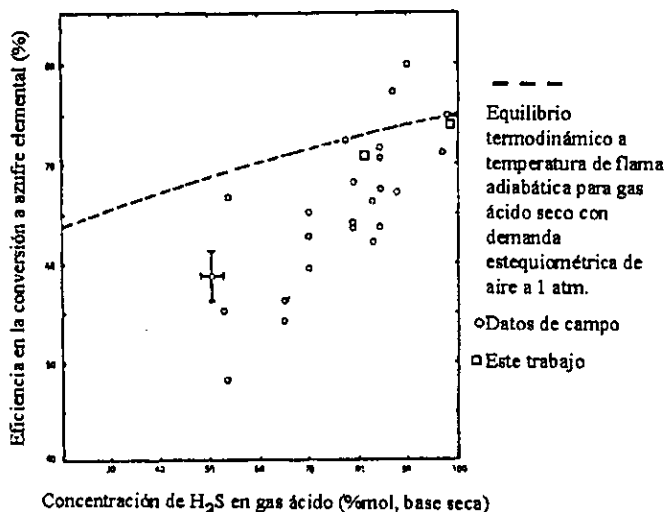
4.3.2 Simulación de la caldera.

La modificación más importante hecha en la simulación de la caldera, es la inclusión del concepto de temperatura de bloqueo. A excepción del trabajo



de Fischer^[3] que considera que el efluente de la caldera es representativo de lo que ocurre en el horno de reacción, en la literatura consultada no se encontró ninguna referencia en donde se hiciera un estudio sobre el comportamiento de esta unidad de proceso. Los valores de las temperaturas de bloqueo son producto sólo de la experiencia, y en la práctica se usan como parámetros de ajuste entre la información de planta y los resultados de la simulación⁽⁸⁾. En el presente trabajo, las temperaturas de bloqueo se emplearon como parámetros de ajuste. Debido a la información limitada con la que se contó, no fue posible establecer su valor óptimo, sólo se observó el impacto que tienen sobre la redistribución de las especies químicas debida a la disminución de la temperatura.

Figura 4.3.3.
Eficiencia en la
producción de
azufre elemental en
el horno de
reacción ^[7].



4.3.3 Simulación de los convertidores catalíticos.

En la simulación del primer convertidor catalítico se consideran especies limitadas cinéticamente a COS, CS₂, H₂ y CO. De ellas H₂ y CO no se convierten de manera apreciable en los convertidores catalíticos, por lo que se mantienen constantes^[18]. Para modelar la hidrólisis de COS y CS₂ se hace uso de la cinética de Kerr y Paskall^[18] enunciada en las ecuaciones 2.2.3 y 2.2.4. La tabla 4.3.2 muestra las conversiones de COS y CS₂ en el primer convertidor catalítico de la planta analizada en el caso 1, y la comparación al considerar sólo el equilibrio químico. Se consideró que el tiempo de residencia en el convertidor es de 5 segundos, que es un valor típico^[18].



Tabla 4.3.2.
Conversión de
COS y CS₂ en el
primer
convertidor
catalítico.

Considerando sólo el equilibrio químico	% mol de COS	% mol de CS ₂	Temperatura (°C)
Entrada	0.0061	2.4498x10 ⁻⁵	212.78
Salida	0.0001	Casi cero	317.70
Conversión (%)	99.0044	Casi 100	

Considerando limitaciones cinéticas	% mol de COS	% mol de CS ₂	Temperatura (°C)
Entrada	0.0996	0.0153	212.78
Salida	0.0414	0.0093	286.44
Conversión (%)	59.0493	40.0866	

Una observación sobre los resultados mostrados en la tabla anterior: la temperatura de operación del primer convertidor catalítico es muy baja si se considera que tanto el COS como el CS₂ sufren una hidrólisis rápida a H₂S a una temperatura entre 315 y 370°C. Usualmente la conversión de COS se espera en el intervalo entre 30 y 90%, en tanto que la conversión de CS₂ se espera entre 15 y 80%^[18], lo que concuerda con los resultados obtenidos.

Otro parámetro importante en la operación del primer convertidor catalítico, es el tiempo de residencia de la mezcla gaseosa. En las figuras 4.3.4 y 4.3.5 se muestra el efecto de la temperatura de operación y del tiempo de residencia en la conversión en las reacciones de hidrólisis en el convertidor catalítico, como hasta ahora estos resultados están referidos a la planta estudiada en el caso 1. En estos gráficos, la temperatura media es el resultado de promediar la temperatura de entrada y la de salida del convertidor catalítico.

Figura 4.3.4.
Efecto de la temperatura de operación y del tiempo de residencia en la conversión de COS.

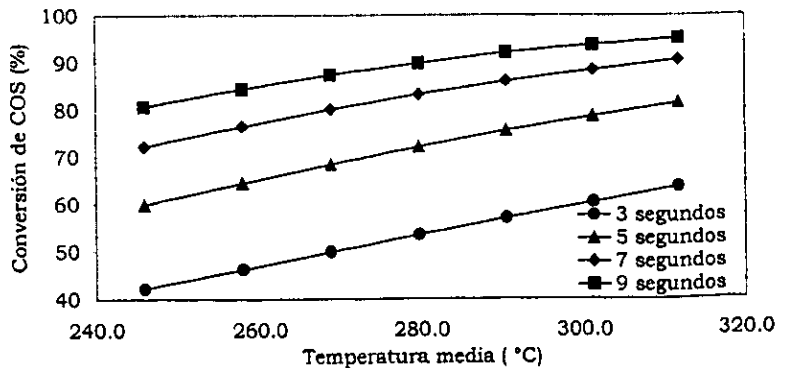
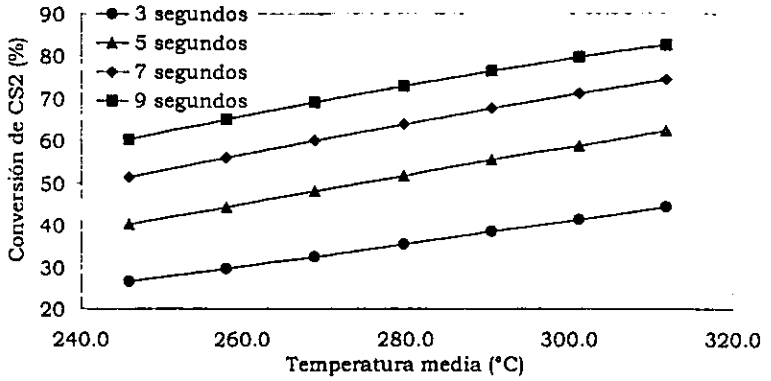




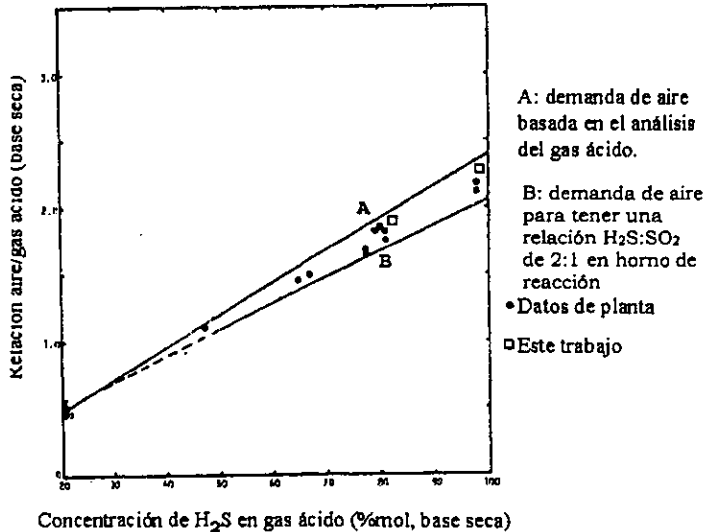
Figura 4.3.5. Efecto de la temperatura de operación y del tiempo de residencia en la conversión de CS₂.



4.3.4 Efecto de las limitaciones cinéticas en la cantidad de aire suministrada.

Los resultados mostrados a continuación también son referidos a la planta del caso 1 y su variante. La inclusión de las reacciones limitadas cinéticamente en la simulación tiene como fin último predecir de manera acertada la cantidad de aire suministrada a la planta. Como se mencionó, la cantidad óptima de aire se encuentra entre la cantidad calculada sobre la base del análisis del gas ácido y el aire requerido para mantener una relación H₂S/SO₂ de 2 los productos de la combustión según el equilibrio químico.

Figura 4.3.6. Demanda de aire en la planta Claus [7].





La cantidad de aire calculada con el modelo propuesto cae entre los límites anteriormente mencionados, tal como se muestra en la figura 4.3.6. En las figuras 4.3.7, 4.3.8 y 4.3.9, se muestra de manera más detallada el efecto de considerar o no a las reacciones limitadas cinéticamente en la simulación de la planta Claus. En términos generales la cantidad de aire calculada al contemplar el efecto de las reacciones limitadas cinéticamente es inferior a la cantidad calculada cuando no se consideran -figuras 4.3.7 y 4.3.8.

Así, la relación óptima aire/gas ácido para la planta analizada en el caso 1 es de 2.20, para este mismo caso la relación estequiométrica aire/gas ácido es de 2.42, en tanto que la relación es igual a 2.17 si se quiere mantener una relación H_2S/SO_2 de 2 en el efluente del horno de reacción. Estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura y en la figura 4.3.6[7].

La figura 4.3.9, demuestra un hecho importante, la máxima recuperación de azufre en la planta Claus se tiene cuando la relación H_2S/SO_2 es 2 en los gases de cola. En adelante, cuando se hable de la cantidad óptima de aire, debe entenderse que se refiere a aquella que permite mantener una relación H_2S/SO_2 es 2 en los gases de cola -tal como ocurrió en el caso 1.

Los gráficos mostrados a continuación fueron generados con la ayuda de un módulo de análisis de *WinClaus*. Este varía la cantidad de aire alimentado en cierto intervalo mientras monitorea la recuperación de azufre y la relación H_2S/SO_2 en los gases de cola. Los resultados generados por *WinClaus* pueden posteriormente exportarse fácilmente a una hoja de cálculo donde se trazan los gráficos.

