

00521
110



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS Y SIMULACION DE LA PLANTA RECUPERADORA
DE AZUFRE DEL COMPLEJO PROCESADOR DE GAS NUEVO
PEMEX, TABASCO MEXICO PARA AUMENTAR SU
EFICIENCIA Y REDUCIR SU IMPACTO AMBIENTAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

ORTIZ CARRILLO LILIA DEL CARMEN



MEXICO, D.F.



EXAMEN PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente MANUEL VAZQUEZ ISLAS
Vocal CELESTINO MONTIEL MALDONADO
Secretario RAFAEL HERRERA NAJERA
1er sup. PEDRO ROQUERO TEJEDA
2do sup. MARTIN RIVERA TOLEDO

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos, Conjunto "E" de la Facultad de Química, Ciudad Universitaria

Asesor del tema:

I.Q. Celestino Montiel Maldonado

Sustentante:

Ortiz Carrillo Lilia del Carmen

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a darme de baja el presente documento e incluirlo al COPIARIO de la tesis correspondiente.
NOMBRE Lilia del Carmen Ortiz Carrillo
FECHA 29/Noviembre/03
FIRMA Lilia del Carmen Ortiz Carrillo

Agradecimientos

- Esta tesis esta dedicada a mi Mami, muchas gracias por tu ejemplo y todo tu apoyo, te amo.
- A mis hermanas QK y Bety, a mis hermanos Lalo, Pepe y Andrés por ser mi principal guía durante todo lo que llevo de vida, los amo.
- A mis queridas cuñadas Susan e Hilda y a mis cuñados Chilo y Rodolfo, por su agradable compañía y comentarios oportunos.
- A mis niñas Belen, Mayte, Ale, Melina, Sandy, Pinkie y Liz, y claro como olvidar a los peques (ja) Carlos, Roy, Josué y Lalito, los amo y saben que cuentan conmigo para todo lo posible y lo imposible.
- A mi tía Celia, mi tío Aureliano y mi primo Dafny por su cariño y confianza.
- A mis amigas Chabela, Karina, Dulce, Edelia, Erika, Marisol, Karla, Jessica y Susanita por su compañía en tantos momentos y buenos consejos, las quiero mucho.
- Como olvidar a la parte masculina de este asunto, traducción: mis amigos Ubaldo, David Carrillo, Alonso, Raúl Maruri, Raúl Riveroll, Ricardo, Iván y Romeo Chora por estar cuando los he necesitado y cuando no, claro.
- A las familias Iglesias Cornejo, Hernández Avila, García Cuellar, Solis Acosta, Santamaría Rodríguez, Aparicio Hernández, Donjuan Cacho, Villaseñor Arellanos y Aburto Linares por su cariño.
- A mi querida Facultad de Química.
- A los profesores: Celestino Montiel Maldonado, Manuel Vázquez Islas, Rafael Herrera Nájera, Pedro Roquero Tejeda y Martín Rivera Toledo por el apoyo brindado durante la elaboración de esta tesis.
- A todos mis queridos profesores de la licenciatura por haberme dado tanto para mi formación académica.
- A todos aquellos que hayan sido omitidos involuntariamente. GRACIAS

Índice

	Pág.
Introducción	1
Objetivos	3
Capítulo I	
Nuevo PEMEX	4
□ Ubicación	5
□ Descripción	5
□ Operación del complejo	6
Figura I.1. Diagrama de Nuevo PEMEX	7
□ Planta endulzadora de gas	8
Figura I.2. Planta endulzadora de gas	9
□ Planta recuperadora de azufre	10
Figura I.3. Planta recuperadora de azufre	11
□ Planta recuperadora de Etano y Licuables	12
Figura I.4. Planta recuperadora de Etano y Licuables	13
□ Planta endulzadora y estabilizadora de hidrocarburos condensados	14
Figura I.5. Planta endulzadora y estabilizadora de hidrocarburos condensados	15
□ Planta tratadora y fraccionadora de hidrocarburos	16
Figura I.6. Planta tratadora y fraccionadora de hidrocarburos	17
Tabla I.1. Producción en Nuevo PEMEX	18
Capítulo II	
Generalidades sobre la simulación	21
Figura II.1. Elementos de un sistema de simulación de un sistema de procesos	22
□ Enfoques de los sistemas de simulación	24
Figura II.2. Modelo de operación unitaria	25
Figura II.3. Orientación y Enfoque	25
Orientación modular	26
Figura II.4. Ciclos múltiples de iteración	29
Figura II.5. Concepto básico de enfoque modular simultaneo	31
Figura II.6. Ciclos interno y externo del enfoque modular simultaneo	32
□ Simulador Aspen Plus	33

Capítulo III		
	El proceso Claus	34
	Tabla III.1. Reacciones en el Horno	35
	Tabla III.2. Algunas posibles reacciones que se pueden dar en el Horno y reactores Claus	36
	□ Características del proceso	36
	Tabla III.3. Rango de la concentración de ácido sulfhídrico para varios esquemas de proceso	38
	□ Proceso Selectox	38
	Figura III.1. Proceso selectox flujo directo	41
	Figura III.2. Proceso selectox con recirculación	42
	□ Plantas Recuperadoras de Azufre	43
	Figura III.3. Diagrama de la planta recuperadora de azufre	47
Capítulo IV		
	Simulación de la Planta Recuperadora de Azufre	48
	□ Pasos a seguir en una simulación	48
Capítulo V		
	Resultados de la simulación	54
	Tabla V.1. Criterios de comparación	54
	Tabla V.2. Comparación de los gases de cola y la recuperación de azufre simulación vs datos Nuevo PEMEX	
	Tabla V.3. Tabla de resultados de la simulación del CPG Nuevo PEMEX basado en el proceso Selectox con recirculación	55
	Figura V.1. Diagrama de la Planta recuperadora de azufre del CPG Nuevo PEMEX con una recirculación	57
	Figura V.2. Diagrama de bloques del proceso Selectox con recirculación	58
	Tabla V.4. Tabla de resultados de la simulación del CPG Nuevo PEMEX sin el SUPER CLAUS	58
	Figura V.3. Diagrama de la Planta recuperadora de azufre del CPG Nuevo PEMEX	59
	Figura V.4. Diagrama de bloques del proceso sin SUPER CLAUS	60
Capítulo VI		
	Propuesta de mejoramiento del proceso y su simulación	61
	Tabla VI.1. Comparación flujo de aire al proceso vs conversión	62

	Figura VI.1. Comparación Flujo vs conversión	62
	Figura VI.2. Comparación Flujo vs relación molar	62
Capítulo VII		
	Impacto ambiental	63
Capítulo VIII		
	Análisis de resultados y conclusiones	64
Bibliografía		67
APÉNDICE A		
	Diagrama del Proceso Claus	68
APÉNDICE B		
	Norma oficial mexicana PROY-NOM-137-ECOL-2002, contaminación atmosférica.- plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos.- control de emisiones de compuestos de azufre contenido	70

Introducción

En el proceso de endulzamiento de gas amargo se obtiene como subproducto gas ácido, cuyos componentes son principalmente ácido sulfhídrico (H_2S) y dióxido de azufre (SO_2)

La emisión de dióxido de azufre a la atmósfera es una de las principales causas del origen de la lluvia ácida. Y uno de los principales objetivos de la ingeniería química es el de producir beneficio a un bajo costo, a su máxima capacidad y últimamente se ha empezado a dar cuenta de la importancia de producir de manera limpia. Las plantas recuperadoras de azufre, que están instaladas en los complejos petroquímicos son las principales fuentes de producción de dicho gas (SO_2)

Una de las mejores maneras que se han encontrado para llevar a su máxima capacidad la operación de estas plantas recuperadoras, es por medio del proceso Claus, dando como resultado una evidente reducción de las emisiones de dióxido de azufre a la atmósfera.

Existen numerosos estudios sobre la simulación del proceso Claus modificado, que consiste en aprovechar el equilibrio termodinámico, pues actualmente se han simulado las plantas de manera estequiométricamente, lo cual implica grandes limitaciones cinéticas en las reacciones, principalmente para los compuestos CO , H_2 , COS y CS_2 .

Para conseguir esto se requiere de un mejor entendimiento acerca de la cinética y de la química de los procesos especialmente en las reacciones que ocurren en el proceso Claus. Lo inadecuado de los modelos existentes para predecir la producción en la planta, específicamente de las especies CO , H_2 , COS y CS_2 , hasta este momento identificados.

Afortunadamente ya se cuenta con una buena base para contrarrestar a los inconvenientes anteriores, ahora solo resta aplicarlo a las condiciones de operación de las plantas que existen actualmente.

Objetivos

1. Realizar un esquema de simulación para la recuperación de azufre.
2. Proponer un conjunto de alternativas de modificación de la recuperación de azufre.
3. Obtener un diagnóstico de la recuperación de azufre
 - Conversión máxima posible
 - Impacto ambiental
4. Generar una propuesta de modificación con condiciones de operación y eficiencia en la recuperación.

Capítulo I. Nuevo PEMEX

México es un país prodigo en recursos naturales, mismos que estamos obligados a usar racionalmente, porque constituyen el patrimonio de las generaciones futuras.

En este sentido Petróleos Mexicanos realiza obras que permiten aprovechar los recursos que le han sido confiados; entre ellos, el gas que se produce asociado al aceite y cuyos beneficios alcanzan a todos los mexicanos ya que además de ser un energético básico, tiene múltiples aplicaciones en la industria petroquímica.

Cabe indicar que durante la explotación de los pozos se obtienen asociados aceite crudo y gas, en proporciones que varían según los yacimientos. El gas producido en esta forma contiene diversos componentes que deben separarse para su aprovechamiento.

Así, en vista del gran valor del gas y dados los grandes volúmenes que se producen en el Sureste, ha sido necesario construir diversos centros para su procesamiento, entre los que se cuentan los de Cactus en Chiapas, así como Ciudad PEMEX y Nuevo PEMEX en el estado de Tabasco.

El complejo petrolero Nuevo PEMEX nace a finales del año 1976 como respuesta por parte de PEMEX al programa establecido, para cumplir de manera efectiva con el aprovechamiento de los importantes yacimientos petrolíferos descubiertos en los campos marinos de la Sonda de Campeche y en los terrestres del Mesozoico Chiapas-Tabasco.

Los principales productos obtenidos en este complejo son: gas natural seco y dulce, propano, butano (componentes del gas doméstico) y azufre; además de etano, pentano, hexano y naftas, que se envían a otros centros para continuar su procesamiento. Con esto, PEMEX cumple con algunos de sus objetivos

principales como: abastecer y distribuir oportunamente los hidrocarburos que el país demanda.

Ubicación

El complejo petroquímico de Nuevo PEMEX ocupa una superficie de 464 hectáreas, se ubica en el Municipio del Centro, estado de Tabasco, a cinco kilómetros de la población de Reforma, Chiapas y a 45 kilómetros de la ciudad de Villahermosa Tabasco; es decir, sitúa en los límites de los estados de Tabasco y Chiapas.

Descripción

Actualmente el Complejo Petroquímico de Nuevo PEMEX está conformado por instalaciones en operación y proceso de arranque, en tanto, que otras se encuentran en construcción, dadas las características del nuevo centro industrial.

1. Plantas petroquímicas en operación.

- Endulzadoras de Gas I y II, de 400 MMPCD cada una
- Recuperadoras de Azufre I y II de 360 Ton/día cada una
- Endulzadoras y estabilizadoras de hidrocarburos condensados I Y II, de 24,000 bl/día, respectivamente
- Recuperadora de etano y licuables I, de 500 MPCD
- Tratadora y fraccionadora de hidrocarburos I, de 110,000 b/día

2. Plantas petroquímicas en construcción

- Una endulzadora y estabilizadora de condensados de 24,000 bl/día
- Una recuperadora de etano y licuables de 500 MMCD

Operación del complejo

La función principal del Complejo (figura I.1) consiste en el tratamiento de gas natural, que está formado por metano, etano, propano, butano y naftas; el gas contiene además: ácido sulfhídrico y dióxido de carbono, por lo cual se denomina gas amargo.

Para el gas amargo pueda ser aprovechado totalmente, debe someterse aun tratamiento especial, a fin de eliminar contaminantes y separar sus componentes, por lo cual en el Complejo se desarrollan tres procesos.

Endulzamiento. Se realiza mediante dos plantas endulzadoras de gas, dos plantas endulzadoras y estabilizadoras de hidrocarburos condensados y dos plantas recuperadoras de azufre, para eliminar el ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono contenidos en el gas amargo.

Recuperación de etano y licuables. Se lleva a cabo a través de dos plantas criogénicas.

Fraccionamiento. Este se efectúa con una fraccionadora, para separar los componentes de la corriente líquida que proviene de las plantas criogénicas.

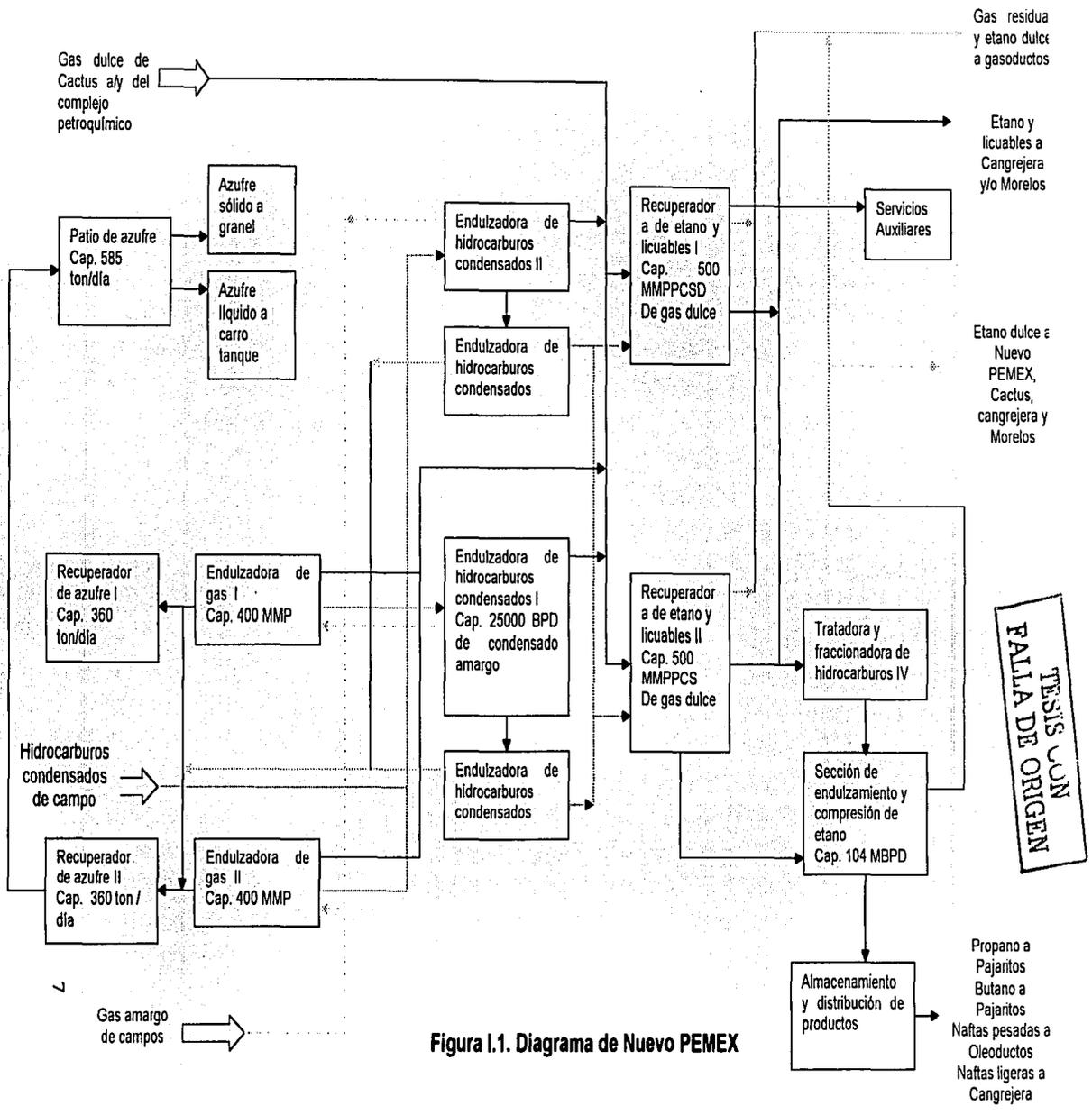


Figura I.1. Diagrama de Nuevo PEMEX

Planta endulzadora de gas I y II

El endulzamiento es el primer paso en el tratamiento de gas amargo y se inicia con la entrada de gas proveniente de los campos a las Plantas Endulzadoras de Gas (figura 1.2). En estas plantas el gas pasa por un separador donde se elimina el agua amarga y se separan los hidrocarburos líquidos que se condensaron durante su envío a través de la tubería.