Figura 4.3.7. Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación aire/ gas ácido y la recuperación de azufre.

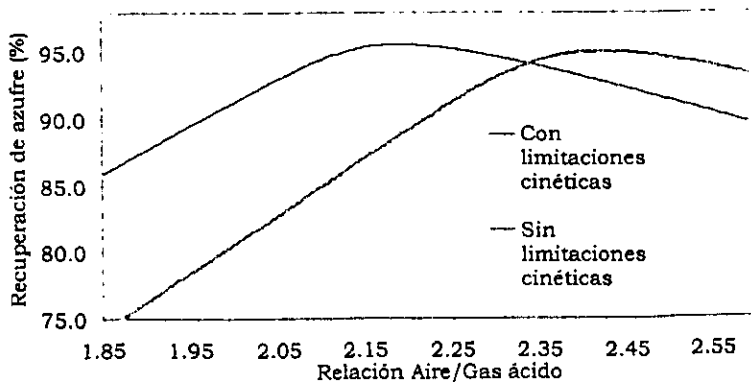




Figura 4.3.8. Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación aire/ gas ácido y la relación H_2S/SO_2 en los gases de cola.

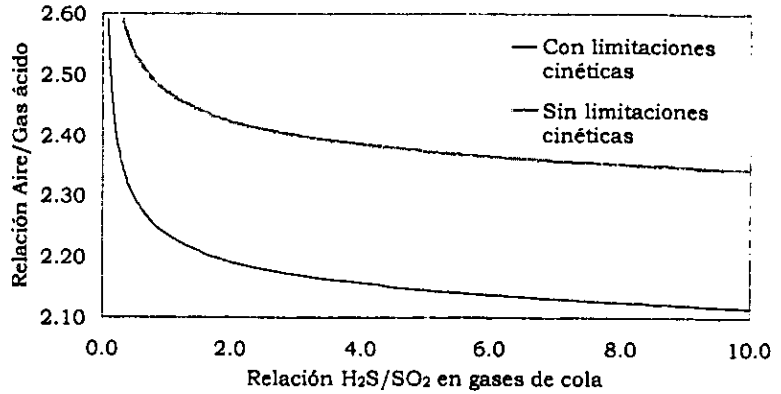
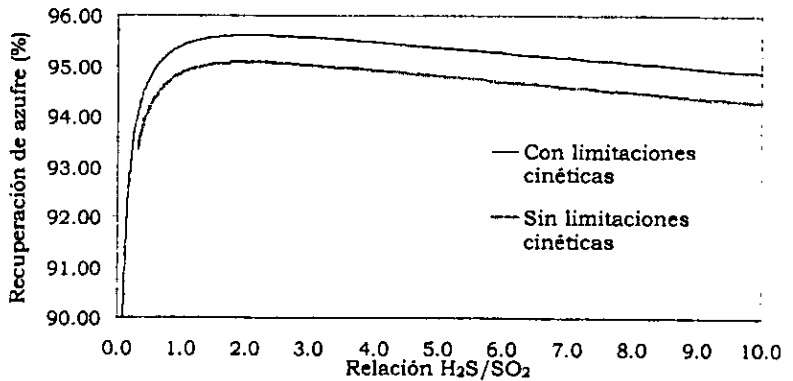


Figura 4.3.9. Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación H_2S/SO_2 en los gases de cola y la recuperación de azufre.



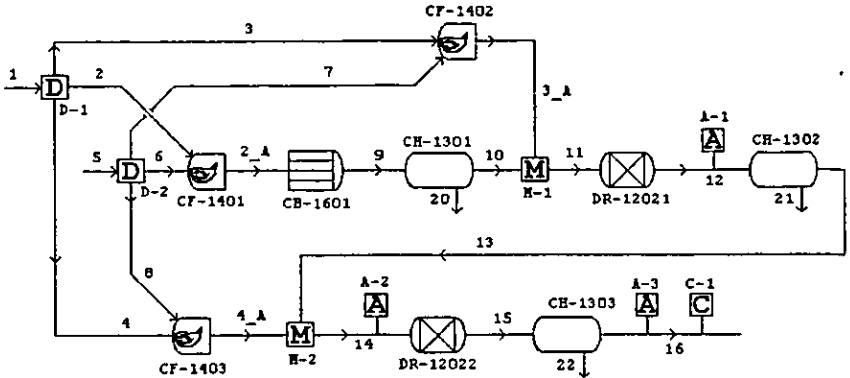
4.4 Caso 2.

4.4.1 Información disponible.

La información de que se dispone para el análisis del caso corresponde a diseño. La planta analizada en el caso 2 es de tipo de procesamiento en flujo directo y posee la característica de recurrir a quemadores auxiliares con el fin de recalentar a la corriente procedente de los convertidores catalíticos. En la información de diseño se proporciona el flujo de aire alimentado a la planta, pero no se indica el contenido de agua, por lo que se calcula con los valores por omisión de *WinClaus*. El diagrama de flujo de la planta analizada en el caso 2 y la información disponible se muestran a continuación:



Figura 4.4.1 Diagrama de flujo del caso 2.



WinClaus

Tabla 4.4.1. Información de la corriente de aire de gas ácido alimentado a la planta del caso 2.

Corriente	1	5
Peso molecular	34.03	28.52
Temperatura (C)	41	66
Presión (mmHg)	843	843
Flujo (kmol/h)	127.62	288.22
Flujo (kg/h)	4343	8220

Tabla 4.4.2. Fracciones de división de las corrientes de aire de gas ácido.

Corriente	Fracción de corriente 1	Fracción de corriente 5
2	0.9825	NA
3	0.0076	NA
4	0.0101	NA
6	NA	0.9586
7	NA	0.0176
8	NA	0.0237

NA: No aplica

Tabla 4.4.3. Análisis del gas ácido alimentado a la planta.

Componente	% mol
H ₂ S	88.00
H ₂ O	3.70
CO ₂	7.30
CH ₄	1.00
Tótal	100.00



Tabla 4.4.4.
Condiciones de
operación del
caso 2.

Equipo	Temperatura a la salida (C)	Presión (kg/cm ² man)
Horno	1526.0	0.320
Caldera	385.0	0.240
Condensador 1	(L) 171.0 (V) 193.0	0.202
Condensador 2	(L) 160.0 (V) 177.0	0.110
Condensador 3	(L) 143.0 (V) 143.0	0.019

L: Líquido, V: Vapor

Los condensadores poseen dos temperaturas de operación, la de vapor es mayor que la de líquido. Esto se debe a que el azufre una vez condensado se subenfria.

4.4.2 Resultados.

La comparación entre los datos de diseño y la simulación se presentan en las tablas 4.4.5, 4.4.6, y 4.4.7.

Tabla 4.4.5.
Comparación de
temperaturas entre
diseño y simulación
para el caso 2.

Corriente	Información de diseño	Resultado de simulación
Mezcla precalentada 1	221.0°C	220.17°C
Mezcla precalentada 2	216.0°C	218.08°C
Salida de convertidor 1	310.0°C	306.13°C
Salida de convertidor 2	239.0°C	237.04°C

Tabla 4.4.6.
Comparación entre
diseño y simulación
para recuperación de
azufre y gas de cola
en el caso 2.

Variable	Información de diseño	Resultado de simulación
Recuperación global de azufre	95.78	95.02%
Relación aire/gas ácido	2.26	2.26
Relación H ₂ S/SO ₂ en gases de cola	NR	0.49

NR: No se reporta

Tabla 4.4.7.
Composición
calculada de los
gases de cola del
caso 2.

Nota: No se dispone en la composición de los gases de cola en la información de diseño.

Especie	% mol.
H ₂ S	0.4379
SO ₂	0.9355
H ₂ O	32.2818
CO	0.0567
CO ₂	2.8579
COS	0.0125
CS ₂	0.0018
S ₈	0.0003
S ₂	0.0195
H ₂	0.3692
N ₂	62.9438



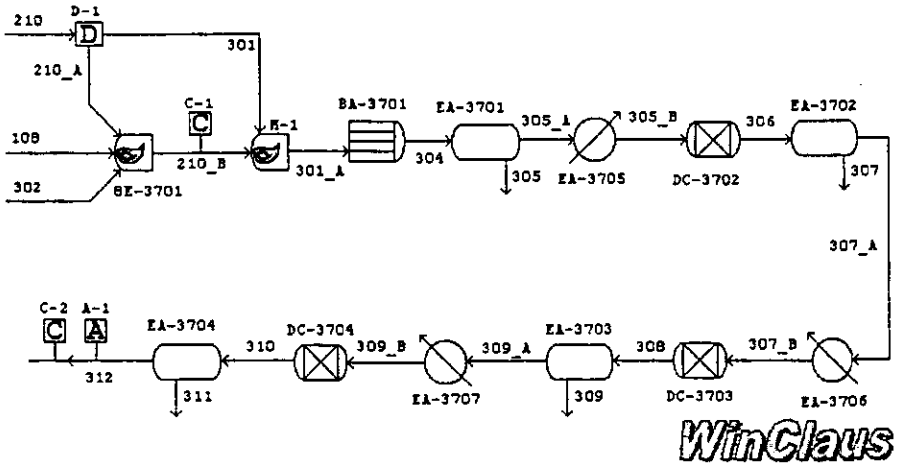
Los resultados obtenidos en la simulación reflejan de manera adecuada la información dada en diseño. Tal como en el análisis del caso 1, la información disponible es limitada y no se reporta un análisis de gases de cola con fines de comparación. Para la simulación del caso 2 se hizo uso de los mismos métodos empleados en el caso 1 para el cálculo de las especies con limitaciones cinéticas.

4.5 Caso 3.

4.5.1 Datos de entrada.

La información disponible para el análisis del caso 3 corresponde a diseño. La carga alimentada a la planta analizada en el caso 3, tiene la característica de provenir de dos fuentes diferentes, una de las corrientes procede de una unidad de endulzado de gases con amina, y la otra proveniente de separadores de aguas amargas -corrientes 108 y 210- por lo que contiene una cantidad apreciable de amoniaco. El diagrama de flujo de la planta analizada en el caso 3 se muestra a continuación:

Figura 4.5.1 Diagrama de flujo del caso 3.