Los hidrocarburos se remiten a la Planta Endulzadora de Condensados, en tanto que el gas proveniente del separador, pasa a un recipiente (torre de absorción), con el objeto de extraer los gases ácidos que contiene. La absorción se efectúa mediante una solución acuosa de dietanolamina (DEA).

De aquí se obtiene una corriente de gas sin ácido sulfhídrico (gas dulce) por el domo, la cual se envía para su tratamiento a la Planta Criogénica, y una corriente de líquido rica en ácidos por el fondo, que pasa a un proceso de regeneración donde se recupera la DEA y se obtiene gas ácido, el cual se traslada a la Recuperadora de Azufre.

La DEA pobre, contenida en el fondo de la columna regeneradora, se bombea a través del cambiador de calor (DEA pobre-DEA rica) para después conducirla por unos filtros, a fin de alimentarse posteriormente al domo de las columnas absorbedoras y así complementar el ciclo.

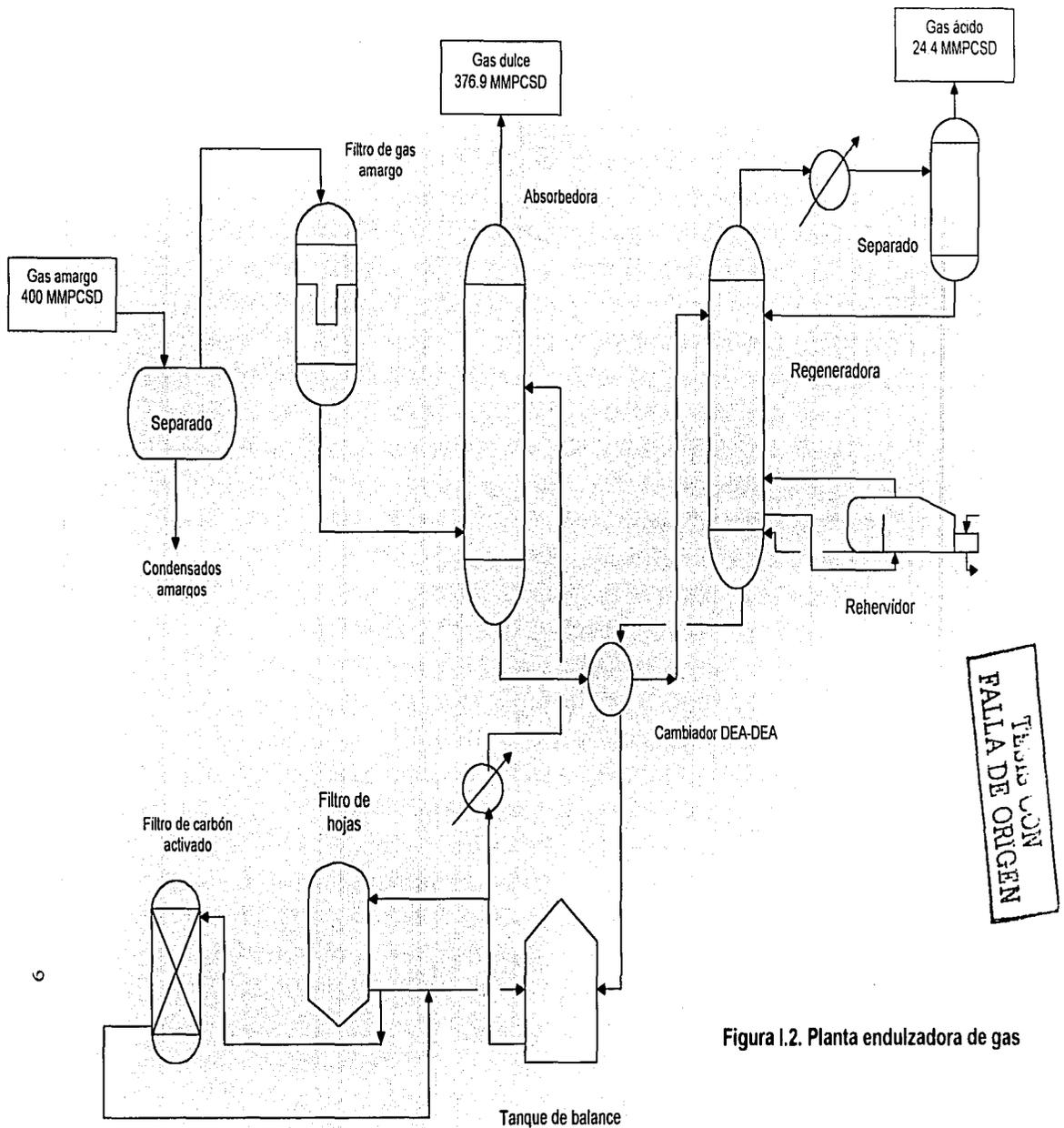


Figura 1.2. Planta endulzadora de gas

Plantas recuperadoras de Azufre I y II

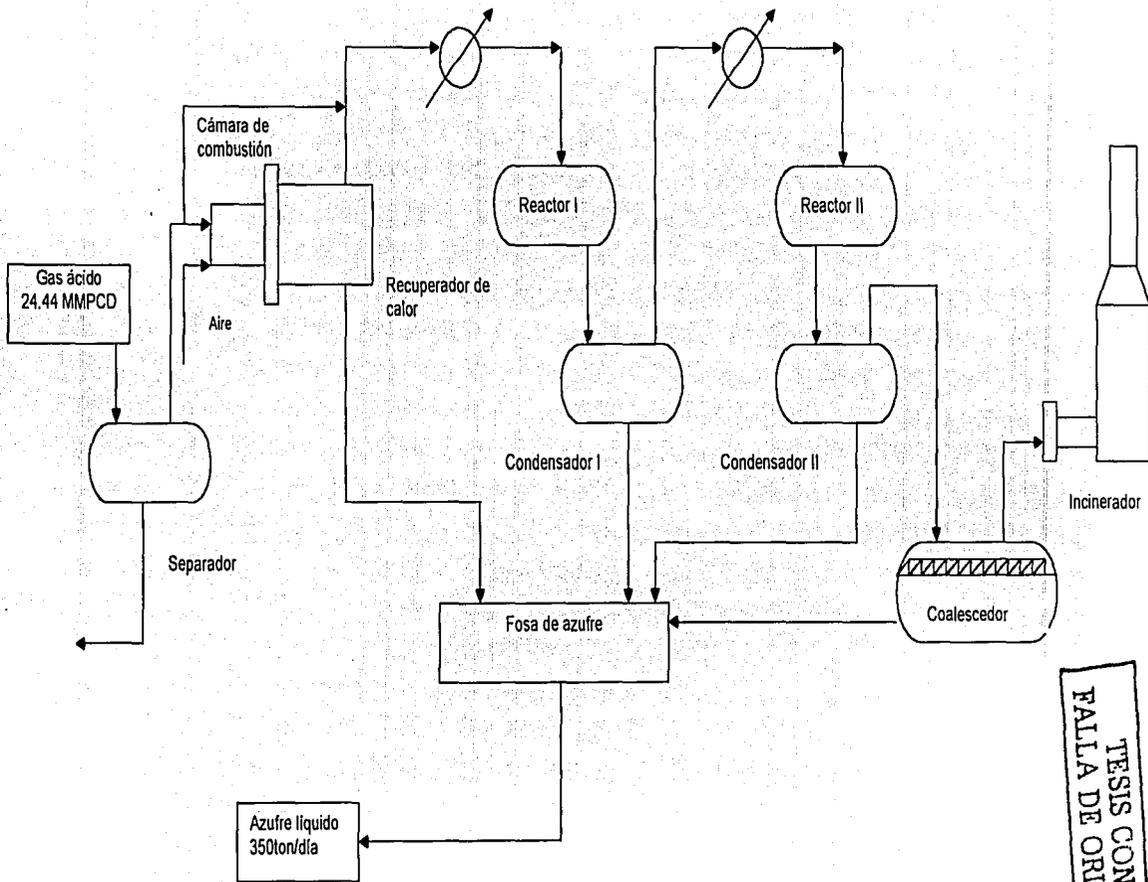
Las plantas recuperadoras de Azufre (figura 1.3) reciben como carga el ácido sulfhídrico que proviene de las Plantas Endulzadoras de Gas y de las Endulzadoras de Condensados; el cual por medio de una cámara de combustión, reactores catalíticos y condensadores, se transforma en agua y azufre mediante una oxidación controlada.

El gas ácido fluye al separador de entrada de la Planta de Azufre para asegurar la separación eficiente de cualquier líquido arrastrado. Posteriormente, este gas, pasa a la cámara de combustión donde se mezcla con suficiente aire, suministrado por sopladores, para quemar parte del ácido sulfhídrico.

Los productos de la reacción de oxidación son trasladados a un recipiente, en el cual la mayor parte del calor producido se elimina, generando vapor, condensándose el azufre producido para ser enviado a las fosas de recuperación.

El gas efluente del reactor térmico se mezcla con la corriente de desvío de la cámara de recuperación de calor, para entrar al primer reactor catalítico. La corriente de este reactor pasa a un condensador donde se genera vapor y el azufre líquido se envía a las fosas de recuperación. El efluente gaseoso se recalienta con el desvío del gas caliente del primer condensador y se remite al segundo reactor catalítico, cuyo efluente se vuelve a enfriar generando vapor y obteniéndose azufre líquido, mismo que se envía a las fosas.

La corriente gaseosa que sale de este condensador (gas de cola) se envía al incinerador, después de pasar a través del lavador de gas para separar el azufre líquido arrastrado.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura I.3. Planta recuperadora de azufre

Planta recuperadora de Etano y Licuables (Criogénica)

Utilizando como carga del gas dulce producido en las Endulzadoras de Gas, las Plantas Recuperadoras de Etano y Licuables (figura 1.4), separan los componentes ligeros de los pesados mediante el proceso criogénico con turboexpansión, en el cual, el gas es sometido a enfriamiento y expansiones sucesivas hasta alcanzar la temperatura que permita la separación de la mezcla de hidrocarburos.

Como resultado del proceso criogénico al que es sometido el gas, se obtiene gas residual y un condensado: el primero se inyecta al Sistema Nacional de Distribución de Gas, mientras que el condensado se envía de carga a la Planta Fraccionadora de Hidrocarburos del propio Centro o cuando se requiera a las Fraccionadoras de los Complejos de Morelos o Cangrejera.

La planta cuenta, además, con un sistema de refrigeración en circuito cerrado a base de propano, para suministrar el enfriamiento a las corrientes de proceso. El sistema comprende dos niveles de refrigeración, el primero proporciona calor al gas de carga para obtener temperaturas de hasta -15°C y el segundo, hasta de -39°C .

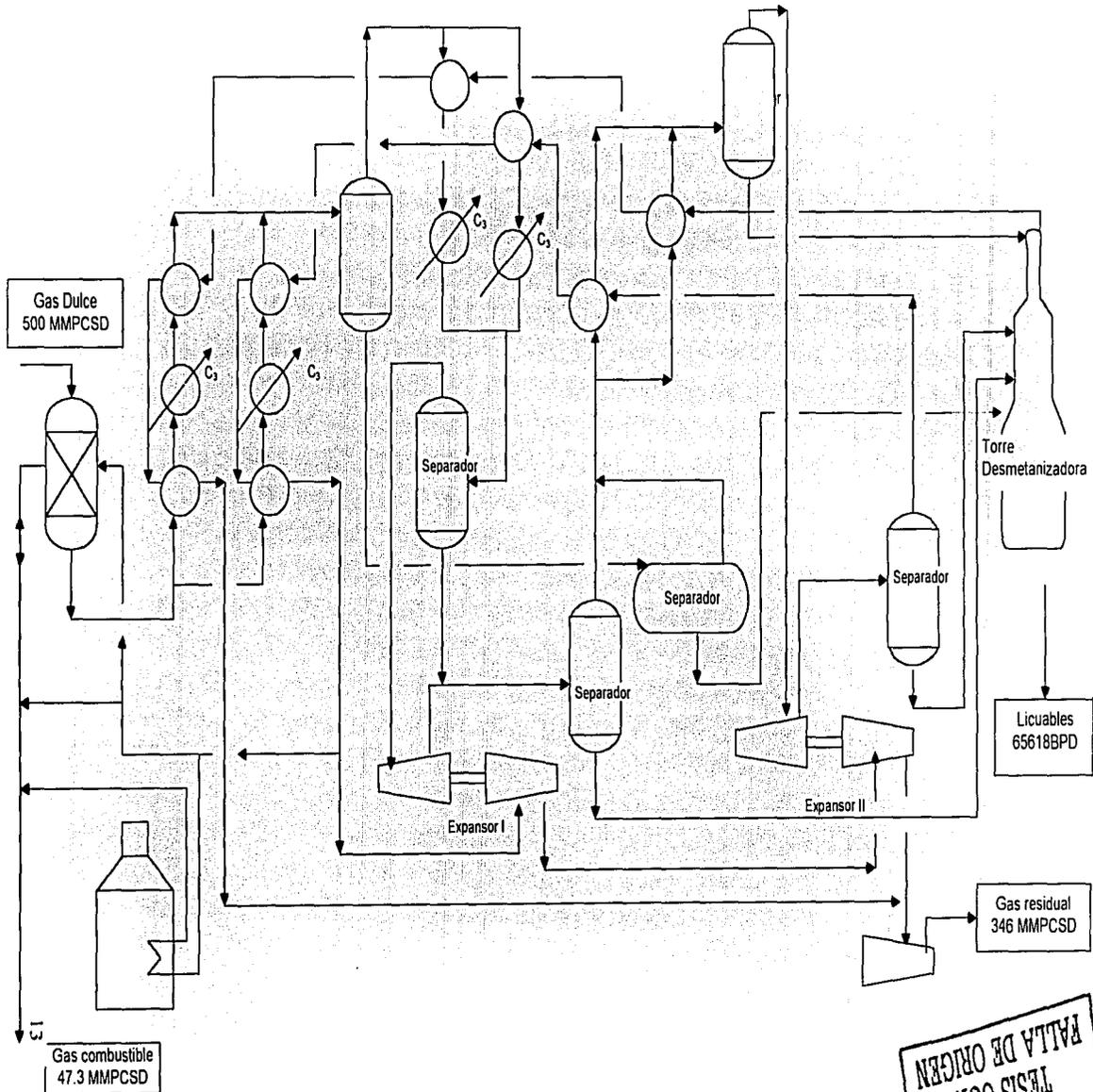


Figura I.4. Planta recuperadora de Etano y Licuables

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Planta Endulzadora y Estabilizadora de hidrocarburos condensados

Los hidrocarburos líquidos provenientes del separador de entrada, son enviados a la sección de tratamiento de las Plantas Endulzadoras y Estabilizadoras de Hidrocarburos Condensados (figura 1.5), los cuales tienen la función de eliminar el ácido sulfhídrico y dióxido de carbono de la corriente líquida, así como los componentes gaseosos contenidos en la misma.

Los productos finales de esta planta, son gas ácido y líquidos estabilizados. El gas ácido se une al gas proveniente de la regeneración de DEA, en las Endulzadoras de Gas, para formar la carga a las Plantas Recuperadoras de Azufre; en tanto los líquidos forman parte de la carga de la Fraccionadora, y el gas dulce que se produce al estabilizar los hidrocarburos ligeros se envía a las Plantas Criogénicas para su recuperación.

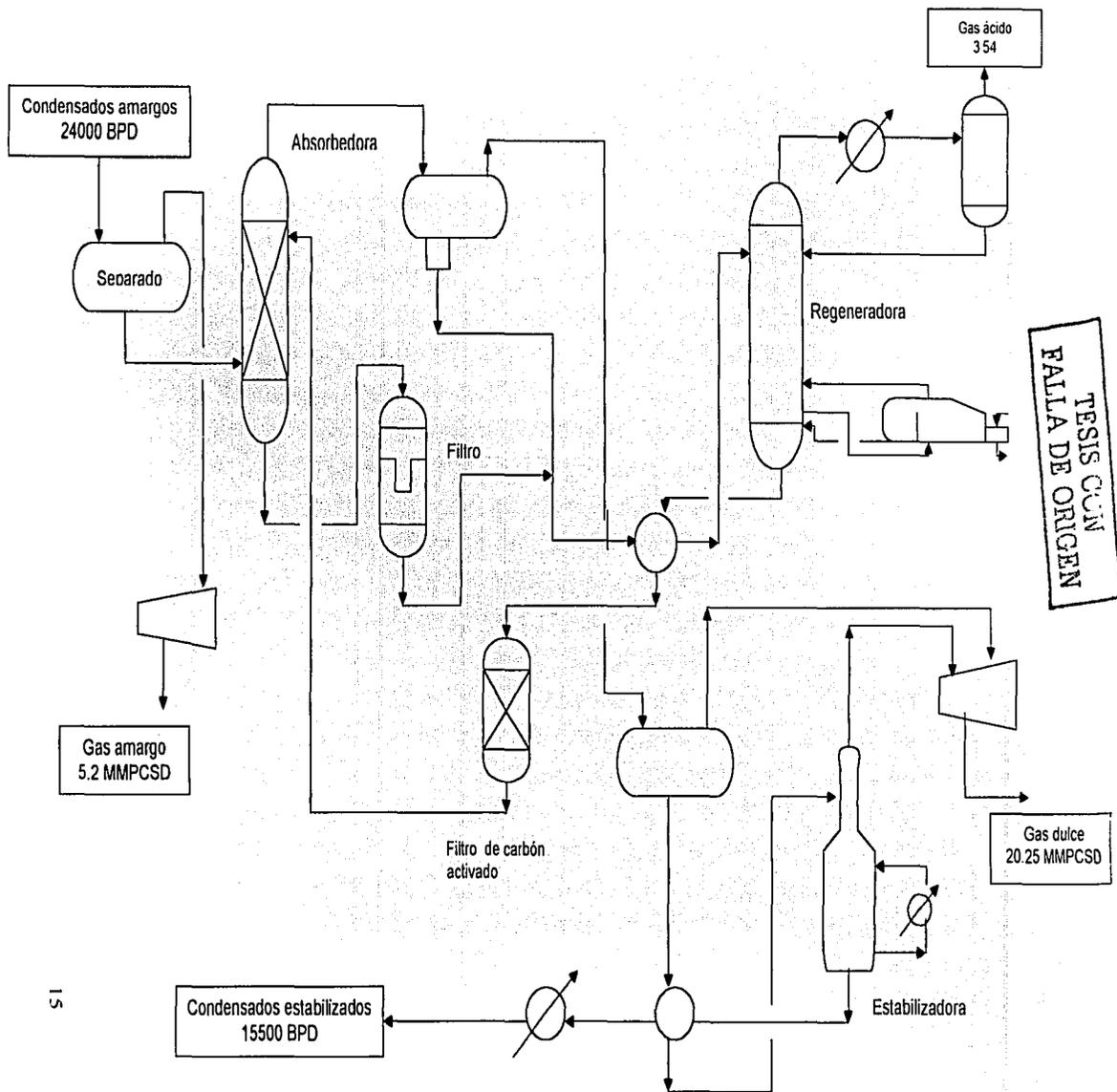


Figura I.5. Planta Endulzadora y Estabilizadora de hidrocarburos condensados

Planta Tratadora y Fraccionadora de Hidrocarburos

A la planta Fraccionadora llegan mezclados los líquidos estabilizados en las Plantas Endulzadoras y Estabilizadoras de Hidrocarburos (figura I.6), así como los hidrocarburos licuables de las Recuperadoras de Etano y Licuables.

Aprovechando las diferentes temperaturas de ebullición de los hidrocarburos contenidos en la mezcla de líquidos, éstos se van fraccionando para obtener componentes de alta pureza. Con el fin de obtener los productos requeridos, la planta cuenta con dos torres desetanizadoras, una despropanizadora, una desbutanizadora y dos repasadoras.

Como productos finales se obtienen: etano, propano, butano, nafta ligera y nafta pesada. El etano se une a las corrientes de las criogénicas para ser remitido a Pajaritos, La Cangrejera, Cactus y Morelos; el propano y el butano se envían a Pajaritos; las naftas ligeras a La Cangrejera y las naftas pesadas a Cactus y Morelos.

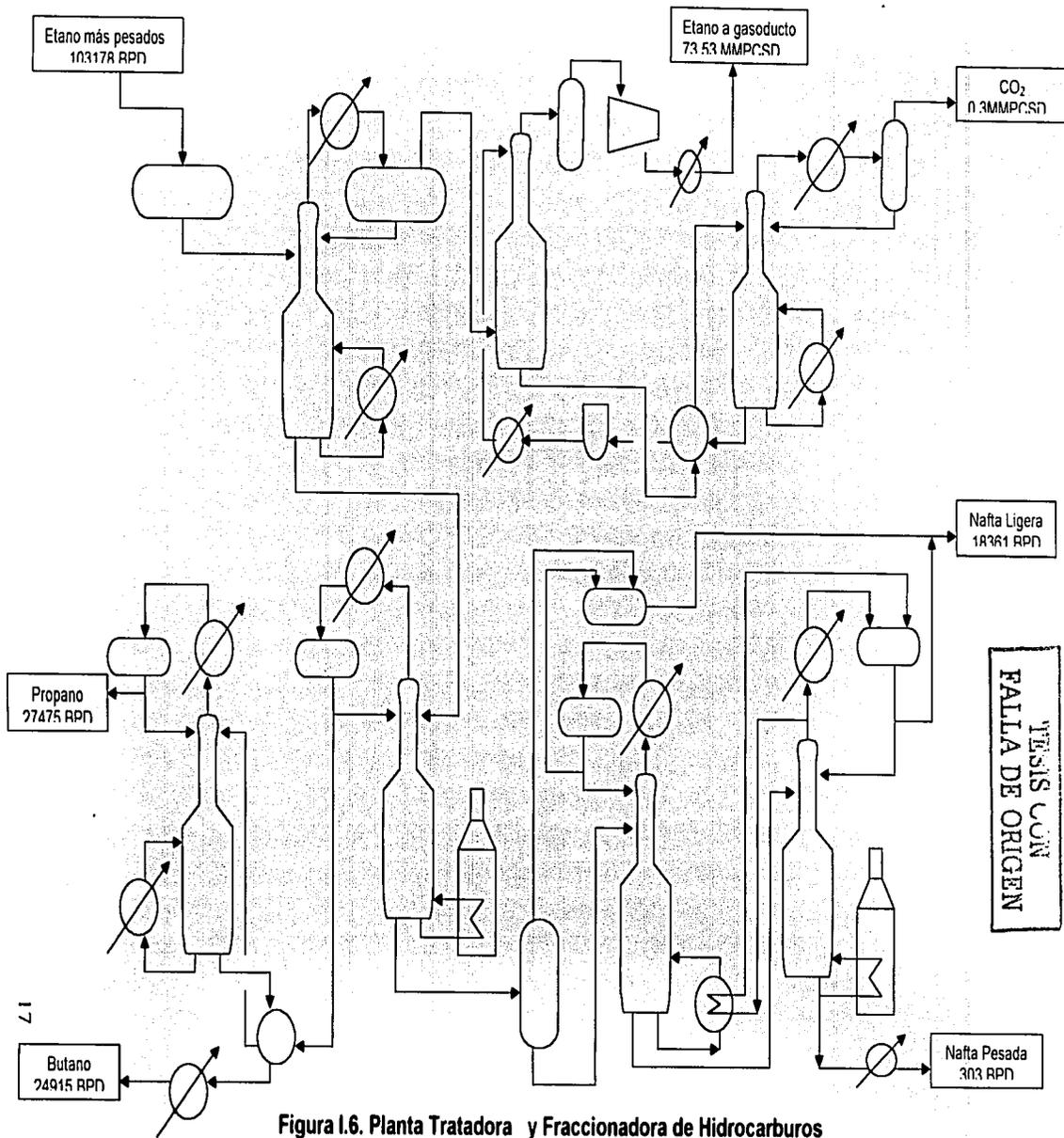


Figura I.6. Planta Tratadora y Fraccionadora de Hidrocarburos

Nuevo PEMEX

Planta	Cantidad	Capacidad Total
Endulzadora de Gas	2	800 MMPCD
Recuperadora de Azufre	2	800 tpd
Criogénica	3	1550 MMPCD
Endulzadora de Líquidos	4	96 MBD
Fraccionadora	2	208 MBD

Tabla I.1. Capacidades de las plantas del complejo procesador de gas Nuevo PEMEX

PEMEX Gas puso en operación la novena Planta Recuperadora de Azufre en el Centro Procesador de Gas (CPG) Ciudad PEMEX, localizado en el Estado de Tabasco. Con ello, termina satisfactoriamente la primera etapa del Programa de Reducción de Emisiones de Bióxido de Azufre, la cual representó una inversión superior a los 400 millones de dólares. Dicha fase consideró la construcción de cinco plantas nuevas en el CPG Cactus y la modernización e incremento de eficiencia de cuatro plantas existentes, dos de las cuales corresponden al CPG Nuevo PEMEX y dos más al CPG Ciudad PEMEX.

La reducción de emisiones de bióxido de azufre a la atmósfera en los CPG Cactus, Nuevo PEMEX y Ciudad PEMEX entre julio de 1999 y enero de 2002 ha

sido de 10 mil toneladas mensuales en promedio, equivalentes a una reducción global de 90%.

La puesta en operación de las plantas tiene una gran relevancia para Petróleos Mexicanos y la sociedad en general, en la medida que responden al compromiso de proteger al medio ambiente de las comunidades en las que se encuentran nuestras instalaciones industriales.

Las Plantas Recuperadoras de Azufre, si bien son indispensables para la producción de gas natural, gas LP y otros petroquímicos básicos, también lo es que su objetivo fundamental es reducir las emisiones de bióxido de azufre a la atmósfera. Asimismo, permite a PEMEX Gas cumplir con las disposiciones normativas ambientales y operar con estándares equiparables a la industria internacional.

También es importante destacar que tanto la terminación de las obras, como la misma puesta en operación de las plantas, se realizaron en el plazo y costo establecidos durante la etapa de planeación de los proyectos. En cada una de sus fases se aplicaron los más altos estándares de seguridad y calidad, de forma que los resultados alcanzados en todo su desarrollo se explican por la aplicación de las mejores prácticas en la ejecución de los proyectos de inversión.

Con la finalidad de alcanzar una reducción sustancial en las emisiones de bióxido de azufre, PEMEX Gas elaboró un Programa de Inversiones estructurado en dos etapas. La primera etapa comprendió la modernización de las Plantas Recuperadoras de Azufre de los CPG Cactus, Nuevo PEMEX y Ciudad PEMEX, ya que estos tres centros participan con el 90% del total de las emisiones de bióxido de azufre que se generan en los centros procesadores. La segunda etapa considera a los CPG Poza Rica, Cangrejera, Matapionche y Arenque, la cual ya dio inicio con la construcción de una Planta Recuperadora de Azufre en el CPG Poza Rica, Veracruz.

En el caso del CPG Cactus, se construyeron cinco plantas nuevas con tratamiento de gas de cola, con una capacidad de 320 toneladas diarias (TPD) cada una. Su construcción inició en julio de 1999 y la última planta entró en operación en junio del año 2001. El porcentaje de recuperación de azufre de las cinco plantas fue superior al 99%, el cual es altamente satisfactorio en la medida que el valor considerado en el Proyecto de NOM en materia de emisiones de bióxido de azufre es de 97.5%.

En el caso del CPG Nuevo PEMEX, se adicionó el tratamiento de gas de cola a las dos plantas existentes y la capacidad de procesamiento se incrementó de 360 a 400 TPD. El proyecto inició en el mes noviembre de 1999 y las plantas entraron en operación en enero y junio de 2001. Asimismo, el porcentaje de recuperación de azufre también fue superior al 99%.

En el caso del CPG Ciudad PEMEX, se instaló el tratamiento de gas de cola a las dos plantas existentes y la capacidad de procesamiento se incrementó de 360 a 420 TPD. El proyecto inició en el mes de julio de 2000 y las 2 plantas entraron en operación en octubre de 2001 y enero de 2002, respectivamente. Al igual que en los casos anteriores, la recuperación de azufre fue superior al 99%.

Con la puesta en operación de esta última planta suman un total de nueve entre los tres complejos y se concluye la primera etapa del Programa de Reducción de Emisiones de Bióxido de Azufre, cuyos resultados son satisfactorios en la medida que cumplen ampliamente con los objetivos que le dieron origen.

Con la terminación de la primera etapa del Proyecto Azufre, PEMEX Gas está cumpliendo su compromiso de proteger al medio ambiente.

Capítulo II. Generalidades sobre la simulación.

Una simulación se define como la representación de un fenómeno y/o proceso mediante modelos matemáticos. Cuando se trata de procesos químicos dicha simulación se basa en las leyes naturales o empíricas que los describen. En cuanto mejor sea el modelo, más eficiente y confiable será la simulación y, evidentemente mejor será la interpretación del fenómeno.

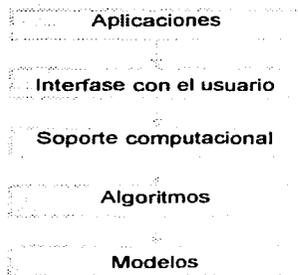
Existen dos tipos de simulaciones de procesos, y son, la simulación en estado estacionario y en estado dinámico. El primer caso consta de la simulación de un proceso a régimen permanente, en el que se contemplan situaciones dentro de los límites considerados como normales en su diseño y operación. Con la simulación en estado estacionario se obtienen balances de materia y energía del proceso a partir de los cuales es posible obtener las dimensiones de los equipos y hacer una evaluación económica.

La simulación en estado dinámico consiste en representar aquellas situaciones poco frecuentes a fuera de los límites normales de un proceso químico. Tales situaciones son típicas de un paro o arranque de una planta química, de la operación de la misma bajo condiciones de emergencia o para el diseño de las estrategias de control. En estos casos se estudian las variables, su comportamiento, del proceso con respecto al tiempo.

Debido a que la representación de un proceso químico con modelos matemáticos es una tarea que requiere una gran cantidad de cálculos numéricos, es imprescindible la ayuda de una computadora. Un sistema de simulación se define como aquel que acepta información sobre un proceso al nivel del diagrama de flujo del mismo y desarrolla los análisis relativos a su desempeño, diseño y operación. Todos los sistemas de simulación de procesos contienen cinco elementos principales: modelos, algoritmos, soporte computacional, interfase con el usuario y aplicaciones. Los modelos utilizados por un sistema de simulación son todas las relaciones matemáticas derivadas de las leyes de conservación, ecuaciones de velocidad de reacción, correlaciones de propiedades termo físicas,

relaciones de conexión y restricciones de diseño y control, estos modelos matemáticos se representan por ecuaciones algebraicas y/o diferenciales que definen el proceso. Lo más importante de estos modelos es que deben ser apropiados en términos de rigor, nivel de detalle, precisión, validez y generalidad para las aplicaciones que se desean.

Para que un modelo sea adecuado, es necesario que se entiendan los principios que rigen al proceso que se desea describir, ya que de esta manera se puede saber con exactitud la validez de la información que arroja el modelo. Cuanto más preciso sea el modelo, mejor es la representación de la realidad. Ocasionalmente no es necesario emplear modelos muy exactos pues la información que se desea obtener es global o aproximada, y por lo tanto el tiempo de cómputo en estos casos es considerablemente menor.



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura II.1. Elementos de un sistema de simulación de procesos

Los algoritmos resuelven los problemas matemáticos que generan los modelos. De hecho, un algoritmo es el conjunto de operaciones que permiten llegar a este fin. El tipo de problema matemático que se presenta en simulación es muy variable; contiene ecuaciones algebraicas (lineales y no lineales) y diferenciales. Por lo tanto se requiere que los algoritmos sean más rigurosos, tan generales como sea posible, eficientes en los términos de ejecución y

almacenamiento, transparentes y elegantes. En ocasiones, estas necesidades se contraponen por lo que se debe de hacer una elección adecuada para que los algoritmos exploten al máximo los recursos disponibles.

Para la simulación de procesos químicos se han desarrollado básicamente dos clases de algoritmos que se describen más adelante. Estas son: la orientación modular y la orientación hacia las ecuaciones.

El siguiente bloque (figura II.1) dentro del sistema de simulación de procesos es el relativo al soporte computacional. Las dos partes que lo conforman son el soporte lógico o "software" y el soporte físico o "hardware". Ambos incluyen todos los implementos necesarios para que se lleven a cabo los algoritmos en una computadora, bajo cierto sistema operativo. Dentro del soporte computacional se encuentra todo lo relativo a los programas, lenguajes de programación, codificación, estructura de datos, interfase con el sistema de archivo, documentación y arquitectura del sistema. Los requerimientos de un buen soporte computacional se basan en que debe ser fácilmente interpretado, manejado y transportable como sea posible.