Tal como se mencionó en el capítulo 1, para el manejo de este tipo de cargas es necesario recurrir a un procesamiento en flujo dividido, donde todo al gas ácido amoniacal es enviado al quemador mezclado con una pequeña cantidad de gas ácido de amina mas la cantidad necesaria de aire. El gas de amina restante se mezcla junto con la corriente procedente



del quemador en el horno de reacción donde las reacciones químicas ocurren por efecto de la alta temperatura.

La mezcla proveniente del horno de reacción, se enfría en la caldera y continúa a través de un proceso Claus ordinario. En el modelo propuesto para la planta, se incluyeron dos módulos *horno de reacción* –los módulos 8E-3701 y M-1 de la figura 4.5.1-, el primero tiene la función de modelar al quemador y el segundo al horno de reacción, que físicamente es una cámara de combustión a alta temperatura –véase la figura 1.3.3. La información disponible sobre el caso 3 se muestra a continuación.

Tabla 4.5.1.
Condiciones de operación del caso 3.

Equipo	Temperatura (C)	Presión (kg/cm ² mán)
Quegador	1376.9	0.76
Reactor térmico	1412.4	0.73
Caldera	326.7	0.72
Condensador 1	160.0(L), 174.4(V)	0.68
Precaentador 1	260.0	0.65
Condensador 2	160.0(L), 172.8(V)	0.56
Precaentador 2	201.7	0.53
Condensador 3	158.9(L), 158.9(V)	0.44
Precaentador 3	190.6	0.41
Condensador 4	137.8(L), 137.8(V)	0.32

(L) líquido, (V) vapor.

Tabla 4.5.2.
Corrientes alimentadas a la planta del caso 3.

Corriente	108	210	301	302
H ₂ S	47.12	223.53	212.35	0.00
H ₂ O	51.68	23.82	22.63	39.59
CO ₂	0.00	4.82	4.57	0.00
NH ₃	47.76	0.44	0.42	0.00
H ₂	0.00	0.91	0.86	0.00
N ₂	0.00	0.00	0.00	696.05
O ₂	0.00	0.00	0.00	185.06
CH ₄	1.48	4.36	4.14	0.00
C ₂ H ₆	0.00	1.36	1.29	0.00
C ₃ H ₈	0.00	0.56	0.54	0.00
C ₄ H ₁₀	0.00	0.93	0.89	0.00
C ₅ H ₁₂	0.00	0.09	0.09	0.00
Total (kmól/h)	148.04	260.82	247.78	910.70
T (°C)	87.60	54.40	54.40	153.80
P (kg/cm ²)	1.56	1.56	1.56	1.47

4.5.2 Resultados.

La comparación entre los resultados de la simulación y los datos de diseño se muestran en las tablas 4.5.3, 4.5.4 y 4.5.5.



Tabla 4.5.3.
Comparación de temperaturas en diseño y simulación para el caso 3.

Corriente	Información de diseño	Resultado de simulación
Temperatura en el quemador	1376.9°C	1385.37°C
Temperatura en horno de reacción	1412.4°C	1448.79°C
Salida de convertidor 1	317.2°C	314.40°C
Salida de convertidor 2	230.0°C	230.46°C
Salida de convertidor 3	196.1°C	198.66°C

Tabla 4.5.4.
Comparación entre diseño y simulación para la recuperación de azufre y gas de cola en el caso 3.

Variable	Información de diseño	Resultado de simulación
Recuperación global de azufre	94.52	96.428
Relación aire/gas ácido	2.25	2.25
Relación H ₂ S/SO ₂ en gases de cola	2.00	1.53

Tabla 4.5.5.
Comparación entre la composición del gas de cola en diseño y en simulación para el caso 3.

Especie	% mol en diseño	% mol en simulación
H ₂ S	0.4600	0.3629
SO ₂	0.2300	0.2378
H ₂ O	37.8303	37.0791
CO	1.0049	0.1946
CO ₂	0.5139	1.3212
COS	0.0400	0.0179
CS ₂	0.0131	0.0364
S ₁	0.1272	*
S ₆	*	0.0002
S ₈	*	0.0124
H ₂	1.0392	1.9298
N ₂	58.7398	58.8077

* En la información de diseño, el azufre remanente en los gases de cola se da como S₁ sin considerar que a las condiciones de temperatura y presión, el azufre se encuentra predominantemente como S₆ y S₈.

Con el modelo propuesto para la planta, se predicen de manera acertada las temperaturas de operación de las unidades de proceso, pero se sobrepredice la recuperación de azufre. Algo similar ocurre con la composición calculada de los gases de cola y los valores reportados en diseño. Es necesario en este punto hacer algunos comentarios sobre la información que se tomó como base: los flujos reportados para las especies producto de reacciones limitadas cinéticamente, en especial COS, CS₂ y CO, son muy altos y no se pudieron reproducir con ninguna de las correlaciones disponibles en *WinClas*. Posiblemente, los diseñadores de esta planta poseen procedimientos de cálculo muy particulares que les llevan a predecir altos flujos de COS, CS₂ y CO. El flujo de H₂ reportado se intentó ajustar mediante las temperaturas de bloqueo de la caldera, pero ninguna combinación de las que se probaron permitió ajustar los valores



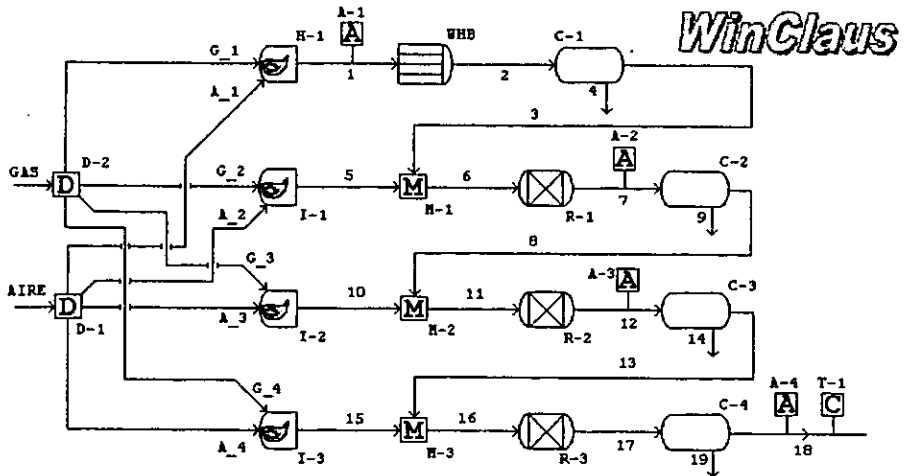
de las cuatro especies de manera simultánea. La combinación de todos estos factores lleva a que los valores calculados difieran de los valores de diseño, sobre todo en lo que se refiere a composiciones y a la recuperación de azufre. Finalmente para la simulación del caso 3 se hizo uso de los mismos métodos empleados en el caso 1 para el cálculo de las especies con limitaciones cinéticas.

4.6. Caso 4.

4.6.1 Datos de entrada.

La información que se muestra a continuación se tomó de la literatura abierta^[18] y corresponde a la operación de planta industrial. En esta referencia bibliográfica también, se simula a la planta mostrada. La planta es similar a la analizada en el caso 2, con la diferencia de que la planta del caso 4 posee tres quemadores auxiliares para recalentar a la corriente fría proveniente del condensador. El diagrama de flujo y la información disponible se muestran a continuación

Figura 4.6.1 Diagrama de flujo del caso 4.





Capítulo 4. Simulación y discusión de resultados

Tabla 4.6.1.
Corrientes de
gas ácido y aire
alimentadas a
la planta del
caso 4.

Componente:	Gas ácido (% mol)	Aire (% mol)
N ₂	0.0354	79.0987
O ₂	0.0000	20.0447
H ₂ O	3.5021	0.4205
CO ₂	8.4213	0.0357
H ₂ S	85.2607	0.0000
COS	0.0101	0.0000
CH ₄	0.6377	0.0000
C ₂ H ₆	0.3998	0.0000
C ₃ H ₈	0.2834	0.0000
i-C ₄ H ₁₀	0.1015	0.0000
n-C ₄ H ₁₀	0.3300	0.0000
i-C ₅ H ₁₀	1.1993	0.0000
n-C ₅ H ₁₀	1.2730	0.0000
Temperatura (K)	305.56	322.22

Tabla 4.6.2.
Información
de operación
para el caso 4.

Equipo / Corriente	Temperatura (K)	Presión (atm)	Flujo (mol/h)
Aire a horno de reacción	322.22	1.34	504.18
Gas ácido a horno de reacción	305.56	1.34	197.27
Condensador 1	423.00	1.30	649.19
Aire a quemador auxiliar 1	322.22	1.34	13.26
Gas ácido a quemador auxiliar 1	305.56	1.34	4.08
Convertidor 1	ND	1.26	ND
Condensador 2	421.00	1.22	663.10
Aire a quemador auxiliar 2	322.22	1.34	11.95
Gas ácido a quemador auxiliar 2	305.56	1.34	4.25
Convertidor 2	ND	1.18	ND
Condensador 3	410.00	1.14	683.35
Aire a quemador auxiliar 3	322.22	1.34	12.09
Gas ácido a quemador auxiliar 3	305.56	1.34	3.56
Convertidor 3	ND	1.10	ND
Condensador 4	410.00	1.06	ND

ND : No disponible

4.6.2 Resultados.

Se toma como punto de comparación en este caso la recuperación de azufre y la composición de los gases de cola. No se dispone de información sobre las temperaturas de salida de los convertidores catalíticos.



Tabla 4.6.3.
Temperaturas de operación calculadas para el caso 4.

Corriente	Información de operación	Resultado de simulación
Salida de convertidor 1	ND	220.17 °C
Salida de convertidor 2	ND	218.08 °C
Salida de convertidor 3	ND	306.13 °C

ND : No disponible

Tabla 4.6.4.
Comparación entre diseño y simulación para la recuperación de azufre y el gas de cola en el caso 4.

Variable	Información de operación	Resultado de simulación
Recuperación global de azufre	97.18	97.53
Relación aire/gas ácido	2.59	2.59
Relación H ₂ S/SO ₂ en gases de cola	1.15	1.19

Tabla 4.6.5.
Comparación entre la composición del gas de cola en diseño y en simulación para el caso 4.