El siguiente elemento del sistema de simulación constituye la interfase con el usuario. Esta incluye el lenguaje de entrada por medio del cual el usuario describe su problema particular; los reportes que resumen los resultados; la documentación adecuada para el uso del sistema y los protocolos para la interacción con otros programas y sistemas. Una buena interfase con el usuario debe ser capaz de aceptar los datos de entrada en la manera más natural posible y generar los resultados de la forma más útil y practica para el usuario.

Las aplicaciones son el último elemento dentro del sistema de simulación. Son la razón de existir de dicho sistema. Las adecuadas aplicaciones del sistema de simulación justifican todo el desarrollo del mismo; es necesario conocer de antemano algunas de las formas en que un sistema de simulación se va a utilizar para sentar las bases sobre las cuales se diseñan los elementos anteriores. Evidentemente se ha tratado de hacer los diferentes sistemas de simulación de

forma que se puedan aplicar en un rango muy amplio de situaciones; los progresos en materia de computación (tanto en la parte lógica como en la física) han permitido que los diferentes sistemas actuales presenten cada día mayor versatilidad en sus aplicaciones.

Enfoques de los sistemas de simulación

El primer problema a resolver en la simulación de procesos en estado estacionario es el de grandes sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales. A continuación se describen las diferentes orientaciones encaminadas a resolver estos sistemas. El punto de partida para la simulación en estado estacionario es el diagrama de bloques que representa los modelos de todas las operaciones unitarias involucradas en el proceso; en dichos modelos se encuentran todas las ecuaciones que se deben resolver. Existen dos diferentes orientaciones para resolver las ecuaciones generadas por los modelos: la orientación modular y la orientación hacia ecuaciones.

Las ecuaciones que describen un proceso son independientes de la orientación que se utilice para resolverlas; lo que varía es la forma en que las ecuaciones son manejadas y resueltas para llegar a la solución final del sistema. Es muy común encontrar que el proceso se puede describir adecuadamente por algunos cientos de ecuaciones; o, en ocasiones, el número de estas puede sobrepasar las cien mil.

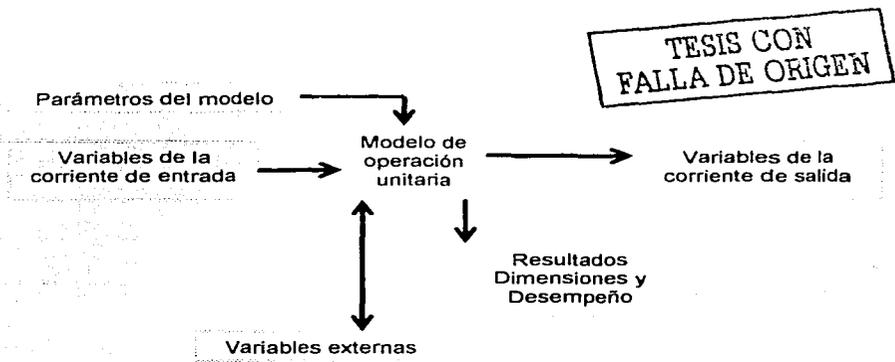


Figura II.2. Modelo de operación unitaria

Por lo anterior, es conveniente saber la estructura del sistema de ecuaciones con el fin de acomodarlo de manera que su manejo sea más rápido y eficiente.

Los métodos actuales de solución de matrices completas o se pueden utilizar con eficiencia en sistemas de ecuaciones tan grandes; por ello, se han desarrollado técnicas de solución de matrices dispersas (lineales y no lineales) que pueden manejar con mas facilidad los sistemas de ecuaciones que describen un proceso químico.

Orientación	Enfoque
Modular	<ul style="list-style-type: none"> • Modular secuencial • Modular simultáneo
Hacia las ecuaciones	<ul style="list-style-type: none"> • Con rompimiento • Con linealización simultanea

Figura II.3. Orientación y Enfoque

Orientación modular.

En esta, un proceso químico es representado por la unión de diferentes módulos, cada uno describiendo a una operación unitaria en particular. Las ecuaciones que generan cada uno de estos módulos se pueden resolver de dos maneras: a nivel de diagrama de flujo (proceso completo) o por bloques (cada módulo por separado).

Si las ecuaciones se resuelven para cada módulo por separado (enfoque modular secuencial), los valores de las variables de las corrientes de salida de una operación unitaria se calculan a partir de los valores conocidos de las variables de las corrientes de entrada y los parámetros de los equipos. En cambio, si los cálculos son al nivel del diagrama de flujo (enfoque modular simultáneo), se deben de resolver las ecuaciones que describen la conexión entre cada módulo y las especificaciones de diseño.

La orientación modular ha sido ampliamente utilizada en los diferentes sistemas de simulación y esto se debe a que presentan ciertas ventajas:

- Es una orientación fácilmente comprendida por el usuario del sistema ya que existe una gran semejanza entre el diagrama de flujo de proceso y el modelo implementado por la computadora.
- Debido a que cada módulo se calcula por separado, es posible utilizar algoritmos especializados para cada uno de ellos, lo que favorece la fuerza y eficiencia de cada módulo. Además, cada bloque puede generar sus propios valores iniciales que se requieren para llegar a la solución de las ecuaciones que lo describen.
- Se pueden utilizar programas aislados para cada operación unitaria, lo que añade versatilidad al sistema ya que dichos programas se pueden utilizar en diferentes arreglos de módulos.
- Con este tipo de orientación es factible obtener información de puntos muy localizados del proceso. Es decir, se puede apreciar los comportamientos

de las diferentes operaciones unitarias aun si la simulación total no ha llegado a su fin o no converge. También se pueden detectar los diferentes errores y fallas del sistema de manera muy simple.

Las principales desventajas que presenta la orientación modular es que la convergencia es la solución de los sistemas de ecuaciones es muy lenta debido a las grandes matrices del procesos y a los ciclos iterativos que se generan con las recirculaciones que la gran mayoría de los procesos químicos actuales contienen.

Como se menciona anteriormente, existen dos enfoques de la orientación modular: el enfoque modelar secuencial y el enfoque modular simultáneo. Es conveniente aclarar, que el segundo también ha sido tratado por algunos autores como una mezcla entre las dos diferentes orientaciones.

El enfoque modular secuencial, utiliza una rutina de computadora para representar a cada operación unitaria o bloque del diagrama de flujo del proceso. El encargado de ir llamando a estas subrutinas en el orden en el que aparecen en el diagrama de flujo es un programa principal. Cada subrutina se diseña de manera que sea capaz de calcular los calores de las variables de las corrientes de salida en función de los valores de las variables de las corrientes de entrada y los parámetros de los quipos.

Cuando los diagramas de flujo no tienen recirculaciones, los cálculos se hacen en forma secuencial sin ningún tipo de iteración entre dos o más equipos de proceso. Pero como lo común en casi todos los procesos químicos es tener corrientes de recirculación, el cálculo se complica notablemente. Una corriente de recirculación introduce cálculos iterativos ya que está relacionada tanto con la entrada como con la salida de un módulo determinado. Cuando se encuentran en el cálculo, módulos con recirculaciones, es necesario estimar los valores iniciales para dichas corrientes; estas estimaciones las determina el usuario o el sistema basado en ciertas reglas heurísticas.

Como se puede ver, para resolver la simulación con este enfoque, es necesario romper o cortar el diagrama de flujo y seleccionar los denominadas "corrientes de corte", que son aquellas que convierten al proceso en un sistema acíclico si se les estiman valores iniciales. Una vez determinadas las corrientes de corte del proceso, se debe de determinar la mejor secuencia para realizar los cálculos. Los diferentes sistemas de simulación presentan algunos algoritmos ya implementados tanto para escoger las corrientes de corte como para establecer la mejor secuencia de cálculo.

Las ecuaciones que describen las conexiones entre los diferentes módulos se manejan de manera que el programa principal transfiere los valores de la salida de un módulo como valores de entrada del siguiente módulo. Las especificaciones simples, tales como los datos de las corrientes de entrada y los parámetros de equipos, se manejan fácilmente, transfiriendo estos valores directamente al módulo que así lo requiera. Sin embargo, otras especificaciones, tales como las de diseño y otras que afectan directamente a las variables de las corrientes de salida, no pueden ser introducidas en forma directa y requieren el uso de ciclos de control.

En problemas de diseño se utilizan lo que se conoce como simulación controlada en la que el proceso se simula en forma repetitiva hasta que se satisfagan las especificaciones del diseño. De esta manera, se dice que se manejan dos tipos de ciclos: aquellos relacionados con las recirculaciones y los derivados de las especificaciones de diseño. Ambos ciclos son iterativos, lo que hace que los cálculos se vuelvan más largos y complicados.

Para el manejo de los ciclos existe cierta jerarquía: los ciclos de control, con los que se logra la convergencia de las especificaciones de diseño, son los más externos. En su interior se encuentran los ciclos necesarios para lograr la convergencia de las corrientes de recirculación (corrientes de corte). Dentro de los anteriores están los ciclos de cada operación unitaria y finalmente se manejan los ciclos destinados a la estimación de propiedades termo físicas.

La tendencia actual en los sistemas de simulación, consiste en obtener el resultado óptimo para cualquier problema. En el enfoque modular secuencial, la optimización se llevaría a cabo en otro ciclo exterior, lo que complica de manera considerable los cálculos y requiere de mayor uso del soporte computacional.

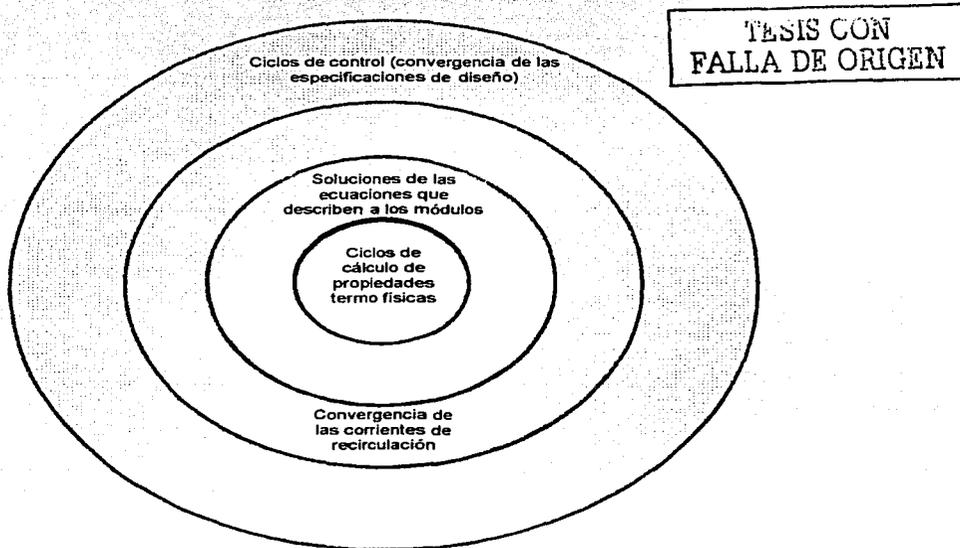


Figura II.4. Ciclos múltiples de iteración

Actualmente el enfoque modular secuencial no resulta muy eficiente puesto que se requiere mayor optimización en los diferentes procesos. Estos, además, se han vuelto más complicados debido al aprovechamiento necesario de materias primas y energía, lo que introduce mayores ciclos por recirculaciones y control.

El enfoque modular simultáneo ha demostrado ser uno de los más eficientes y sus aplicaciones se han venido desarrollando últimamente. Surge de las ideas presentadas en los trabajos en los que ha sido llamado enfoque de doble

rompimiento (two tier); o como una diferente aproximación a la convergencia del enfoque modular secuencial.

En el enfoque modular simultáneo se conserva la estructura de módulos descrita para el enfoque anterior. La variante consiste en que las ecuaciones de las corrientes de conexión, así como las variables de diseño, se resuelven simultáneamente y no en ciclos diferentes.

Dentro de este enfoque se utilizan dos tipos de modelos: simples y rigurosos. Los modelos rigurosos son aquellos que describen una operación unitaria con el modelo completo de ecuaciones (como en el enfoque modular secuencial), sin embargo, en el modular simultáneo éstos se utilizan para determinar parámetros dentro de la otra clase de modelos: los simples (que constan de un juego aproximado de ecuaciones que describen a la operación unitaria). Los modelos simples se resuelven con cualquier técnica de solución de sistemas de ecuaciones para obtener todos los valores de variables de las corrientes de proceso con las que es posible, si así se plantea, volver a llamar a los modelos rigurosos.

Una vez resuelto el modelo simple, se obtienen valores aproximados para cada variable de las corrientes de proceso; con ellos se verifica la convergencia. Si ésta no se obtiene, existen dos posibilidades: modificar los valores de los parámetros en el modelo simple o volver a llamar al modelo riguroso para obtener valores mucho más precisos. El procedimiento acaba cuando no se obtienen cambios importantes (bajo cierta tolerancia) en los valores de los parámetros del modelo simple.

Cuando se modifican los valores de los parámetros en el ciclo interno es porque se plantea lo que se conoce como un problema de optimización reducido, en el que el modelo simple contiene las restricciones de igualdad. El modelo simple se encarga de resolver el problema de optimización reducido para los parámetros producidos por los modelos rigurosos.

Variables de las corrientes

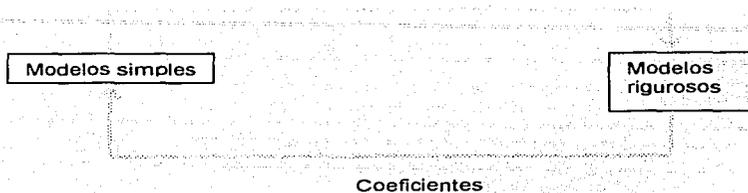


Figura II.5. Concepto básico del enfoque modular simultáneo

El éxito del enfoque modular simultáneo radica en tener modelos simples eficientes. Estos pueden ser lineales cuyos coeficientes son obtenidos por medio de una perturbación numérica de los modelos rigurosos. También pueden ser modelos no lineales, representados comúnmente por modelos aproximados de ingeniería. De cualquier modo, el modelo simple genera un sistema de ecuaciones de simulación equivalente al del modelo riguroso, pero con menos variables; también utilizan correlaciones sencillas para el cálculo de propiedades termo físicas. Es por esta razón, que se puede hablar de un problema reducido, cuya optimización (como se mencionó anteriormente) es más fácil de llevar a cabo gracias a que requieren menos recursos computacionales.

El hecho de que se resuelva un sistema de ecuaciones que describe a todo el proceso hace que este enfoque haya querido ser clasificado como una mezcla entre el enfoque modular secuencial y los enfoques de la orientación hacia las ecuaciones.

Una de las ventajas que presenta este enfoque frente al modular secuencial es el hecho de que las especificaciones de diseño se calculan paralelamente a todo el proceso, lo que elimina los ciclos iterativos relativos a los ciclos de control.

Adicionalmente, el enfoque modular simultáneo puede aprovechar la gran cantidad de trabajo computacional que se ha desarrollado para el enfoque modular

secuencial: se tienen ya probados los diferentes modelos de las operaciones unitarias y las técnicas de estimación de valores iniciales por medio de reglas heurísticas. La estructura que maneja este enfoque es muy similar a la forma en que el ingeniero químico resuelve los problemas: lleva a cabo análisis preliminares aproximados y luego los verifica con modelos rigurosos.

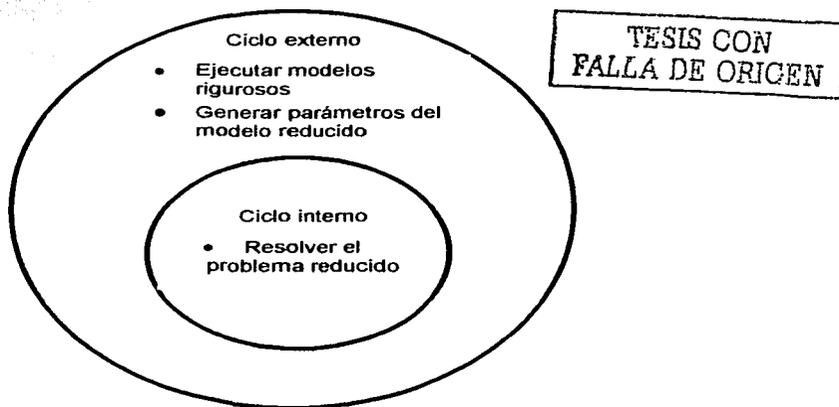


Figura II.6. Ciclos interno y externo del enfoque modular simultáneo

Para el éxito o fracaso del enfoque modular simultáneo depende de los métodos empleados para resolver los sistemas de ecuaciones de todo el proceso. Si bien estos sistemas son "simples", pueden contener un gran número de ecuaciones para las que se requiere un buen método de convergencia. Actualmente los sistemas de simulación tienden a integrar el enfoque modular simultáneo en su estructura. Esto se debe a las grandes ventajas mencionadas y al poco éxito que ha tenido hasta el momento la orientación hacia las ecuaciones aplicada a procesos complejos.

Simulador Aspen-Plus

Es un simulador de proceso de AspenTech, desarrollado por Aspen Technology, Cambridge, Massachusetts, se le reconoce su versatilidad, sin embargo en cuanto a los procesos en los cuales impliquen altas temperaturas la solución es poco confiable. Aspen Plus, es un sistema para la simulación de proceso muy utilizado por los Ingenieros Químicos.

La interfase del usuario de ModelManager a ASPEN PLUS proporciona la dirección del sistema experto y una interfase del usuario gráfico interactivo. ModelManager hace que sea más fácil el utilizar ASPEN PLUS, dirigiendo al usuario a través de la creación correcta, completa, y rápida de un modelo de proceso del organigrama, y proporcionando las herramientas convenientes para analizar resultados, generar informes, diagramas y dibujos.

ASPEN PLUS es un programa de balance energético con amplios usos en las industrias del petróleo: petroquímica, química y de los combustibles sintéticos. El programa pertenece a la clase modular secuencial de simuladores con un analizador del lazo para reciclar corrientes. El programa tiene una biblioteca extensa de datos junto con los métodos termodinámicos. A demás de contar con versiones para funcionar en Microsoft Windows, y en los varios sitios de trabajo.

En el año de 1997, AspenTech le ha aumentado a Aspen Plus el lanzamiento 9.3. ModelManager es la interfase del usuario para los gráficos de Aspen Plus, y (supuesto) hace más fácil utilizar Aspen dirigiendo al usuario a través de la creación de un modelo de proceso del organigrama, y proporcionando las herramientas convenientes para analizar resultados y generar informes, diagramas y dibujos.

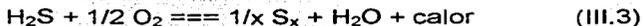
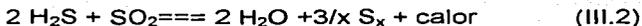
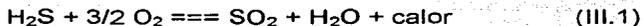
Capítulo III. El proceso Claus

La recuperación de azufre vía el proceso Claus, ha sido utilizada ampliamente por la industria para de una corriente de gas ácido obtener azufre elemental a partir del ácido sulfhídrico contenido en esta.

Este proceso fue desarrollado por Claus alrededor del año 1890. Casi toda la producción de azufre en el mundo, alrededor del 90 al 95%, es por medio de este proceso. Existen alrededor de 380 plantas Claus en todo el mundo.

Típicamente la recuperación de azufre en una planta Claus es de 90% con una corriente de alimentación pobre en ácido sulfhídrico y del 97% con una alimentación rica de ácido sulfhídrico. El proceso Claus consiste en una oxidación parcial del gas ácido a altas temperaturas (1250-1600 K) en condiciones idóneas de recuperación de calor, seguida por dos o tres etapas catalíticas sobre alúmina a temperaturas bajas (480-640 K)

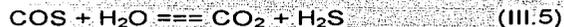
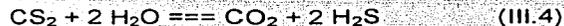
Reacciones del Proceso Claus:



Donde $x = 1, 2, 3, \dots, 8$

En la actualidad la química del proceso Claus es mucho más complicada que la mostrada en las ecuaciones (III.1, III.2 y III.3). Hyne (1972) hizo una lista de las posibles reacciones que ocurren en el horno de reacción (Tabla III.1). Debido a las diferentes impurezas (hidrocarburos, amoníaco, mercaptanos, sulfuro de carbonilo, cianuro de hidrogeno, etc.) contenidas en la corriente de gas ácido, más de veinticinco reacciones pueden tener lugar en el proceso Claus, involucrando alrededor de quince especies químicas, tabla III.2. Algunas de las reacciones secundarias más importantes son las formadoras de COS y CS₂ en el horno y en los convertidores catalíticos.

Un análisis de las unidades recuperadoras muestra que estos componentes representan un 20% de la pérdida total del azufre recuperado. Para evitar esta pérdida, es posible la eliminación de COS y CS₂ por reacciones de hidrólisis en presencia de un catalizador:



Estas reacciones tienen lugar principalmente en la primera conversión Claus donde la temperatura puede alcanzar 250 °C (Dupin y Voirin, 1982). También, la presencia potencial del NH₃ en el gas de la alimentación da lugar a las reacciones secundarias que, en el caso de un proceso inadecuado, pueden perjudicar la operación de la unidad. En el Complejo Procesador de Gas Nuevo PEMEX, la corriente de gas ácido no contiene NH₃.

Tabla III.1. Reacciones en el horno

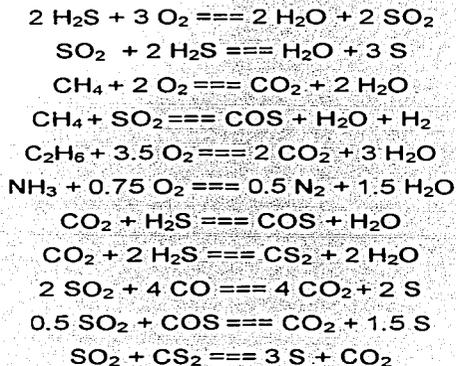
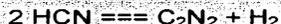
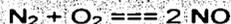
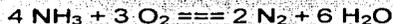
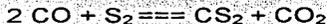
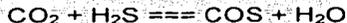
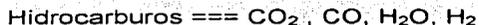


Tabla III.2. Posibles reacciones que se pueden dar en el Horno y reactores Claus



Características del proceso Claus

Las variaciones al proceso dependen primordialmente del contenido de ácido sulfhídrico en la corriente de alimentación, el control de las impurezas del aire requerido, de los costos de inversión y otros factores. Hay tres consideraciones básicas en el esquema de opciones:

- A. Combustión del gas ácido: Una de las primeras decisiones que se debe tomar en el diseño de una planta de azufre es si se va a usar un arreglo flujo directo (once-through) o flujo dividido (split-through). El uso del arreglo flujo directo es altamente recomendable para una buena recuperación de azufre. Si la alimentación de gas ácido contiene un porcentaje bajo de ácido sulfhídrico con respecto a los componentes inertes (principalmente dióxido de carbono), lo cual implica una combustión difícil debido a lo bajo de la temperatura de flama. Un arreglo flujo dividido es probablemente el más económico. Con el diseño flujo dividido no hay exceso de gas en la alimentación para disminuir el calor de combustión. Consecuentemente, la

temperatura será varios cientos de grados diferente respecto a la correspondiente temperatura de flama en el diseño flujo directo. Sin embargo, el precalentamiento del gas de alimentación o del aire de combustión o ambos, para el diseño flujo dividido, no es muy recomendable, otra opción para resolver el problema es usando aire enriquecido con oxígeno. En general, la operación bajo el diseño de flujo directo es cuando los gases ácidos contengan entre un 40 a 100 % mol de ácido sulfhídrico y se usa un diseño flujo dividido cuando la corriente de gas ácido contenga entre un 7 a 40 % mol de ácido sulfhídrico. Cuando la corriente de gas ácido contiene menos del 5 % mol de ácido sulfhídrico, el proceso flujo directo "selectox" puede ser utilizado (Tabla III.3). El proceso selectox con recirculación es utilizado cuando el gas ácido contiene de 5 a 40% mol de ácido sulfhídrico.

- B. Etapas catalíticas de conversión: cuando se requiere una recuperación del 90 % de azufre o mayor se requieren de dos o más etapas catalíticas. La decisión de cuantas etapas catalíticas se deben utilizar dependen de regulaciones ambientales y de consideraciones económicas. Con estándares rigurosos actuales de la emisión del aire, muchas plantas están utilizando ahora dos o tres etapas catalíticas con una unidad limpiadora de gases de cola.
- C. Recalentamiento: Otra importante consideración en el diseño de una planta recuperadora de azufre es el recalentamiento del gas que entra a las camas de conversión catalítica. Este paso es necesario para el aumento de la temperatura del gas que entra a las etapas catalíticas la temperatura optima aproximada es de 240 °C. hay tres métodos de recalentamiento del gas alimentado a los reactores:
1. Método indirecto: intercambio de calor gas a gas usando:
 - a. Un horno o un intercambiador de corriente
 - b. Intercambiador de calor interno
 2. Método directo: intercambio de calor del gas de combustión
 - a. del alguna corriente en el proceso

b. de un quemador en línea

3. Combinación de los métodos: cualquier combinación de los métodos directos e indirectos

Finalmente la decisión de cual método va a ser usado es determinado principalmente por las consideraciones económicas.

Tabla III.3. Rango de la concentración de ácido sulfhídrico para varios esquemas de proceso

Proceso		% mol de H ₂ S
Once-through	Sin precalentamiento	55 – 100
	Con precalentamiento	40 – 55
Split-through	Sin precalentamiento	25 – 40
	Con precalentamiento	12 – 25
	Con precalentamiento y combustible	7 – 12
Selectox	Once-through	1 – 5
	Recirculación	5 – 40

Proceso selectox

Cuando la concentración del ácido sulfhídrico en el gas ácido es muy baja, el proceso Claus no es muy recomendable para la recuperación de azufre. Bajo estas circunstancias, el proceso Selectox con la oxidación del ácido sulfhídrico para obtener azufre con un catalizador Selectox, es recomendado para la recuperación de azufre elemental. El proceso Selectox fue originalmente diseñado para el tratamiento de los gases de cola del proceso Claus, pero mas tarde fue desarrollado para la recuperación de azufre directamente cuando la corriente de gas ácido es muy pobre y para la incineración de los gases de cola

catalíticamente. El proceso Selectox es considerado para ser la mejor demostración de la tecnología de pequeñas unidades de recuperación de azufre bajo 10 LTPD con una alimentación de gas ácido con una concentración muy baja de ácido sulfhídrico (2-25 % mol).

Existen dos tipos del proceso Selectox: el de flujo directo y el selectox con recirculación. El proceso flujo directo selectox es desarrollado para el tratamiento de corrientes de gas ácido con una concentración baja de ácido sulfhídrico (5% mol) y recuperar el 96% del azufre. Figura III.1 muestra el esquema del proceso flujo directo selectox para la recuperación de azufre. La corriente de gas ácido y el aire son alimentados estequiométricamente a la primera etapa del reactor Selectox, y el 82% del H_2S es convertido a azufre elemental. Después la corriente, luego de haber sido condensada, es enviada a dos etapas catalíticas Claus para recuperar 14% de azufre, siendo finalmente como el 96% de azufre recuperado. Los gases de cola dejan la tercera etapa para pasar a un horno Selectox y son oxidadas con un exceso de aire (aproximadamente de 30 a 50%). La concentración de ácido sulfhídrico es indetectable en la descarga (menos de 10 ppmv).

Cuando la corriente de gas ácido contiene más de 5% mol pero aun es muy poca para el proceso Claus, el proceso selectox con recirculación es el adecuado. La figura III.2 es el esquema para el proceso selectox con recirculación. El azufre recuperado con este proceso es alrededor de 94 a 96.5% (Goar y Maitland, 1984). La principal diferencia entre el proceso flujo directo selectox y el selectox con recirculación es el ventilador que recircula una parte de la corriente que sale de la primera etapa del proceso. La cantidad de gas que se recircula se determina por el % mol de ácido sulfhídrico en la corriente de alimentación.

Cuanto más es el contenido del ácido sulfhídrico en la corriente de gas ácido, mayor es el flujo del gas que se recircula (Goar, 1982). Sin embargo, el flujo de recicla de la corriente de gas no es proporcional al contenido de ácido sulfhídrico de la alimentación de gas (Ferrell, 1984). El contenido de ácido sulfhídrico en la corriente de gas de alimentación dentro del Selectox debe ser menor a 5% mol.

Porque la reacción entre el H_2S y el O_2 que forma SO_2 y H_2O es altamente exotérmica, la limitación de la concentración de ácido sulfhídrico en la alimentación del 5% mol da lugar a una temperatura máxima razonable de la reacción apenas debajo de 371°C (700°F) (Ferrell, 1984). El resto del esquema de flujo para este proceso es similar al del proceso flujo directo Selectox.

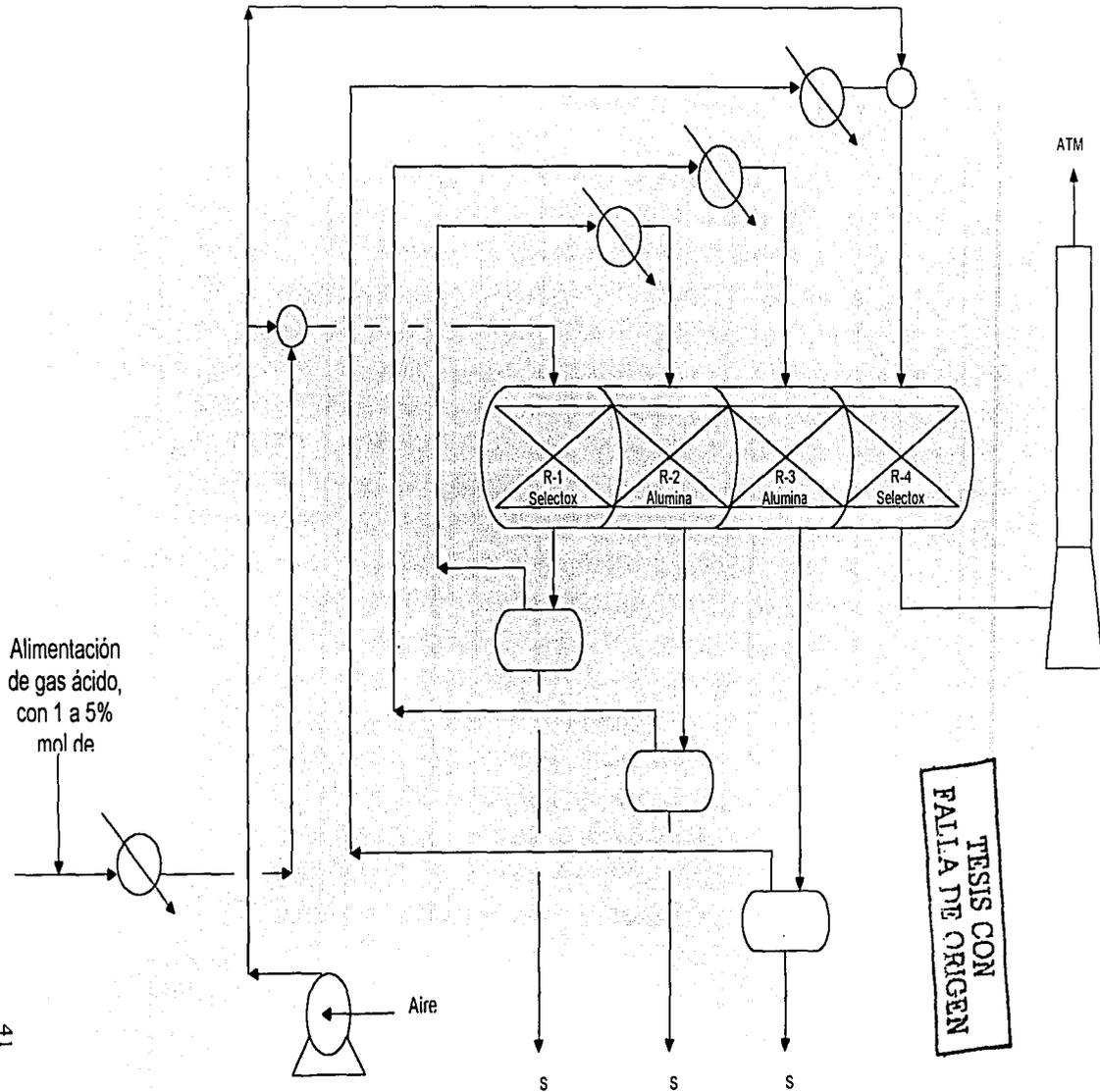


Figura III.1. Proceso flujo directo selectox

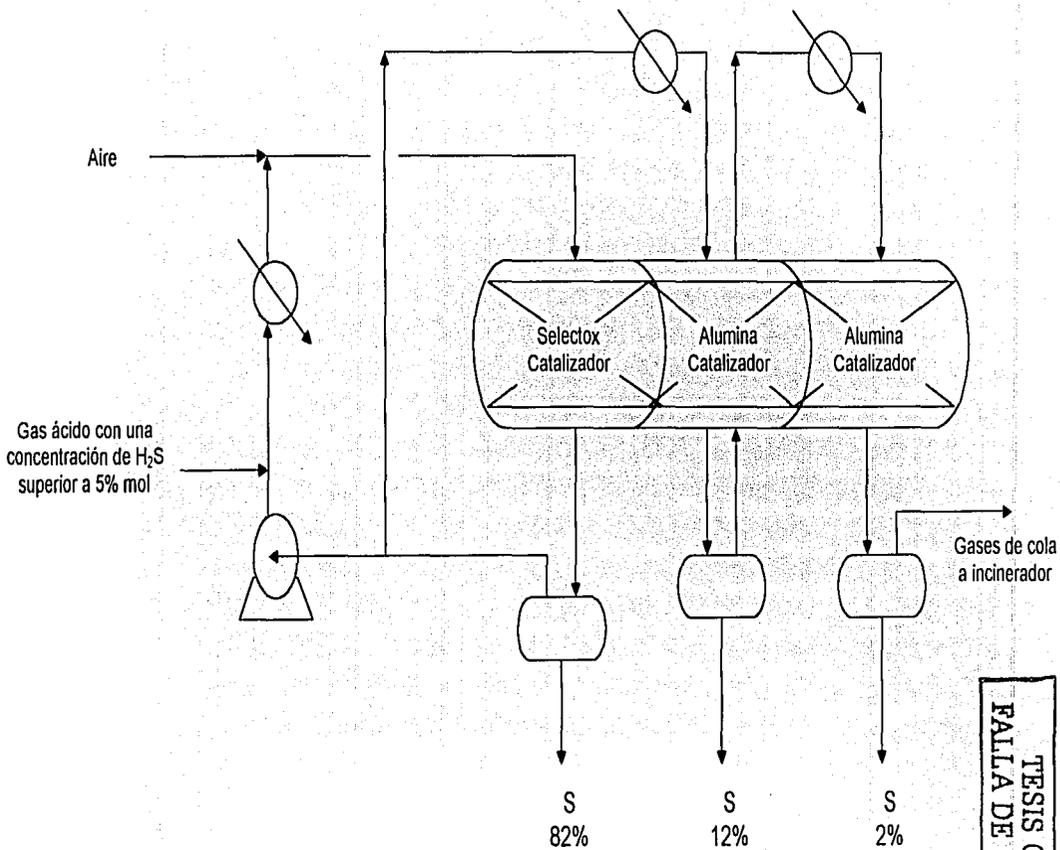


Figura III.2. Proceso selectox con recirculación

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Plantas recuperadoras de azufre.