Especie	% mol operación	% mol simulación
H ₂ S	0.2886	0.1884
SO ₂	0.2499	0.1584
H ₂ O	29.3563	28.4131
CO	1.0253	2.0433
CO ₂	4.2920	5.1838
COS	0.0187	0.0831
CS ₂	0.0187	0.0527
S ₆	ND	0.0002
S ₈	ND	0.0108
H ₂	0.9736	3.7838
N ₂	63.7742	60.0825

ND : No disponible

En cuanto a la recuperación de azufre, la cantidad calculada por el modelo es superior a la reportada en operación. La mayor diferencia entre los valores calculados por simulación y los datos de planta se encuentra en la composición de los gases de cola, sobresaliendo la cantidad de H₂, que es casi cuatro veces la reportada. En cuanto a COS, CS₂ y CO, si bien los valores calculados están en el orden de magnitud de los valores reportados, no se reproduce exactamente la información de planta.

Sobre las razones que llevan a tener tales diferencias entre los valores simulados y los reportados podemos mencionar que la información disponible para llevar a cabo la simulación presenta inconsistencias. En el reporte de la simulación de la referencia bibliográfica se menciona que la relación másica aire/gas ácido para el quemador es de 2.13. Efectuando un análisis de los datos tomados como base, se calcula una relación másica aire/gas ácido de 2.08, que difiere del valor mencionado antes. Esto quiere decir que la simulación en la referencia bibliográfica se hizo

ESTA TESIS NO DEBE SAIR DE LA BIBLIOTECA



con una cantidad diferente de aire que la reportada. Un hecho que apoya esta hipótesis, es que el N_2 reportado representa el 63.7 % de los gases de cola y sólo el 60.08% en los resultados de la simulación, es importante recordar que el N_2 es una especie inerte que ni se produce ni se consume en el proceso. Esta variación en la cantidad de aire altera la composición calculada de los gases de cola.

4.7 Comparación entre WinClaus y un simulador comercial.

Como parte final de la validación de los resultados dados por el simulador WinClaus, se procedió a comparar éstos con los dados por el simulador comercial TSweet®. Para ello se seleccionó la planta descrita en el caso 3. El simulador TSweet® tiene valores por omisión para los parámetros de ciertas unidades de proceso, tales como el horno de reacción, la caldera y los convertidores catalíticos. Los valores de estos parámetros de le dieron como datos de entrada a WinClaus con el fin de que ambos programas partieran de la misma información. Se pide a ambos programas calcular la cantidad óptima de aire requerida por la planta. Los resultados dados por ambos programas se resumen en las tablas 4.7.1, 4.7.2, 4.7.3 y 4.7.4.

Tabla 4.7.1.
Resultados de la simulación.

	TSweet	WinClaus
Relación Aire/Gas ácido *	2.567	2.568
Recuperación de azufre en condensador 1	69.299%	66.793%
Recuperación de azufre en condensador 2	16.026%	18.330%
Recuperación de azufre en condensador 3	9.151%	9.353%
Recuperación de azufre en condensador 4	2.675%	2.684%
Recuperación total de azufre	97.152%	97.160%
Relación H_2S/SO_2 en gases de cola	1.965	1.999

* Base húmeda

Tabla 4.7.2.
Comparación de temperaturas de salida de los convertidores catalíticos.

	TSweet	WinClaus
Salida del convertidor 1	560.42° F	563.24° F
Salida del convertidor 2	427.62° F	429.44° F
Salida del convertidor 3	382.18° F	382.54° F



Tabla 4.7.3.
Composición
calculada de los
gases de cola.

	<i>TSweet</i> % mol	<i>WinClaus</i> % mol
H ₂ S	0.3008	0.2972
SO ₂	0.1505	0.1513
H ₂ O	37.0220	37.0136
CO	0.2518	0.2423
CO ₂	1.2740	1.3045
COS	0.0569	0.0164
CS ₂	0.0166	0.0357
S ₆	0.0015	0.0002
S ₈	0.0114	0.0128
H ₂	2.6844	2.6869
N ₂	58.2302	58.2390

Tabla 4.7.4.
Cargas térmicas
calculadas en la
simulación.

	<i>TSweet</i>	<i>WinClaus</i>
Caldera	2.63E+07 BTU/HR	2.10E+07 BTU/HR
Condensador 1	3.88E+06 BTU/HR	3.31E+06 BTU/HR
Condensador 2	2.32E+06 BTU/HR	2.31E+06 BTU/HR
Condensador 3	1.15E+06 BTU/HR	1.13E+06 BTU/HR
Condensador 4	9.74E+05 BTU/HR	9.67E+05 BTU/HR
Pre calentador 1	1.47E+06 BTU/HR	1.25E+06 BTU/HR
Pre calentador 2	4.84E+05 BTU/HR	4.82E+05 BTU/HR
Pre calentador 3	5.24E+05 BTU/HR	5.22E+05 BTU/HR

Para la simulación de los convertidores catalíticos, el simulador *TSweet*[®] no calcula las conversiones de COS y CS₂ con una ecuación cinética, las calcula con el equilibrio químico o bien las considera especies inertes. En este caso se respetó el valor dado por omisión de *TSweet*[®], que es la exclusión del cálculo del equilibrio químico, de ahí la diferencia en la composición de estas dos especies en los gases de cola. Por lo demás, los resultados dados por *WinClaus* y *TSweet*[®] son similares.





Conclusiones y recomendaciones.

Conclusiones.

El presente trabajo llega a las siguientes conclusiones:

- Se ha detallado una técnica por medio de la cual es posible incluir en el cálculo del equilibrio químico de sistemas complejos, la producción o consumo de especies químicas mediante reacciones limitadas cinéticamente.
- Se ha mejorado el programa que simula el proceso de recuperación de azufre mediante la inclusión de la producción o consumo de especies limitadas cinéticamente en el cálculo del equilibrio químico tanto en el horno de reacción como en los convertidores catalíticos. Se implantó el concepto de temperatura de bloqueo para la simulación de la caldera.
- Se mejoró la modularidad del programa que simula el proceso de recuperación de azufre, permitiendo mayor flexibilidad en la creación de modelos para plantas de recuperación de azufre.
- Se configuró el programa que simula el proceso de recuperación de azufre para su funcionamiento en el sistema operativo *Windows* de 32 bits.
- Se establecieron una serie de parámetros que tienen como fin ajustar los resultados de la simulación con la información reportada.
- Se ha dotado al programa desarrollado de herramienta destinada al análisis de plantas de recuperación de azufre. Esta herramienta permite calcular de forma precisa tanto temperaturas de operación como la cantidad óptima de aire que debe alimentarse a la planta, así como realizar análisis de sensibilidad de variable.
- Se analizaron algunas plantas de recuperación de azufre, los resultados de la simulación se compararon con la información disponible, obteniéndose resultados aceptables. Se comparó el desempeño del programa desarrollado con un simulador comercial obteniéndose también buenos resultados.





Recomendaciones.

Se hacen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Investigar los valores óptimos de los parámetros definidos en las unidades de proceso, tales como las temperaturas de bloqueo, índices cinéticos, índices térmicos y fracciones arrastradas.
- Realizar un seguimiento a los avances en el campo de la simulación del proceso de recuperación de azufre con el fin de continuar con el desarrollo del programa.
- Emplear el programa creado en la simulación de plantas de recuperación de azufre existentes. Comparar los resultados obtenidos con la información reportada en planta.
- Emplear el programa creado con el fin de optimar la operación de plantas de recuperación de azufre.
- Aplicar la técnica detallada con el fin de modelar otros procesos en donde exista un equilibrio químico complejo y donde algunas de las reacciones presentes no lleguen al equilibrio debido producción o consumo de especies mediante reacciones limitadas cinéticamente.





Bibliografía.

1. Berkowitz, J., J. R. Marquart. *Equilibrium composition of sulfur vapor*. The Journal of Chemical Physics. Vol. 39, No. 2, pag. 275-283, 1963.
2. BR&E. TSWEET, PROSIM. Manual de usuario, 1996.
3. Fischer, H. *Burner/fire box design improves Sulfur Recovery*. Hydrocarbon Processing. Pag. 125-130, octubre de 1974.
4. Gamson B.W. y R. H. Elkins. *Sulfur from hydrogen sulfide*. Chemical Engineering Progress. Vol. 49, No. 4, pag. 203-215, 1953.
5. Gene Goar, B. *Impure feeds cause Claus plant problems*. Hydrocarbon Processing. Pag. 129-132, julio 1974.
6. Himmelblau, D. H. *Principios básicos y cálculos en ingeniería química*. Prentice Hall Hispanoamericana, pag. 560-577, sexta edición, 1997.
7. Kerr, Richard K y E. M. Berlie. *The Claus process: Reaction furnace/Burner operation*. Energy Processing/ Canada. Pag. 42-46, mayo-junio 1977.
8. Kohl L. A. y R. B. Neilsen. *Gas purification*. Gulf Publishing Company. Pag. 670-730, 1997.
9. Mattsson-Bozé K. W. y L. G. Lyddon. *Using a process simulator to improve sulphur recovery*. Sulphur. No. 248, pag. 37-41, enero-febrero 1997.
10. Miesen, A. y H. A. Bennet. *Predict liquid sulfur vapor pressure*. Hydrocarbon Processing. Pag 131, diciembre 1979.
11. Monnery W. D., W. Y. Svreck y L. A. Behie. *Modelling the modified Claus process reaction furnace and implications on plant design and recovery*. Laurance Reid Gas Conditioning Conference. 1993.
12. Parnell, D. *Look at Claus design*. Hydrocarbon Processing. pag. 114-118, septiembre 1985.
13. Seminario de plantas de azufre. Pemex Refinación. Salamanca 1993.



14. Sitjá Alvarez, C. *Modelaje y simulación del proceso Claus de recuperación de azufre*. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. Vol.22, No. 4, pag. 29-37, 1990.
15. Smith W. R., R. W. Missen. *Análisis del equilibrio químico en reacciones químicas. Teoría y Algoritmos*. Editorial Limusa. 1987.
16. Treybal, R. E.. *Mass transfer operations*. McGraw-Hill Book Company. pag. 227-234, 1980.
17. Valdes, A.R.. *New look at sulfur plants*. Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner. Vol 43, No. 3, pag. 104-108, 1964.
18. Wen, T. C. *Improve Claus simulation by integrating kinetic limitations into equilibrium calculations*. Tesis doctoral, Universidad de Lamar, Estados Unidos, 1986.