Las plantas recuperadoras de azufre procesan el ácido sulfhídrico contenido en el gas ácido para producir azufre mediante el empleo de reactores tanto térmicos como catalíticos.

Cada unidad recuperadora de azufre (SRU) consiste de una etapa térmica, dos etapas catalíticas Claus, una etapa SUPERCLAUS[®], seguidas de un oxidador térmico. La planta trata gas ácido proveniente del cabezal de gas ácido de la Planta Endulzadora de Gas Amargo y lo convierte en azufre de alta pureza.

La unidad recuperadora de azufre ha sido diseñada para obtener **400** ton/día de azufre de una corriente de gas conteniendo **41.56%** en por ciento mol de ácido sulfhídrico (H_2S). El proceso de conversión de este H_2S esta basado en una combustión controlada con aire en la cual un tercio del H_2S es quemado para formar dióxido de azufre (SO_2). Este reacciona subsecuentemente con los dos tercios residuales de H_2S en presencia de un catalizador a base de bauxita para formar vapores de azufre y de agua. Los vapores de azufre son condensados y recuperados como azufre líquido.

El gas ácido proveniente de las plantas endulzadoras fluye al separador de entrada de la planta de azufre a una temperatura de $41^{\circ}C$ y una presión de 0.5 kg/cm^2 donde se elimina cualquier indicio de líquido arrastrado. Posteriormente es mezclado con aire suministrado por sopladores para quemar el H_2S en la cámara de combustión.

Cuando el gas de alimentación contiene cantidades substanciales de hidrocarburos y/o bióxido de carbono pueden ocurrir reacciones laterales para formar sulfuro de carbonilo (COS) y bisulfuro de carbono (CS_2) reduciendo la recuperación de azufre y haciendo que el azufre producido se oscurezca. Por esta razón el contenido de hidrocarburos y bióxido de carbono en el gas de alimentación es importante se mantenga en un valor mínimo. Si la condensación es baja esencialmente todos los hidrocarburos son consumidos por combustión

completa en el horno de reacción formando bióxido de carbono y agua. También cualquier variación en el contenido de hidrocarburos en el gas alimentado es indeseable ya que cambia el requerimiento de aire para una eficiente recuperación de azufre. El gas ácido entra en la unidad recuperadora de azufre a través del tanque separador de ácido.

Los productos de la reacción de oxidación, pasan a un intercambiador de calor donde se genera vapor de 3.5 kg/cm² condensándose el azufre producido, el cual es enviado a las fosas de recuperación. En este paso se tiene una conversión del 41% del ácido sulfhídrico.

Después de que la cantidad total de gas ácido alimentado es medida, la cantidad apropiada de aire es determinada por medio del sistema de control de relación de flujo de aire/gas ácido. Esto permite que la combustión estequiométrica del ácido sulfhídrico en el horno de reacción produzca azufre de acuerdo a las siguientes reacciones:



(Puede ser observado de las reacciones arriba indicadas que la relación apropiada de H₂S a SO₂ es 2:1 y esta relación forma la base del control del tren de recuperación de azufre)

La reacción de combustión es altamente exotérmica y genera una gran cantidad de calor, el cual es removido de los gases de proceso al fluir a través de la sección de vaporización del horno de reacción y del condensador de azufre uno.

Los gases de proceso después de salir del condensador de azufre son recalentados en el quemador auxiliar número uno.

Los gases de proceso fluyen a la primera etapa del convertidor donde azufre adicional es producido por la reacción:



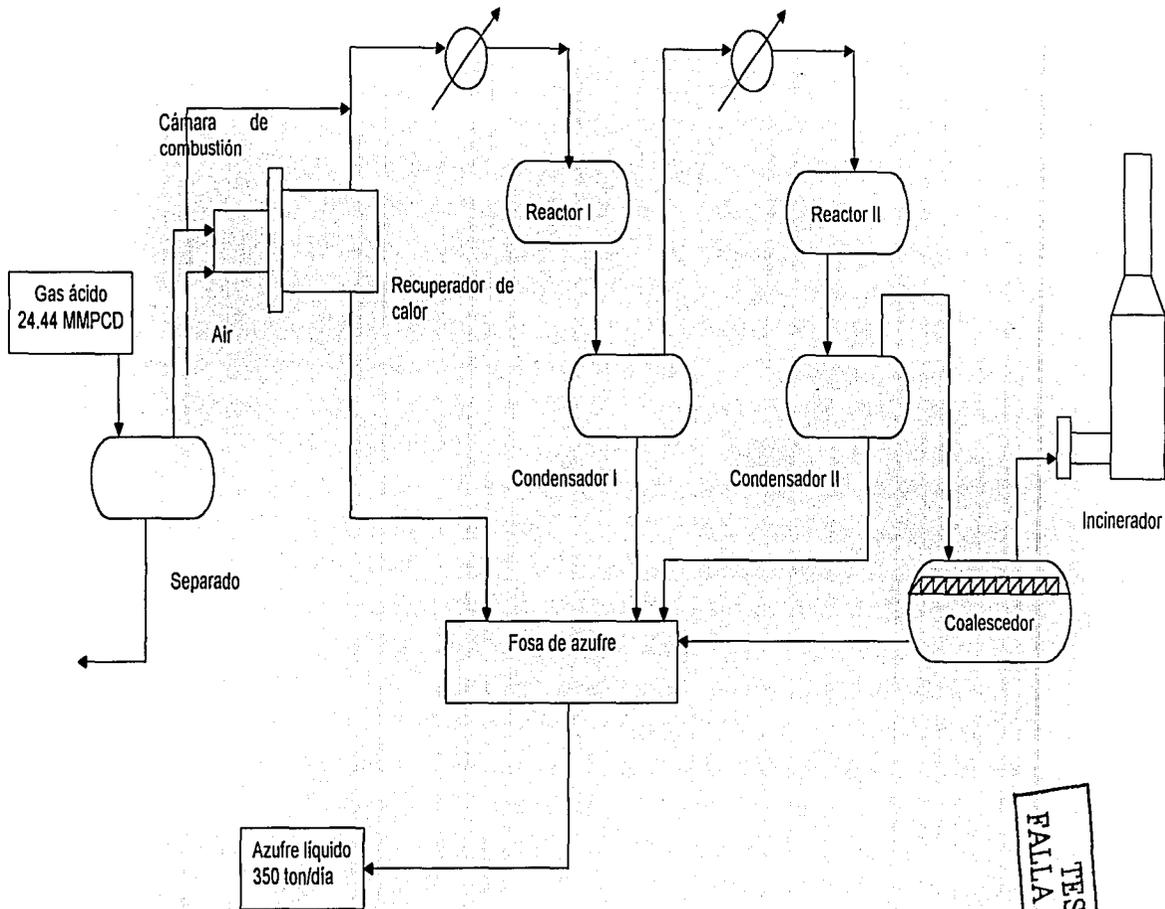
Esta reacción también es exotérmica, por lo que un aumento de temperatura es producido a través de la cámara catalítica.

Los gases de salida de la primera etapa del convertidor son enfriados en el condensador de azufre número dos. El azufre es condensado y fluye hacia la fosa de azufre, como en el caso del condensador de azufre número uno. Los gases de salida del condensador de azufre número dos son recalentados en el quemador auxiliar, pasando entonces a través de la segunda etapa de conversión, donde una pequeña cantidad de azufre es producida. Los gases de salida de la segunda cámara catalítica son enfriados en el condensador de azufre número tres para promover la última cantidad de azufre.

El gas efluente del reactor térmico a 191°C se mezcla con la corriente de desvío de la cámara de recuperación de calor incrementando su temperatura a 232°C para entrar al primer reactor catalítico, donde en presencia de un catalizador de alúmina activada se lleva a cabo la reacción obteniendo una conversión del 40% del H₂S alimentado.

La corriente de este reactor pasa a un generador de vapor y el azufre líquido se envía a las fosas de recuperación, el efluente gaseoso del primer reactor a 191°C, se recalienta a 221°C con el desvío de gas caliente del primer condensador y se pasa al segundo reactor catalítico donde se obtiene una conversión del 15%. El efluente de este reactor se vuelve a enfriar generando vapor y obteniéndose azufre líquido que se envía a las fosas.

El gas agotado saliendo del condensador de azufre (gases de cola) número tres fluye al incinerador donde el H_2S residual y los compuestos de azufre formados en el proceso son convertidos a SO_2 antes de ser descargados a la atmósfera a través de la chimenea. La fosa de azufre está provista de dos bombas de transferencia de azufre líquido, el cual es enviado por tubería hasta el límite de batería para ser manejado por Petróleos Mexicanos en su sistema de producción de azufre.



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Figura III.3. Diagrama de la planta recuperadora de azufre

Capítulo IV. Simulación de la planta recuperadora de azufre.

Ampliamente, podemos dividir a la simulación en dos bloques: el primero es la declaración de los compuestos y las ecuaciones de estado que se van a utilizar para el cálculo de las diferentes propiedades termodinámicas, y el segundo es la declaración de la secuencia de las operaciones unitarias a las cuales se van a someter a los compuestos declarados anteriormente. Con estos dos bloques definidos se puede generar un esquema de simulación de proceso.

Pasos a seguir en una simulación

Para llevar a cabo la simulación de un proceso en cualquier simulador, es necesario realizar cada uno de los pasos que se muestran a continuación. Los pasos están enumerados en orden lógico en que se deben de realizar, aunque no es necesario seguir la misma secuencia.

1. Definición del diagrama de flujo de proceso y su alcance. El primer paso para realizar la simulación de un proceso es definir sus límites, ya que es común que éste no se encuentre como una entidad independiente, sino que tenga flujos de materia y/o energía interconectados con otros procesos, de forma que si altera al proceso en cuestión, se alteran los demás o viceversa. Es por esto que no siempre resulta fácil definir que parte del proceso o que procesos se deben simular. El objetivo del presente trabajo es el de simular la sección de recuperación de azufre, por lo que se realiza la simulación de toda la planta recuperadora de azufre.
2. Declaración de la ecuación de estado, componentes y pseudocomponentes. Este es un paso clave para una buena simulación ya que desafortunadamente no existe una ecuación de estado o modelo para predecir las propiedades de todos los compuestos a todas las condiciones.

Es por esta razón que se debe de elegir el modelo que calcule con mayor precisión las propiedades de los compuestos que maneja el proceso a simular; de hecho, es posible utilizar diferentes ecuaciones de estado o modelos termodinámicos en las distintas operaciones unitarias según lo requieran las condiciones de éstas, lo que le da mayor flexibilidad a la simulación.

3. Selección de unidades. Se deben de seleccionar las unidades en las que se van a especificar las variables de entrada y en las que se desean obtener los reportes de salida. Es posible escoger unidades de diferentes sistemas para las variables, incluso se pueden especificar diferentes unidades en cada operación unitaria y no es necesario que las que las unidades de entrada y salida sean iguales. En el presente trabajo se utilizan las unidades pertenecientes al sistema internacional, debido a que los datos están reportados en dichas unidades.
4. Definición de la corriente de alimentación. Después de la declaración de los componentes y el método de solución, este paso fue el primero. Y resulta ser una de las principales variables, pues como se mostrará en la simulación la relación de aire al proceso con respecto a la corriente de gas amargo afecta notablemente los resultados.

Las corrientes de alimentación deben de tener la siguiente información: nombre de la corriente, flujo de cada componente (si se omite o considera cero a alguno) y condiciones de la corriente, como temperatura y presión, presión y fracción de vapor, temperatura y fracción de vapor.

5. Partir el proceso en bloques de operaciones unitarias y escoger el modelo para cada bloque. Este paso se realizó en dos etapas, primero se simuló la

parte de la combustión de los gases y después los reactores catalíticos. Los modelos utilizados en la simulación de las operaciones unitarias fueron: reactores en equilibrio, condensadores, cambiadores de calor, separadores de dos fases, reactores de flujo tapón.

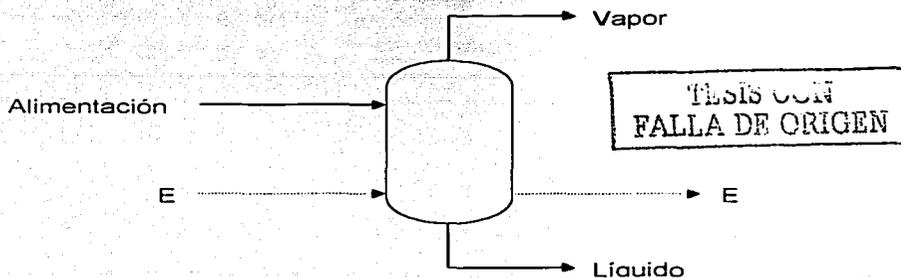
Reactores

Las reacciones químicas se efectúan bajo diversas condiciones y en diferentes tipos de equipos. Aspen PLUS tiene siete modelos diferentes de reactores para la simulación de estas reacciones.

Reactor en equilibrio (REQUIL)

Calcula el equilibrio para disoluciones y ecuaciones en equilibrio. El reactor en equilibrio es conveniente utilizarlo cuando se conoce la estequiometría de la reacción y solo un poco sobre el equilibrio de la reacción, ya que ASPEN aproximará dicho equilibrio.

Diagrama de flujo. **Entradas:** una o más corrientes de materia; cualquier número de corrientes de energía. **Salidas:** dos corrientes de materia (una de líquido y otra de vapor); una corriente de energía (opcional).



Especificaciones

Lo más usual, es especificar la estequiometría de la reacción y las condiciones del reactor. Si no son dadas más especificaciones, se considerará que la reacción alcanzó el equilibrio.

Para un flash de dos fases, dos de las siguientes variables deben de ser especificadas: temperatura, presión, fracción vapor o calor cedido. Para calcular una solo fase, se debe especificar temperatura y presión o presión y calor cedido. El reactor en equilibrio no puede calcular un flash de tres fases.

Una restricción en el cálculo del equilibrio químico puede ser hecha especificando la conversión para cualquier reacción. Una temperatura aproximada para un equilibrio químico puede ser especificada para cada una de las reacciones o bien para el sistema completo. Para la especificación de "temperatura aproximada" (T_{app}), la constante de equilibrio es evaluada a la temperatura que resulte de la formula: $T + \%T$ donde T es la temperatura del reactor y $\%T$ es la T_{app} .

También el arrastre del líquido puede ser especificado.