Apéndice A

Cálculo del equilibrio químico

A.1 Cálculo del equilibrio químico.

El problema de calcular el equilibrio químico se reduce a minimizar la ecuación siguiente^[15].

$$g = \sum_{i=1}^M n_i \mu_i \quad \text{A.1.1}$$

Donde para sistemas ideales.

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{n_i}{n_i^*} \quad \text{A.1.2}$$

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln P \quad \text{A.1.3}$$

La minimización está sujeta a la restricción del balance de masa.

$$\sum_{i=1}^M a_{ki} n_i = b_k \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.4}$$

Donde el término a_{ki} corresponde al número de átomos del elemento k en la especie química i , b_k es la abundancia del elemento k , M es el número de especies presentes en el sistema y N es el número de elementos. La minimización restringida se efectúa empleando el método de los multiplicadores de Lagrange. Para el conjunto de ecuaciones A.1.1 y A.1.4, la función lagrangiana se define como sigue.

$$L = \sum_{i=1}^M n_i \mu_i + \sum_{k=1}^N \lambda_k (b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i) \quad \text{A.1.5}$$

Se procede entonces a minimizar respecto a n_i , vigilando que las restricciones impuestas por la ecuación A.1.4 se cumplan.

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right)_{\lambda, n_j \neq i} = \mu_i - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{ki} = 0 \quad i=1,2,\dots, M \quad \text{A.1.6}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_k} \right)_{n, \lambda_j \neq k} = b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i = 0 \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.7}$$



Sustituyendo la ecuación A.1.2 en la ecuación A.1.6.

$$\mu_i^* + RT \ln \frac{n_i}{n_t} = \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{ki} \quad \text{A.1.8}$$

Las siguientes definiciones se hacen por conveniencia.

$$\mu_i^* = -RT \ln \sigma_i \quad \text{A.1.9}$$

$$\lambda_k = RT \ln z_k \quad \text{A.1.10}$$

Podemos modificar la ecuación A.1.8.

$$RT \ln \frac{n_i}{n_t} = RT \ln \sigma_i + RT \sum_{l=1}^N a_{li} \ln z_l \quad \text{A.1.11}$$

Dividiendo entre RT y obteniendo el exponencial de la ecuación A.1.12.

$$n_i = n_t \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad i=1,2,\dots, M \quad \text{A.1.12}$$

Sustituyendo la ecuación A.1.12 en la ecuación A.1.7.

$$b_k = n_t \sum_{i=1}^M a_{ki} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.13}$$

La ecuación A.1.13 puede modificarse con el fin de considerar a la cantidad de inertes en el sistema. Para excluir a los inertes del cálculo sustituimos a M por M' , donde éste último término es el número de especies participantes en el equilibrio químico.

$$b_k = n_t \sum_{i=1}^{M'} a_{ki} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.14}$$

Por ello el número total de moles se define como sigue.

$$n_t = n_z + \sum_{i=1}^{M'} n_i \quad \text{A.1.15}$$

Donde n_z es el número de moles de inertes. Si combinamos las ecuaciones A.1.15 y A.1.12.

$$n_t = n_z + \sum_{i=1}^{M'} n_t \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad \text{A.1.16}$$



Reordenando.

$$n_i \left(1 - \sum_{i=1}^{M'} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \right) = n_z \quad \text{A.1.17}$$

En la ecuación A.1.14 haciendo $k=1$:

$$\frac{b_1}{n_i} = \sum_{i=1}^{M'} a_{1i} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad \text{A.1.18}$$

Con el fin de eliminar a n_i , se combinan las ecuaciones A.1.18 y A.1.14.

$$\sum_{i=1}^{M'} a_{ki} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = \frac{b_k}{b_1} \sum_{i=1}^{M'} a_{1i} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad \text{A.1.19}$$

Por conveniencia se define el siguiente término.

$$r_k = \frac{b_k}{b_1} \quad k=2,3,\dots, N \quad \text{A.1.20}$$

Utilizando la definición anterior.

$$\sum_{i=1}^{M'} a_{ki} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = r_k \sum_{i=1}^{M'} a_{1i} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad k=2,3,\dots, N \quad \text{A.1.21}$$

Similarmente, combinando las ecuaciones A.1.17 y A.1.18.

$$1 - \sum_{i=1}^{M'} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = r_1 \sum_{i=1}^{M'} a_{1i} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad \text{A.1.22}$$

Repetiendo la acción de la ecuación A.1.20.

$$r_1 = \frac{n_z}{b_1} \quad \text{A.1.23}$$

Factorizando la ecuación A.1.21.

$$\sum_{i=1}^{M'} \sigma_i (1 + r_1 a_{1i}) \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = 1 \quad \text{A.1.24}$$



Operando con la ecuación A.1.21.

$$\sum_{i=1}^{M'} \sigma_i (a_{ki} - r_k a_{li}) \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = 0 \quad k=2,3,\dots, N \quad \text{A.1.25}$$

Las ecuaciones A.1.24 y A.1.25 se pueden reescribir.

$$\sum_{i=1}^{M'} \beta_{ki} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = \delta_{kl} \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.26}$$

Donde.

$$\beta_{k1} = 1 + r_1 a_{1i} \quad \beta_{ki} = a_{ki} - r_k a_{li} \quad k=2,3,\dots, N \quad \text{A.1.27 y A.1.28}$$

El término δ_{kl} es la función delta de Kronecker, definida por las ecuaciones A.29.

$$\text{Si } k \text{ es igual a } l \text{ entonces } \delta_{kl} = 1 \quad \text{A.1.29A}$$

$$\text{Si } k \text{ es diferente de } l \text{ entonces } \delta_{kl} = 0 \quad \text{A.1.29B}$$

La ecuación A.1.26 tiene N incógnitas y forma un sistema no lineal. Para resolverla se requieren almacenar valores de a_{li} como de β_{li} o recalcular una de ellas a partir de la otra en cada iteración. Para mas eficiencia computacional, se utilizará solo β_{li} transformando a_{li} en β_{li} .

$$a_{li} = \beta_{li} + r_l a_{1i} \quad l = 2,3,\dots,N \quad \text{A.1.30}$$

Sustituyendo la ecuación A.1.30 en la A.1.26.

$$\sum_{i=1}^{M'} \beta_{ki} \sigma_i z_1^{a_{1i}} \prod_{l=2}^N z_l^{(\beta_{li} + r_l a_{1i})} = \delta_{kl} \quad \text{A.1.31}$$

O bien.

$$\sum_{i=1}^{M'} \beta_{ki} \sigma_i \prod_{l=2}^N z_l^{\beta_{li}} (z_1 \prod_{l=2}^N z_l^{r_l})^{a_{1i}} = \delta_{kl} \quad \text{A.1.32}$$

Finalmente.

$$\sum_{i=1}^{M'} \beta_{ki} \sigma_i \prod_{l=1}^N \theta^{a_{li}} = \delta_{kl} \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.33}$$



Donde, adicionalmente.

$$\alpha_{li} = \alpha_{1i} \quad \text{A.1.34}$$

$$\alpha_{li} = \beta_{li} \quad l = 2, 3, \dots, N \quad \text{A.1.35}$$

$$\theta_1 = z_1 \prod_{l=2}^N z_l^{\alpha_{li}} \quad \text{A.1.36}$$

$$\theta_l = z_l \quad l = 2, 3, \dots, N \quad \text{A.1.37}$$

El número total de moles en el equilibrio se puede calcular a partir de la ecuación A.1.18 y la ecuación A.1.12.

$$n_t = \frac{b_1}{\sum_{i=1}^{M'} a_{li} \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{\alpha_{li}}} \quad \text{A.1.38}$$

La ecuación A.1.12 puede reescribirse para calcular las fracciones mol.

$$x_i = \sigma_i \prod_{l=1}^N z_l^{\alpha_{li}} \quad \text{A.1.39}$$

Combinando las ecuaciones A.1.38 y A.1.39 se puede definir una relación mas sencilla para calcular el número total de moles al equilibrio.

$$n_t = \frac{b_1}{\sum_{i=1}^{M'} a_{li} x_i} \quad \text{A.1.40}$$

Las ecuaciones A.1.33 forman un sistema de ecuaciones no lineales que pueden resolverse empleando el método de Newton o alguna técnica similar. Si se emplea el método de Newton, lo preferente es resolver el sistema en $\ln \theta_l$, con el fin de asegurar que los θ_l sean positivos y en caso de hacerse muy pequeños o muy grandes, no provoquen errores numéricos en la computadora. Los elementos de la matriz jacobiana, se calculan con la ecuación A.1.41, donde la ecuación A.1.33 se ha representado como $f=0$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_k}{\partial \ln \theta_l} &= \sum_{i=1}^{M'} \beta_{ki} \alpha_{li} \sigma_i \prod_{l=1}^N \theta_l^{\alpha_{li}} \\ &= \sum_{i=1}^{M'} \beta_{ki} \alpha_{li} x_i \end{aligned} \quad \text{A.1.41}$$



A.2 Estimación de valores iniciales.

Para asignar valores iniciales a las N incógnitas, se parte de la ecuación A.1.39.

$$\ln x_i = \ln \sigma_i + \sum_{l=1}^N a_{li} \ln z_l \quad i=1,2,\dots, M \quad \text{A.2.1}$$

Reordenando.

$$\ln x_i - \ln \sigma_i = \sum_{l=1}^N a_{li} \ln z_l \quad i=1,2,\dots, M \quad \text{A.2.2}$$

Las siguientes definiciones de hacen por conveniencia.

$$A_i = \ln x_i - \ln \sigma_i \quad \text{A.2.3}$$

$$B_l = \ln z_l \quad l=1,2,\dots, N \quad \text{A.2.4}$$

La ecuación A.2.2 se transforma.

$$A_i = \sum_{l=1}^N a_{li} B_l \quad l=1,2,\dots, N \quad \text{A.2.5}$$

La ecuación A.2.5 es un sistema lineal de ecuaciones, de cuya solución se puede calcular z_l y por tanto θ_l , que son los valores iniciales para la ecuación A.1.33. Nótese que es necesario estimar los valores de x_i en el equilibrio para sustituirlos en la ecuación A.2.3. Como el sistema dado por la ecuación A.2.5 es de N incógnitas, se requieren estimar solo N valores de x_i de las M especies que componen el sistema, siempre y cuando la ecuación A.2.5 describa un sistema de ecuaciones linealmente independiente.