Reactor flujo tapón (RPLUG)

Es un modelo riguroso para la simulación de un reactor flujo tapón. El RPLUG puede tener una corriente de enfriamiento alrededor del reactor. El modelo RPLUG tiene los siguientes tipos:

- Reactor donde se especifica la temperatura o el perfil de temperatura
- Reactor adiabático
- Reactor donde se especifica la temperatura del refrigerante

Diagrama de flujo. Entrada: una corriente de materia (requerida); una corriente de refrigerante (opcional). Salida: una corriente de materia

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

(requerida): una corriente de refrigerante (opcional); una corriente de energía (opcional).



Especificaciones

Longitud de reactor, diámetro, y el tipo de reactor son las más comunes.

La caída de presión dentro del reactor puede ser especificada. Adicionalmente, los coeficientes del modelo cinético o bien una subrutina en FORTRAN sobre la cinética puede ser agregada. Y otras especificaciones adicionales dependiendo del tipo de reactor.

Para cuando se especifica la temperatura de los reactores, esta puede ser dada en varios puntos a lo largo del reactor. Al menos una temperatura debe ser especificada.

Cuando se especifica la temperatura del refrigerante en el reactor, también es requerido especificar el coeficiente global de transferencia de calor.

Para los reactores adiabáticos, ninguna especificación adicional es requerida.

Para los reactores con refrigerante externo, la presión del refrigerante y el coeficiente global de transferencia de calor son requeridos. También se puede especificar en que fase está el refrigerante u otras condiciones que pueden determinar si el flash será en dos o tres fases.

Graficas de la temperatura del reactor, presión, fracción vapor y composición, y temperatura del refrigerante y composición pueden ser

fácilmente generadas usando el comando PLOT o PLOT-COOLANT. Otras propiedades pueden ser graficadas usando la opción PLOT-REPORT.

También dentro de este tipo de reactores se pueden emplear subrutinas en FORTRAN para las variables temperatura, cinética, transferencia de calor y caída de presión.

6. Especificación de las condiciones de operación. En esta parte se deben definir cuales de las variables de operación se van a especificar en cada operación unitaria. El número de variables que se deben especificar depende de la operación que deseamos representar. El simulador Aspen Plus ofrece opciones de grupos de variables para especificar en cada operación unitaria. Lo importante, y no tan sencillo, es elegir el conjunto de variables adecuado, de forma que la simulación converja, y lo haga de la manera más adecuada posible, ya que el hecho de definir variables permitidas no garantiza que el sistema llegue a la convergencia.
7. Especificación de condiciones de diseño. Muchas veces existen condiciones de diseño que son importantes de conservar, ya que una pequeña alteración puede cambiar el comportamiento del proceso o las propiedades de los productos.
8. Definición de los métodos de convergencia.

Capítulo V. Resultados de la simulación

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la simulación de la planta recuperadora de azufre. Primero se muestra una tabla (Tabla V.2), en la cual se hace la comparación de la corriente de gases de cola del CPG Nuevo PEMEX contra la obtenida en la simulación del proceso, después la tabla de corrientes de la simulación y el diagrama de flujo de proceso (DFP), a continuación se muestra un diagrama de bloques del proceso, el cual representa la simulación del proceso incluyendo los equipos.

En una simulación es difícil obtener con toda precisión los valores de las variables del proceso real; es por esto que existen ciertos criterios dentro de los cuales las diferencias entre los valores reales y los obtenidos en la simulación son aceptables. En la siguiente tabla se muestra un criterio comúnmente utilizado:

Tabla V.1

Flujos: $\pm 3\%$

Temperaturas: $\pm 3^{\circ}\text{C}$

Presiones: $\pm 2\%$

Tabla V.2. Comparación de los gases de cola v la recuperación de azufre

Análisis de los gases de cola			
Flujo molar (kmol/hr)	Simulación	Nuevo PEMEX	
H ₂ S	0.002	1.581	
CO ₂	355.422	244.702	
N ₂	577.681	655.774	
SO ₂	0.699	1.891	
CS ₂	0.001	0.000	
COS	1.676	0.000	
S	0.125	3.806	% de desviación
Flujo total (kmol/hr)	935.606	907.754	3.068
S recuperado (Ton/día)	249.068	247.065	0.811

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Corriente	GASACIDO	AIRE	1	2	3	4	5	6	7
del equipo al equipo	201-V	HORNO	201-V DIV-ALI	DIV-ALI HORNO	DIV-ALI MEZ-1	HORNO RECU-CAL	RECU-CAL COND-1	COND-1	COND-1 MEZ-1
Fase	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID	VAPOR
Temperatura (K)	316	343	494	494	494	1204	673	403	403
Presión (bar)	0.588	6.865	0.785	0.785	0.785	1.419	1.419	1.177	1.177
Flujo molar (kmol/hr)	784.410	757.400	4484.410	2484.410	2000.000	3192.834	3263.458	119.280	3144.178
Flujo másico (kg/hr)	2.90E+04	2.16E+04	1.38E+05	7.63E+04	6.14E+04	9.78E+04	9.78E+04	3.64E+03	9.42E+04
Entalpía Mkal/hr	-41.186	-1.338	-189.231	-104.836	-84.395	-96.417	-106.873	5.855	-120.519
Flujo másico (kg/hr)									
H2S	11110.720	0.000	11110.884	6155.546	4955.338	2400.439	0.000	0.000	0.000
H2O	1561.516	492.031	20765.164	11504.118	9261.047	13875.865	15146.442	246.628	14899.814
CO2	16228.664	0.000	59573.637	33004.418	26569.219	32430.955	32430.955	3.745	32427.211
CH4	25.168	0.000	37.436	20.740	16.696	0.000	0.000	0.000	0.000
C2H6	11.793	0.000	185.587	102.817	82.770	153.827	153.827	0.032	153.796
N2	28.566	16157.270	44872.105	24859.615	20012.490	41016.883	41016.883	0.974	41015.910
H2	0.000	0.000	18.657	10.336	8.321	17.069	17.069	0.000	17.069
SO2	0.000	0.000	124.179	68.796	55.382	7032.821	4773.647	4.229	4769.418
CS2	0.000	0.000	0.232	0.128	0.103	0.215	0.215	0.001	0.214
COS	0.000	0.000	279.060	154.602	124.458	255.671	255.671	0.123	255.548
NH3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
O2	0.000	4906.071	0.002	0.001	0.001	0.864	0.864	0.000	0.864
CO	0.000	0.000	717.672	397.598	320.074	656.641	656.641	0.016	656.624
S	0.000	0.000	11.065	6.130	4.935	0.007	3392.324	3379.785	12.539
Flujo molar (kmol/hr)									
H2S	326.001	0.000	326.006	180.611	145.395	70.432	0.000	0.000	0.000
H2O	86.677	27.312	1152.642	638.576	514.066	770.228	840.755	13.690	827.065
CO2	368.751	0.000	1353.645	749.933	603.711	736.903	736.903	0.085	736.818
CH4	1.569	0.000	2.334	1.293	1.041	0.000	0.000	0.000	0.000
C2H6	0.392	0.000	6.172	3.419	2.753	5.116	5.116	0.001	5.115
N2	1.020	576.768	1601.804	887.416	714.388	1464.184	1464.184	0.035	1464.149
H2	0.000	0.000	9.255	5.127	4.128	8.467	8.467	0.000	8.467
SO2	0.000	0.000	1.938	1.074	0.864	109.777	74.513	0.066	74.447
CS2	0.000	0.000	0.003	0.002	0.001	0.003	0.003	0.000	0.003
COS	0.000	0.000	4.645	2.573	2.072	4.256	4.256	0.002	4.254
NH3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
O2	0.000	153.320	0.000	0.000	0.000	0.027	0.027	0.000	0.027
CO	0.000	0.000	25.622	14.195	11.427	23.443	23.443	0.001	23.442
S	0.000	0.000	0.345	0.191	0.154	0.000	105.792	105.401	0.391

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
MEZ-1 RECAL-1	RECAL-1 ETAPA-1	ETAPA-1 COND-2	COND-2	COND-2 RECAL-2	RECAL-2 ETAPA-2	ETAPA-2 COND-3	COND-3	COND-3 DIV-GC	DIV-GC 201-V	DIV-GC	
VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID	VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID	VAPOR	VAPOR	VAPOR	
440	505	1204	373	373	477	673	395	395	395	395	
0.785	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	
5144.150	5144.150	5146.800	5.951	5140.849	5140.849	5283.589	248.356	5035.233	3700.000	1335.233	
1.56E+05	1.56E+05	1.56E+05	1.69E+02	1.55E+05	1.55E+05	1.55E+05	1.55E+05	7.48E+03	1.48E+05	1.09E+05	3.92E+04
-204.913	-202.075	-167.753	0.176	-207.702	-203.286	-182.686	11.430	-207.338	-152.357	-54.981	
4955.336	4955.336	4865.134	0.064	4865.071	4865.071	0.223	0.000	0.223	0.164	0.059	
24160.861	24160.861	24208.760	28.011	24180.748	24180.748	26752.250	618.508	26133.742	19203.648	6930.092	
58995.758	58995.758	58995.758	0.269	58995.488	58995.488	58995.488	8.454	58987.031	43344.973	15642.062	
16.696	16.696	16.696	0.000	16.696	16.696	16.696	0.001	16.695	12.268	4.427	
236.573	236.573	236.573	0.002	236.571	236.571	236.571	0.060	236.511	173.794	62.718	
61028.121	61028.121	61028.121	0.044	61028.078	61028.078	61028.078	1.684	61026.395	44843.539	16182.854	
25.390	25.390	25.390	0.000	25.390	25.390	25.390	0.000	25.390	18.657	6.733	
4824.640	4824.640	4741.683	0.194	4741.489	4741.489	169.185	0.193	168.991	124.179	44.813	
0.318	0.318	0.318	0.000	0.318	0.318	0.318	0.002	0.316	0.232	0.084	
380.003	380.003	380.003	0.008	379.995	379.995	379.995	0.230	379.765	279.060	100.705	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.865	0.865	0.002	0.000	0.002	0.002	0.002	0.000	0.002	0.002	0.001	
976.689	976.689	976.689	0.001	976.688	976.688	976.688	0.028	976.660	717.672	258.989	
17.473	17.473	144.448	140.570	3.878	3.878	6869.529	6854.472	15.058	11.065	3.993	
145.395	145.395	142.748	0.002	142.747	142.747	0.007	0.000	0.007	0.005	0.002	
1341.132	1341.132	1343.790	1.555	1342.235	1342.235	1484.975	34.332	1450.643	1065.964	384.679	
1340.514	1340.514	1340.514	0.006	1340.508	1340.508	1340.508	0.192	1340.316	984.894	355.422	
1.041	1.041	1.041	0.000	1.041	1.041	1.041	0.000	1.041	0.765	0.276	
7.868	7.868	7.868	0.000	7.867	7.867	7.867	0.002	7.865	5.780	2.086	
2178.527	2178.527	2178.527	0.002	2178.525	2178.525	2178.525	0.060	2178.465	1600.784	577.681	
12.595	12.595	12.595	0.000	12.595	12.595	12.595	0.000	12.595	9.255	3.340	
75.309	75.309	74.014	0.003	74.011	74.011	2.641	0.003	2.638	1.938	0.699	
0.004	0.004	0.004	0.000	0.004	0.004	0.004	0.000	0.004	0.003	0.001	
6.325	6.325	6.325	0.000	6.325	6.325	6.325	0.004	6.321	4.645	1.676	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.027	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
34.869	34.869	34.869	0.000	34.869	34.869	34.869	0.001	34.868	25.622	9.246	
0.545	0.545	4.505	4.384	0.121	0.121	214.231	213.761	0.470	0.345	0.125	

Tabla V.3. Tabla de resultados de la simulación del CPG Nuevo PEMEX basado en el proceso Selectox con recirculación

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

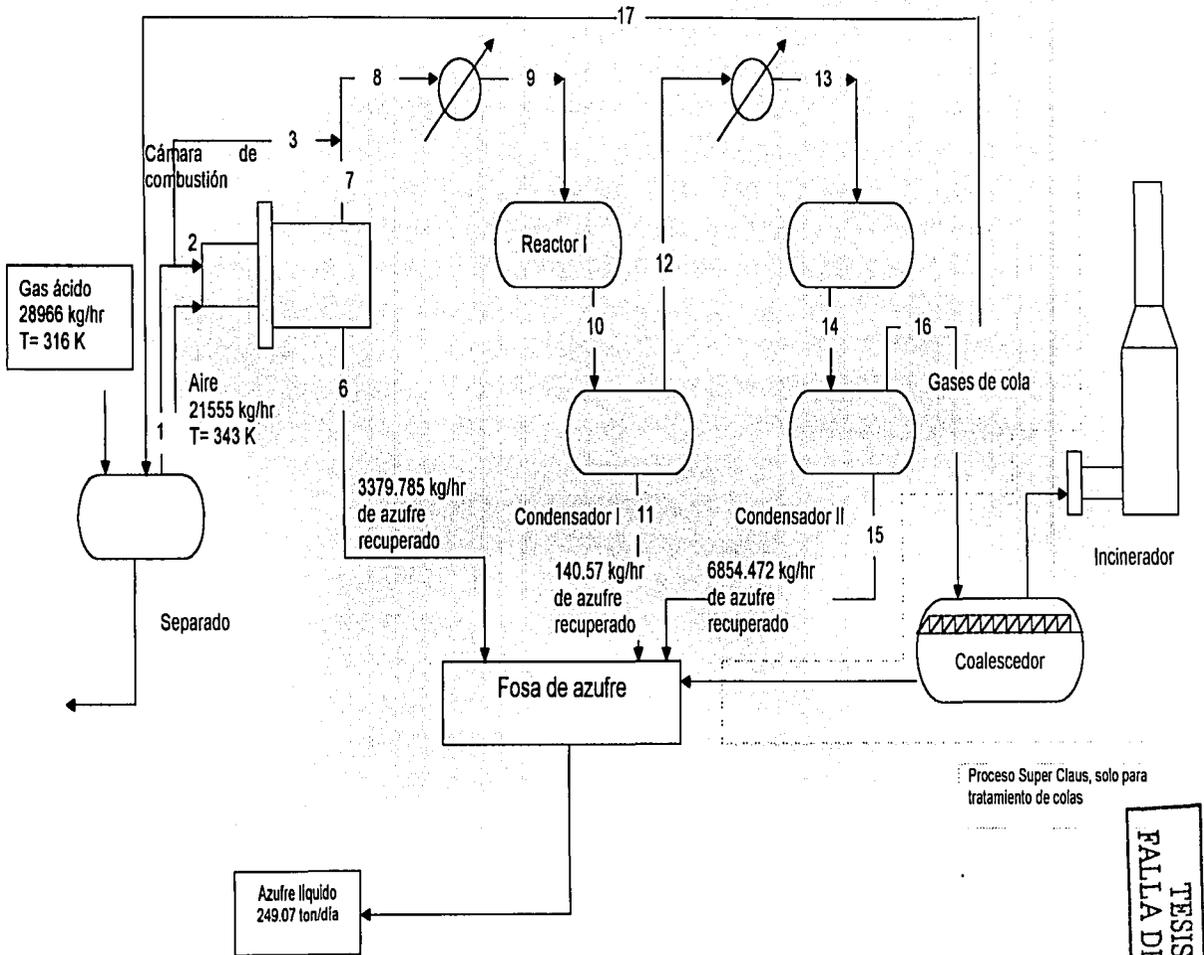


Figura V.1. Diagrama de la Planta recuperadora de azufre del CPG Nuevo PEMEX con una recirculación