A.3 Cálculo del equilibrio químico con reacciones limitadas cinéticamente.

Al igual que el apartado A.1, el objetivo es minimizar la ecuación A.1.1 vigilando que se cumpla el balance de materia establecido por la ecuación A.1.4. Adicionalmente se busca que el número de moles de las especies que tienen limitaciones cinéticas sea fijo, para nuestro sistema de estudio esas especies son COS, CS₂, H₂, CO y H₂S. Esto se logra imponiendo restricciones adicionales, tal como se muestra a continuación^[18].

$$n_{\text{COS}} = b_{\text{COS}} \quad \text{A.3.1}$$

$$n_{\text{CS}_2} = b_{\text{CS}_2} \quad \text{A.3.2}$$

$$n_{\text{H}_2} = b_{\text{H}_2} \quad \text{A.3.3}$$

$$n_{\text{CO}} = b_{\text{CO}} \quad \text{A.3.4}$$

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = b_{\text{H}_2\text{S}} \quad \text{A.3.5}$$

Con ello, la función lagrangiana se define de la siguiente manera:

$$L = \sum_{i=1}^M n_i \mu_i + \sum_{k=1}^N \lambda_k \left(b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i \right) + \lambda_{\text{COS}} (b_{\text{COS}} - n_{\text{COS}}) + \lambda_{\text{CS}_2} (b_{\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2}) + \lambda_{\text{H}_2} (b_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}) + \lambda_{\text{CO}} (b_{\text{CO}} - n_{\text{CO}}) + \lambda_{\text{H}_2\text{S}} (b_{\text{H}_2\text{S}} - n_{\text{H}_2\text{S}}) \quad \text{A.3.6}$$

En la ecuación A.3.6, b_{COS} , b_{CS_2} , b_{H_2} , b_{CO} y $b_{\text{H}_2\text{S}}$ son las abundancias molares en el equilibrio para esas especies y deben de calcularse por medios alternos, ya sea mediante el empleo de ecuaciones cinéticas o correlaciones empíricas.

Se procede ahora a minimizar la función lagrangiana respecto a n_i , vigilando que todas las restricciones se cumplan.

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right)_{i..nj \neq i, \text{COS}, \text{CS}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{S}} = \mu_i - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{ki} = 0 \quad \text{A.3.7}$$



$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{\text{COS}}} \right)_{\lambda} = \mu_{\text{COS}} - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{k,\text{COS}} - \lambda_{\text{COS}} = 0 \quad \text{A.3.8}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{\text{CS}_2}} \right)_{\lambda} = \mu_{\text{CS}_2} - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{k,\text{CS}_2} - \lambda_{\text{CS}_2} = 0 \quad \text{A.3.9}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{\text{H}_2}} \right)_{\lambda} = \mu_{\text{H}_2} - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{k,\text{H}_2} - \lambda_{\text{H}_2} = 0 \quad \text{A.3.10}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{\text{CO}}} \right)_{\lambda} = \mu_{\text{CO}} - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{k,\text{CO}} - \lambda_{\text{CO}} = 0 \quad \text{A.3.11}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{\text{H}_2\text{S}}} \right)_{\lambda} = \mu_{\text{H}_2\text{S}} - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{k,\text{H}_2\text{S}} - \lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 0 \quad \text{A.3.12}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_k} \right)_{n, \lambda_j \neq k, \text{COS}, \text{CS}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{S}} = b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i \quad \text{A.3.13}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_{\text{COS}}} \right)_n = b_{\text{COS}} - n_{\text{COS}} = 0 \quad \text{A.3.14}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_{\text{CS}_2}} \right)_n = b_{\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2} = 0 \quad \text{A.3.15}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_{\text{H}_2}} \right)_n = b_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2} = 0 \quad \text{A.3.16}$$



$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_{CO}} \right)_n = b_{CO} - n_{CO} = 0 \quad \text{A.3.17}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_{H_2S}} \right)_n = b_{H_2S} - n_{H_2S} = 0 \quad \text{A.3.18}$$

Si comparamos la ecuación A.1.6 con las ecuaciones A.3.7 a A.3.12 y la ecuación A.1.7 con las ecuaciones A.3.13 a A.3.18 observamos que son semejantes. Esa semejanza nos es útil al momento de resolver el sistema. Las ecuaciones A.3.7 a A.3.12 se pueden simplificar.

$$\mu_i - \sum_{k=1}^{N'} \lambda_k c_{ki} = 0 \quad k=1,2,3,\dots,N,N+1,\dots,N' \quad \text{A.3.19}$$

Similarmente, las ecuaciones A.3.13 a A.3.18 se pueden simplificar.

$$b_k - \sum_{i=1}^M c_{ki} n_i = 0 \quad k=1,2,3,\dots,N,N+1,\dots,N' \quad \text{A.3.20}$$

Donde N' es igual al número de elementos presentes en el sistema mas el número de restricciones adicionales. El valor de c_{ki} se asigna según el siguiente criterio:

- $c_{ki} = a_{ki}$ si k es menor o igual que N para todo valor de i .
- $c_{ki} = 1$ si k es mayor que N y si i es la especie restringida por λ_k .
- $c_{ki} = 0$ si k es mayor que N y si i no es la especie restringida por λ_k .

Las ecuaciones A.3.19 y A.3.20 son idénticas a las ecuaciones A.1.6 y A.1.7 por lo que se resuelven tal como se describe en el apartado A.1, reemplazando solamente a_{ki} por c_{ki} . Los estimados iniciales se establecen de la misma manera que se describe en el apartado A.2.





Apéndice B

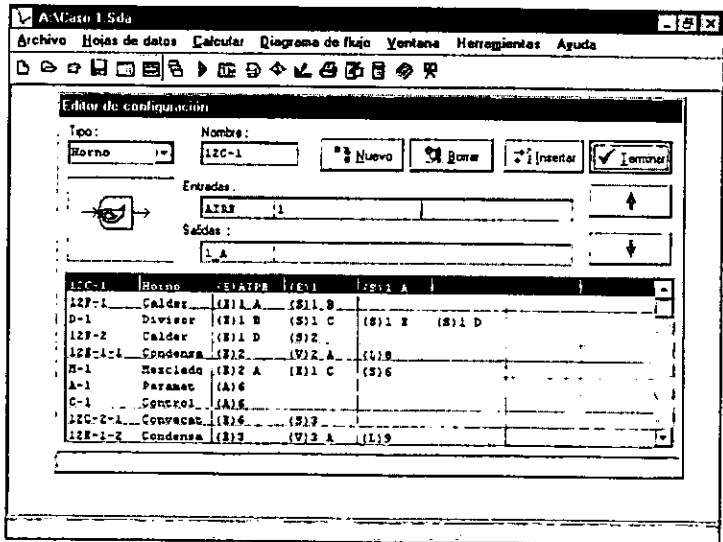
Una vista rápida de *WinClaus*.

B.1 Simular una planta Claus con *WinClaus*.

En el presente apéndice se mostrará de manera rápida como llevar a cabo la simulación de una planta de recuperación de azufre usando *WinClaus*. Se describirá brevemente como se desarrolló la simulación del caso 1 cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 4.3.1.

En primer lugar, se establece en una hoja de datos la topología de la planta.

Figura B.1.
Aspecto del editor de configuraciones de *WinClaus*.



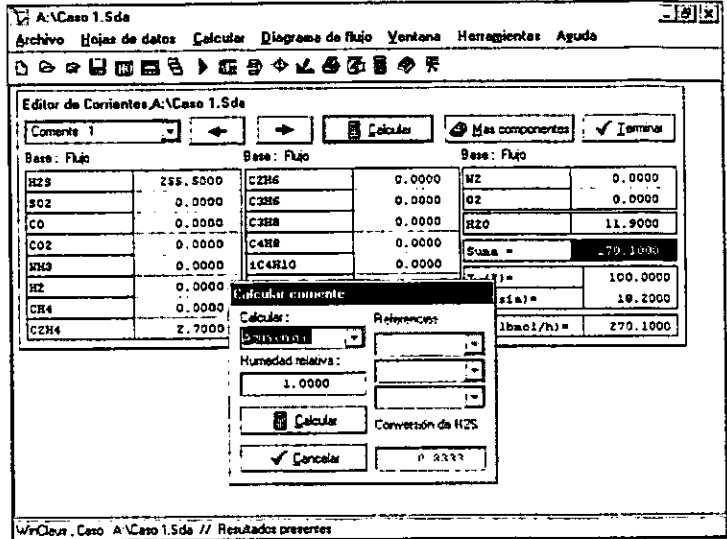
En esta hoja de datos se proporciona al programa la información referente a las unidades que constituyen la planta -nombre y tipo-, además del nombre de las corrientes a las que están conectadas. Las unidades deben proporcionarse al programa en la misma secuencia que se empleará durante el cálculo.

Posteriormente deben de teclearse las composiciones de las corrientes alimentadas al proceso -aire y gas ácido. Para este caso particular, entre los datos disponibles no se proporciona la cantidad de aire alimentada a la planta, por lo que como primera aproximación se considera que es la



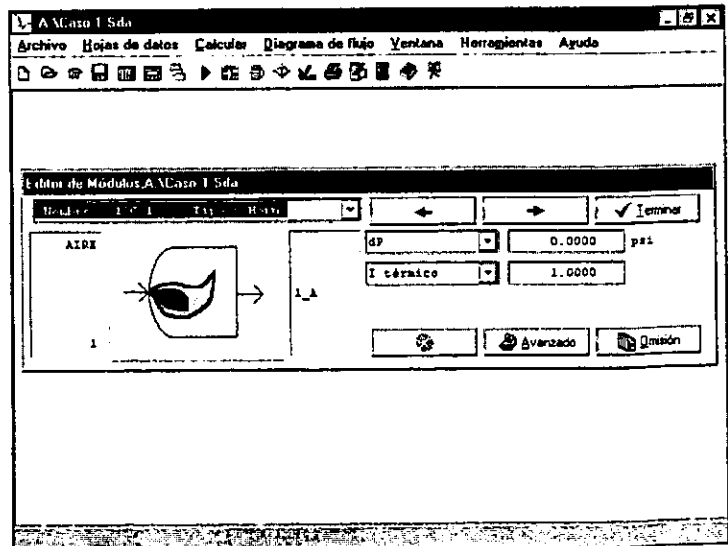
cantidad estequiométrica, es decir, el aire necesario para oxidar a una tercera parte del H_2S más los hidrocarburos presentes en el gas ácido.

Figura B.2. Aspecto del editor de corrientes de WinClaus.



La cantidad de aire alimentada a la planta la calcula el programa de forma similar a como se calcula el aire estequiométrico. Posteriormente deben de teclearse los datos de cada una de las unidades de proceso, para ello se cuenta con un editor.

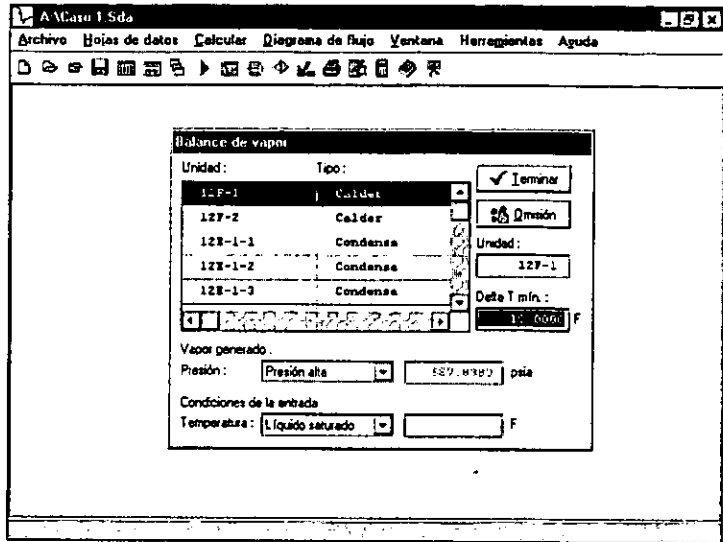
Figura B.3. Aspecto del editor de unidades de WinClaus.





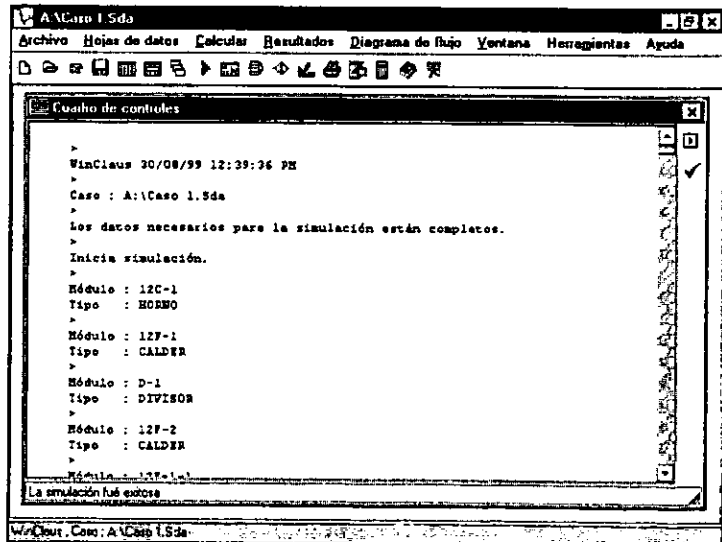
Adicionalmente, dado que tanto la caldera como los condensadores generan vapor, debe de proporcionarse la presión del vapor generado.

Figura B.4.
Aspecto de la
hoja de
balance de
vapor de
WinClaus.



Hecho todo esto se procede a efectuar la simulación.

Figura B.5.
Aspecto del
cuadro de
controles con
los mensajes
generados
durante la
ejecución.





Para efectuar la simulación se hace uso de un *cuadro de controles* que muestra tras la ejecución los mensajes generados por el programa. Estos mensajes permiten al usuario verificar el estado de la simulación y detectar la presencia de errores ocurridos antes y durante la ejecución.

El informe de resultados generado por el programa pueden ser un *reporte de corrientes*, un *reporte de módulos* o un *reporte global*, diferenciándose cada uno únicamente por su contenido.

Figura B.6.
Reporte de corrientes
generado por
WinClaus.

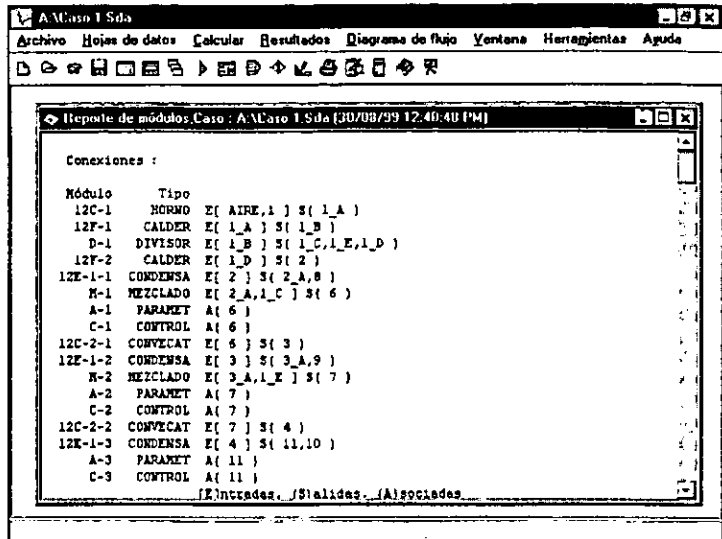
Corriente	AIPE	1	1_A	1_B	1_C
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Especie	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h
H2S	0.000	255.500	30.581	34.048	1.404
SO2	0.000	0.000	35.225	25.344	1.045
H2O	0.156	11.900	204.418	223.103	9.197
CO	0.000	0.000	1.887	0.810	0.033
CO2	0.000	0.000	3.461	4.539	0.187
COS	0.000	0.000	0.051	0.051	0.002
CS2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S2	0.000	0.000	94.821	57.284	2.362
S6	0.000	0.000	0.000	7.453	0.307
S8	0.000	0.000	0.000	4.593	0.189
HHS	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H2	0.000	0.000	37.956	15.805	0.652
M2	511.007	0.000	511.007	511.007	21.066
O2	135.837	0.000	0.000	0.000	0.000
HC	0.000	2.700	0.000	0.000	0.000
H2S/SO2	*,***	*,***	0.868	1.343	1.343

En el *reporte de corrientes* se proporcionan las composiciones de las corrientes contenidas en la planta. WinClaus puede generar el informe en las unidades que al usuario le sean de interés. Adicionalmente en el *reporte de corrientes*, se proporciona un listado con la recuperación de azufre global y en cada unidad.

El *reporte de módulos* es un recuento de los resultados de las unidades presentes en la planta, entre ellos, cargas térmicas, temperaturas, temperaturas de rocío, caídas de presión etc. Adicionalmente de presenta el resultado del balance de vapor con la cantidad de vapor generado tanto por la caldera como por los diversos condensadores. Se reporta también la de temperatura y la presión del vapor generado.

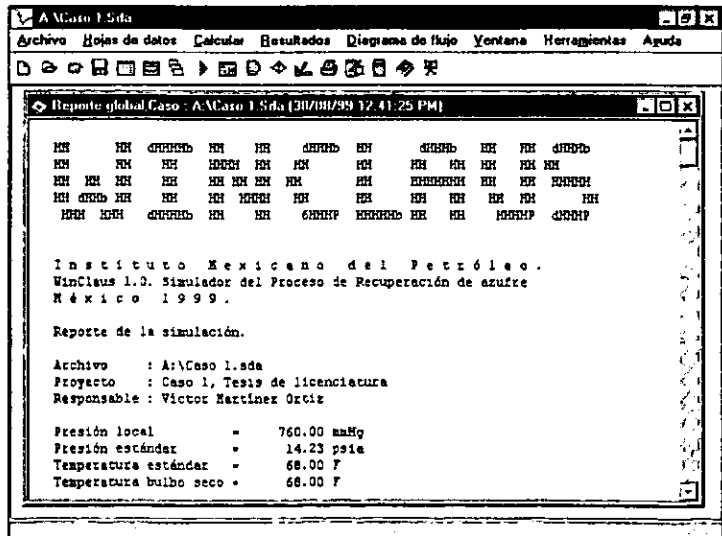


Figura B.7.
Reporte de
módulos de
WinClaus.



El *reporte global* incluye a los reportes por corrientes y por módulos. El *reporte global* incluye además de una presentación, la información referente a la simulación, tal como el nombre del proyecto, el responsable, la temperatura de bulbo seco, la presión local etc.

Figura B.8.
Reporte global
de WinClaus.





Apéndice B. Una vista rápida de *WinClaus*.

WinClaus dispone de herramientas tales como los módulos de análisis y los módulos de control, que si bien no se describen en este apéndice, se emplearon de manera extensa durante el desarrollo del presente trabajo.

En las páginas siguientes se muestra un *reporte global* generado por el *WinClaus*. El reporte corresponde a la planta denominada *caso 1* que se describe en el capítulo 4.



```

HH      HH dHHHhb HH  HH dHHHb HH      dHHHb HH  HH dHHHb
HH      HH  HH  HHHH HH  HH      HH  HH  HH  HH  HH  HH
HH HH  HH  HH  HH HH HH  HH  HH  HHHHHHH HH  HH  HHHHH
HH dHHb HH  HH  HH  HHHH HH  HH      HH  HH  HH  HH  HH
  HH  HH  dHHHhb HH  HH  6HHHP HHHHhb HH  HH  HHHHP dHHHP
  
```

Instituto Mexicano del Petróleo.
WinClaus 1.0. Simulador del Proceso de Recuperación de azufre
México 2000.

Reporte de la simulación.

Archivo : A:\Casos\Caso 1.sda
Proyecto : Caso 1, Tesis de licenciatura
Responsable : Víctor Martínez Ortiz

Presión local = 760.00 mmHg
Presión estándar = 14.23 psia
Temperatura estándar = 68.00 F
Temperatura bulbo seco = 68.00 F

Conexiones :

```

Módulo      Tipo
12C-1      HORNO      E[ AIRE,1 ] S( 1_A )
12F-1      CALDER     E[ 1_A ] S( 1_B )
D-1       DIVISOR    E[ 1_B ] S( 1_C,1_E,1_D )
12F-2      CALDER     E[ 1_D ] S( 2 )
12E-1-1    CONDENSE  E[ 2 ] S( 2_A,8 )
M-1       MEZCLADO  E[ 2_A,1_C ] S( 6 )
A-1       PARAMET   A( 6 )
C-1       CONTROL   A( 6 )
12C-2-1    CONVECAT  E[ 6 ] S( 3 )
12E-1-2    CONDENSE  E[ 3 ] S( 3_A,9 )
M-2       MEZCLADO  E[ 3_A,1_E ] S( 7 )
A-2       PARAMET   A( 7 )
C-2       CONTROL   A( 7 )
12C-2-2    CONVECAT  E[ 7 ] S( 4 )
12E-1-3    CONDENSE  E[ 4 ] S( 11,10 )
A-3       PARAMET   A( 11 )
C-3       CONTROL   A( 11 )
           [E]ntradas, {S}alidas, {A}sociadas
  
```

Reporte por módulo :

Módulo : 12C-1
Tipo : HORNO
Caída de presión = 0.000 psi
Temperatura de salida = 2379.476 F
Índice térmico = 1.00000



Apéndice B. Una vista rápida de WinClaus.

Módulo : 12F-1
Tipo : CALDER
Caída de presión = -1.304 psi
Temperatura de salida = 1200.000 F
Temperatura de bloqueo de CO = (sin restricción)
Temperatura de bloqueo de H2 = (sin restricción)
Temperatura de bloqueo de H2S = 2100.000 F
Carga térmica = -9.0040E+0006 BTU/h

Módulo : D-1
Tipo : DIVISOR
Caída de presión = 0.000 psi
Fracción a 1_C = 0.039937
Fracción a 1_E = 0.024722
Fracción a 1_D = 0.935341

Módulo : 12F-2
Tipo : CALDER
Caída de presión = 0.300 psi
Temperatura de salida = 600.000 F
Temperatura de bloqueo de CO = (sin restricción)
Temperatura de bloqueo de H2 = 2000.000 F
Temperatura de bloqueo de H2S = (sin restricción)
Carga térmica = -3.9959E+0006 BTU/h

Módulo : 12E-1-1
Tipo : CONDENSA
Temperatura de vapor = 375.000 F
Temperatura de líquido = 375.000 F
Caída de presión = 0.500 psi
Azufre recuperado = 94.082 %
Temperatura de rocío = 522.446 F
Fracción arrastrada = 0.000
Carga térmica = -2.0221E+0006 BTU/h

Módulo : M-1
Tipo : MEZCLADO
Caída de presión = -0.800 psi
Carga térmica = 0.0000E+0000 BTU/h

Módulo : 12C-2-1
Tipo : CONVECAT
Caída de presión = 0.000 psi
Índice cinético = 0.950
Temperatura de rocío = 462.033 F
Temperatura de salida = 547.603 F



Módulo : 12E-1-2
Tipo : CONDENSA
Temperatura de vapor = 375.000 F
Temperatura de líquido = 375.000 F
Caída de presión = 0.500 psi
Azufre recuperado = 83.335 %
Temperatura de rocío = 462.033 F
Fracción arrastrada = 0.000
Carga térmica = -1.2341E+0006 BTU/h

Módulo : M-2
Tipo : MEZCLADO
Caída de presión = 0.000 psi
Carga térmica = 0.0000E+0000 BTU/h

Módulo : 12C-2-2
Tipo : CONVECAT
Caída de presión = 0.800 psi
Índice cinético = 0.950
Temperatura de rocío = 415.396 F
Temperatura de salida = 446.236 F

Módulo : 12E-1-3
Tipo : CONDENSA
Temperatura de vapor = 310.000 F
Temperatura de líquido = 310.000 F
Caída de presión = 0.500 psi
Azufre recuperado = 92.665 %
Temperatura de rocío = 415.396 F
Fracción arrastrada = 0.000
Carga térmica = -8.9918E+0005 BTU/h

Balance de vapor

Unidad	Tipo	Vapor lb/h	T F	P psia
12F-1	Calder	12255.04	484.18	587.84
12F-2	Calder	5438.63	484.18	587.84
12E-1-1	Condensa	2205.39	291.92	58.78
12E-1-2	Condensa	1345.94	291.92	58.78
12E-1-3	Condensa	980.70	291.92	58.78



Apéndice B. Una vista rápida de WinClaus.

Reporte de corrientes :

Corriente	AIRE	1	1_A	1_B	1_C
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Especie	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h
H2S	0.0000	255.5000	46.4803	46.6476	1.8630
SO2	0.0000	0.0000	18.4710	23.5931	0.9422
H2O	6.8697	11.9000	218.8808	208.6199	8.3316
CO	0.0000	0.0000	0.9551	0.9384	0.0375
CO2	0.0000	0.0000	3.5543	3.5710	0.1426
COS	0.0000	0.0000	0.7722	0.7722	0.0308
CS2	0.0000	0.0000	0.1184	0.1184	0.0047
S2	0.0000	0.0000	94.7699	53.8343	2.1500
S6	0.0000	0.0000	0.0000	7.0088	0.2799
S8	0.0000	0.0000	0.0000	4.3161	0.1724
NH3	0.0000	0.0000	0.0005	0.0003	0.0000
H2	0.0000	0.0000	14.3080	24.4019	0.9745
N2	462.4038	0.0000	462.4036	462.4037	18.4670
O2	122.9445	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
HC	0.0000	2.7000	0.0000	0.0000	0.0000
H2S/SO2	*.****	*.****	2.5164	1.9772	1.9772
Suma total					
lbmol/h	592.2180	270.1000	860.7139	836.2256	33.3963
Temperatura					
F	68.00	100.00	2379.48	1200.00	1200.00
Presión					
psia	14.70	18.20	14.70	16.00	16.00

Corriente	1_E	1_D	2	2_A	8
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquido
Especie	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h
H2S	1.1532	43.6314	43.6314	43.6314	0.0000
SO2	0.5833	22.0676	22.0676	22.0676	0.0000
H2O	5.1576	195.1306	195.1306	195.1306	0.0000
CO	0.0232	0.8777	0.8777	0.8777	0.0000
CO2	0.0883	3.3401	3.3401	3.3401	0.0000
COS	0.0191	0.7223	0.7223	0.7223	0.0000
CS2	0.0029	0.1107	0.1107	0.1107	0.0000
S2	1.3309	50.3534	0.0213	0.0000	0.0000
S6	0.1733	6.5557	3.2443	0.0469	0.0000
S8	0.1067	4.0370	19.1036	1.2398	20.2671
NH3	0.0000	0.0002	0.0002	0.0002	0.0000
H2	0.6033	22.8241	22.8241	22.8241	0.0000
N2	11.4317	432.5049	432.5049	432.5049	0.0000
O2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
HC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H2S/SO2	1.9772	1.9772	1.9772	1.9772	*.****
Suma total					
lbmol/h	20.6735	782.1558	743.5789	722.4964	20.2671
Temperatura					
F	1200.00	1200.00	600.00	375.00	375.00
Presión					
psia	16.00	16.00	15.70	15.20	15.20



Apéndice B. Una vista rápida de WinClaus.

Corriente	6	3	3_A	9	7
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Liquido	Vapor
Especie	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h
H2S	45.4943	14.1971	14.1971	0.0000	15.3503
SO2	23.0098	7.0923	7.0923	0.0000	7.6756
H2O	203.4623	234.7599	234.7599	0.0000	239.9175
CO	0.9152	0.9152	0.9152	0.0000	0.9384
CO2	3.4827	3.9737	3.9737	0.0000	4.0620
COS	0.7531	0.3084	0.3084	0.0000	0.3275
CS2	0.1155	0.0692	0.0692	0.0000	0.0721
S2	2.1500	0.0809	0.0000	0.0000	1.3309
S6	0.3268	2.5751	0.0511	0.0000	0.2244
S8	1.4122	6.2122	1.3221	6.8033	1.4288
NH3	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H2	23.7987	23.7987	23.7987	0.0000	24.4019
N2	450.9719	450.9721	450.9721	0.0000	462.4038
O2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
HC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H2S/SO2	1.9772	2.0018	2.0018	*.****	1.9999
Suma total					
lbmol/h	755.8927	744.9548	737.4598	6.8033	758.1333
Temperatura					
F	415.00	547.60	375.00	375.00	400.00
Presión					
psia	14.40	14.40	13.90	13.90	13.90

Corriente	4	11	10
Fase	Vapor	Vapor	Liquido
Especie	lbmol/h	lbmol/h	lbmol/h
H2S	5.6439	5.6439	0.0000
SO2	2.8224	2.8224	0.0000
H2O	249.6239	249.6239	0.0000
CO	0.9384	0.9384	0.0000
CO2	4.0620	4.0620	0.0000
COS	0.3275	0.3275	0.0000
CS2	0.0721	0.0721	0.0000
S2	0.0063	0.0000	0.0000
S6	0.8350	0.0059	0.0000
S8	3.1219	0.2706	3.4748
NH3	0.0000	0.0000	0.0000
H2	24.4019	24.4019	0.0000
N2	462.4038	462.4038	0.0000
O2	0.0000	0.0000	0.0000
HC	0.0000	0.0000	0.0000
H2S/SO2	1.9997	1.9997	*.****
Suma total			
lbmol/h	754.2592	750.5724	3.4748
Temperatura			
F	446.24	310.00	310.00
Presión			
psia	13.10	12.60	12.60



Recuperación de azufre en la planta.

Corriente	Azufre recuperado (lb/h)
8	5199.089
9	1745.241
10	891.372
Total	7835.703

Se recuperó el 95.64 % del azufre