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

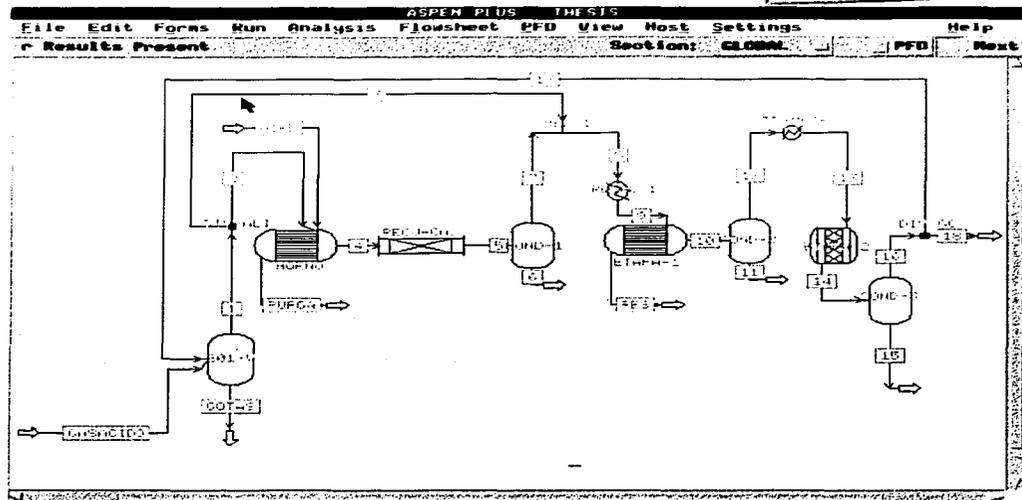


Figura V.2. Diagrama de bloques del proceso Selectox con recirculación

	5	7	6	10	12	11	14	16	15
Salida	RECUP-CA	COND-1	COND-1	ETAPA-1	COND-2	COND-2	ETAPA-2	COND-3	COND-3
Entrada	COND-1	MEZ-1		COND-2	REC-1		COND-3		
Fase	VAPOR	VAPOR	LIQUID	MIXED	VAPOR	LIQUID	VAPOR	VAPOR	LIQUID
Temperatura K	673.2	403.1	403.1	573.2	373.1	373.1	673.2	395.1	395.1
Presión atm	1.4	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Flujo Molar kmol/hr	1301.185	1145.666	155.519	1510.076	1348.960	161.116	1383.160	1324.032	59.129
Flujo Másico (kg/hr)	40019.785	35249.488	4770.295	45752.086	41151.512	4600.573	41151.512	39365.059	1786.455
Flujo Másico (kg/hr)									
H2S	0.00	0.00	0.00	1301.96	1300.20	1.76	134.60	134.55	0.05
CO2	9576.51	9572.56	3.96	15456.72	15449.44	7.28	15449.44	15447.43	2.01
H2O	5137.38	4850.12	287.26	6857.51	6125.44	732.07	6741.56	6600.13	141.43
H2	5.39	5.39	0.00	5.39	5.39	0.00	5.39	5.39	0.00
N2	16175.48	16174.10	1.38	16184.46	16183.25	1.21	16183.25	16182.85	0.40
O2	0.20	0.20	0.00	0.20	0.20	0.00	0.20	0.20	0.00
CH4	0.00	0.00	0.00	9.13	9.12	0.00	9.12	9.12	0.00
C2H6	52.98	52.94	0.04	57.22	57.17	0.05	57.17	57.16	0.01
SO2	3956.64	3944.12	12.51	1381.53	1375.73	5.80	280.23	279.94	0.29
COS	398.94	398.25	0.69	398.25	397.42	0.83	397.42	397.20	0.22
CS2	1.78	1.74	0.03	1.74	1.70	0.05	1.70	1.69	0.01
CO	245.45	245.43	0.02	245.43	245.41	0.02	245.41	245.41	0.01
S	4469.04	4.63	4464.41	3852.55	1.03	3851.52	1646.02	3.98	1642.03

Tabla V.4. Tabla de resultados de la simulación del CPG Nuevo PEMEX sin el SUPER CLAUS

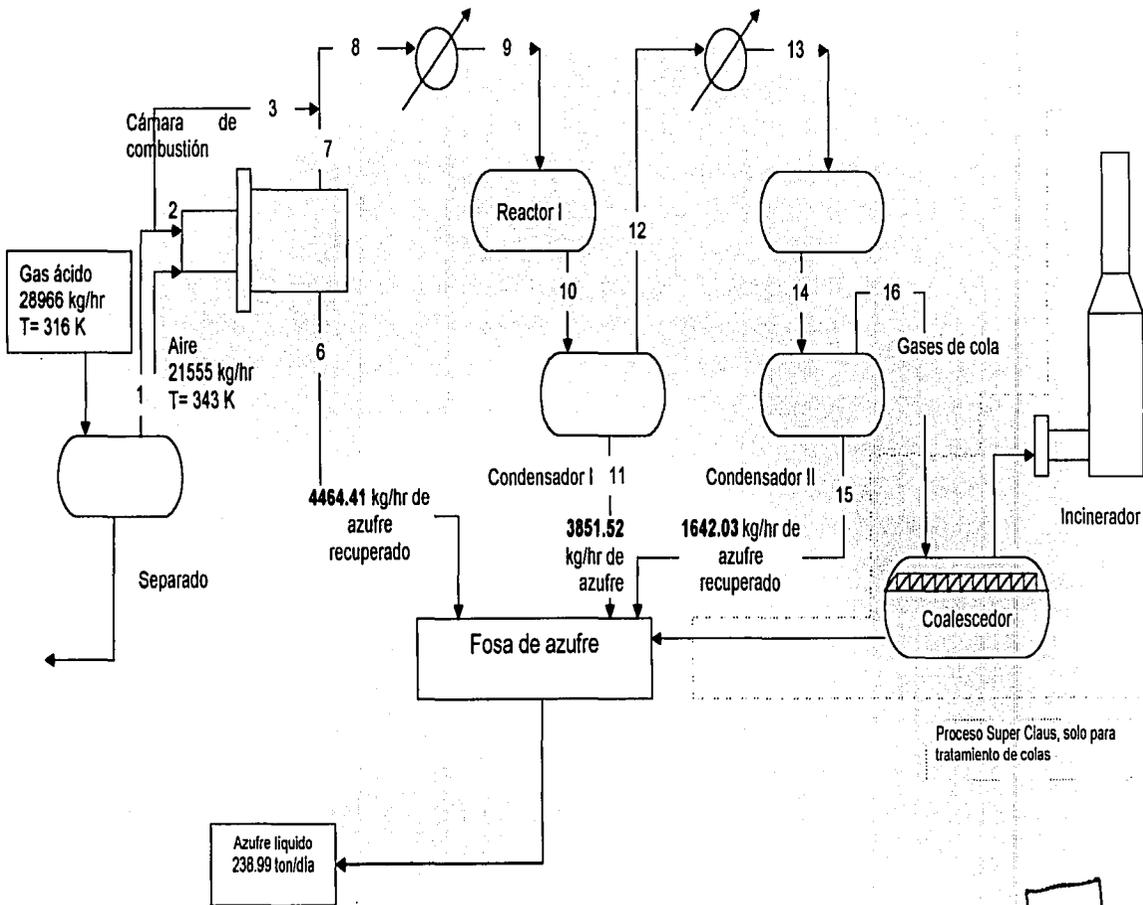


Figura V.3. Diagrama de la Planta recuperadora de azufre del CPG Nuevo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

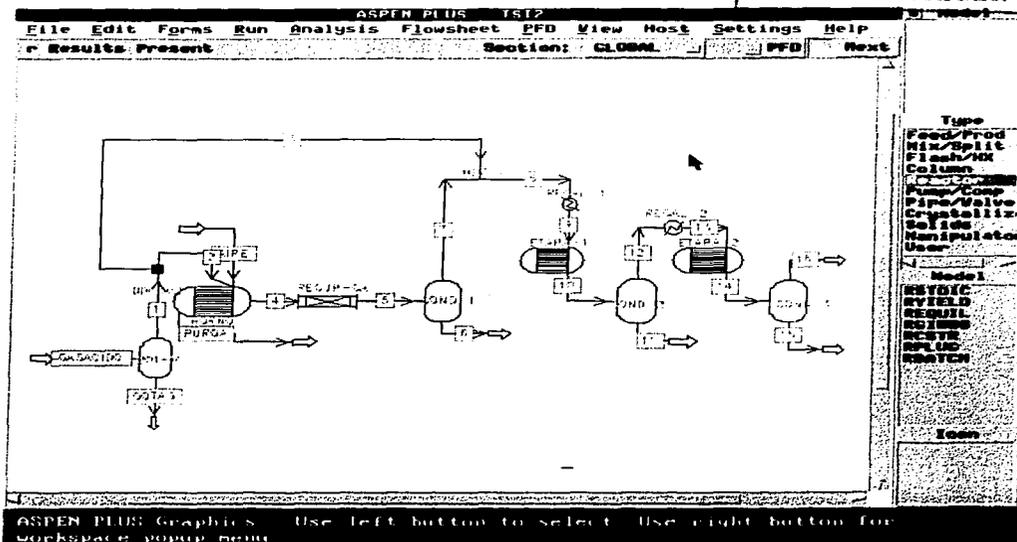


Figura V.4. Diagrama de bloques del proceso sin SUPER CLAUS

En la primera simulación (Tabla V.1, V.2, V.3 y Figura V.1 y V.2) se ve representado el proceso con una recirculación basándose en el proceso Selectox con recirculación, en la cual se obtiene una recuperación de azufre del 99% y es con estos datos que se obtiene la comparación de los datos de la simulación con los reportados por Nuevo PEMEX (Tabla V.2) de cual que se puede decir que, según la Tabla V.1, se obtienen resultados similares.

Para la segunda simulación solo se hace hasta la parte de las camas catalíticas, teniendo una recuperación de azufre por arriba del 95% y de esta simulación no se realizó una comparación pues los datos reportados por Nuevo PEMEX son hasta el SUPER CLAUS y no antes (saliendo de las camas catalíticas).

Capítulo VI. Propuesta de mejoramiento del proceso y su simulación.

Variar el flujo de aire al proceso: este parámetro es el que mas influye en los resultados de la recuperación de azufre en la simulación.

Como se aprecia en los resultados siguientes es totalmente dependiente de la alimentación del aire al horno de reacción la recuperación de azufre, pues si se excede, en la etapa de oxidación del ácido sulfhídrico, todo este ácido es convertido a dióxido de azufre teniendo como consecuencia que para la etapa catalítica no exista el primer reactivo para la siguiente reacción del proceso.

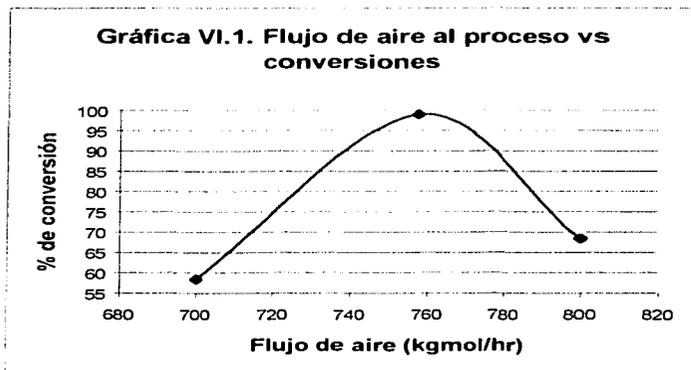


Y si la alimentación de aire es inferior a la requerida, ocurre que la producción de SO_2 es insuficiente para llevar acabo la conversión de H_2S y SO_2 a azufre elemental.

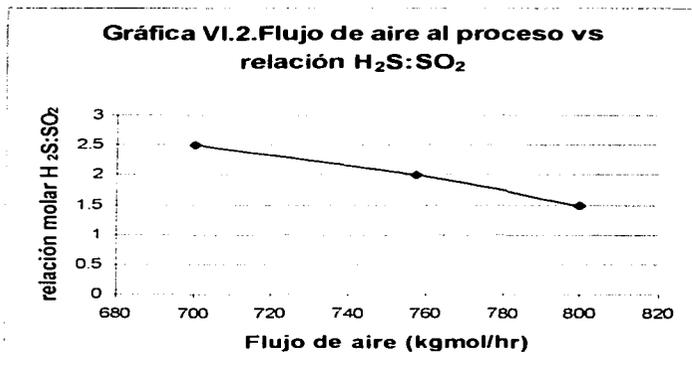
De todo lo anterior y de los resultados de la simulación se concluye que la relación optima entre H_2S y SO_2 es **2:1** para obtener la mejor recuperación de azufre, y esta conclusión se obtiene de haber cambiado el flujo la alimentación de aire al proceso 50 kgmol/hr por abajo y por arriba del optimo para las condiciones de esta planta (Tabla VI.1 y Gráficas VI.1 y 2)

Tabla VI.1. Variación del por ciento recuperado y relación molar contra el flujo de aire al proceso

Flujo aire (kgmol/hr)	% recuperación	relación molar $H_2S:SO_2$
700	58.44	2.5
757.4	99	2
800	68.4	1.5



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Capítulo VII. Impacto Ambiental

Referente a la normatividad que se aplica en las plantas recuperadoras de azufre, se describe en "Proyecto de norma oficial mexicana PROY-NOM-137-ECOL-2002, contaminación atmosférica.- plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos.- control de emisiones de compuestos de azufre contenido" el cual está citado en el Anexo C.

Capítulo VIII. Análisis de resultados y conclusiones

El análisis de procesos ya existentes es muy necesario, debido a los cambios de las filosofías de diseño, la aplicación de nuevas tecnologías y cambios en los costos de energía y equipo. Para el análisis de la planta recuperadora de Azufre se utilizó el simulador de procesos Aspen Plus, el cual resultó ser útil para acercarse a los objetivos del presente trabajo.

Este trabajo se dividió en dos etapas, la primera fue la simulación completa del proceso y la segunda fue el análisis del mismo y las propuestas para el mejoramiento del proceso. Para poder llevar a cabo las propuestas de mejoras, fue necesario realizar la simulación completa y confiable del proceso.

En es trabajo se hizo la simulación de la sección de recuperación de azufre del complejo procesador de gas de Nuevo PEMEX, esto es, desde el horno de reacción hasta la parte del reactor Super Claus. La ecuación termodinámica elegida para representar el modelo fue Peng-Robinson- Stryjek-Vera, ya que es recomendada para representar sistemas altamente no ideales y representar bien sistemas de gases e hidrocarburos.

Al realizar la simulación se presento el problema que es la información disponible de la planta. Existen dos fuentes fundamentales : los datos de diseño y los de operación. Los datos de diseño tienen el conflicto de que generalizan los balances de materia, es decir, no especifican el flujo componente a componente sino por grupos. Los datos de operación generalmente están incompletos y pueden depender de la precisión del análisis de donde se tomaron y de la situación en la que estaba la planta operando; estos son datos promedios de la planta en funcionamiento del 02 de julio al 01 de agosto del presente año. Para esta simulación se utilizaron datos de diseño para la especificaciones de presiones, temperatura y datos de operación para la caracterización de la composición de la mezcla.

En cuanto a las mejoras: Debe de vigilarse que no exista un déficit en el suministro de aire al horno de reacción, ya que si no es el adecuado esto disminuye la recuperación de azufre considerablemente y de la misma manera, si el aire que es bombeado al horno es más del requerido para la oxidación del ácido provoca que la mayor parte de ácido alimentado se convierta a dióxido de azufre y después en los reactores catalíticos no exista la proporción requerida de ácido/dióxido para que se lleve de forma adecuada la recuperación de azufre elemental; de esta misma situación debe de cuidarse también que la presión a la cual entra el aire al horno sea la adecuada.

Los resultados de recuperación total de azufre reportados en la planta no coinciden con los obtenidos por la simulación, lo cual se puede atribuir a que los datos promedio utilizados para la simulación corresponden a una estadística incompleta, mientras que los datos reportados en la planta corresponden a una estadística completa. El porcentaje de recuperación promedio reportado en planta es de 99% y el porcentaje de recuperación promedio calculado por la simulación es de 99.6%, que se encuentra dentro de los márgenes señalados en el proyecto de norma PROY-NOM-137-ECOL-2002, contaminación atmosférica.- plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos.- control de emisiones de compuestos de azufre contenido (ver Tabla AC.1)

La temperatura de salida de los gases de los condensadores número uno y dos de azufre pueden ser reducidas a 130 °C y 100°C respectivamente, sin que por ello se corra riesgo alguno de solidificación del azufre dentro de los tubos.

También hay que cuidar la cantidad presente de hidrocarburos presentes en el gas ácido, pues ellos ocasionan una pérdida de actividad del catalizador en los reactores catalíticos.

No se cuenta con instrumentos para medir la temperatura dentro del horno de reacción. Este parámetro es importante ya que su variación indica la presencia de hidrocarburos y agua en mayor o menor grado en el gas ácido de carga a la planta.

Aspen Plus estima que esta temperatura puede ser de 1000 °C, sin embargo, no se dispone de equipos que sean lo suficientemente adecuados para efectuar esta cuantificación.

La relación ácido sulfhídrico/dióxido de azufre es uno de los parámetros de control de la planta recuperadora de azufre más importantes, y la cual como se observa en la Gráfica VI.1 debe de ser forzosamente la estequiométrica (2:1), por lo que su estimación analítica debe ser constante. Actualmente no se realiza la cuantificación de esta relación en ningún punto de la planta recuperadora de azufre del CPG Nuevo PEMEX.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA.

1. Adesina A. A., Meeyoo V. Thermolysis of hydrogen sulfide in an open tubular reactor.
Int J Hydrogen Energy (1995)
2. Baulch D. L., Cobos C.J. Evaluated kinetic data for combustion modeling.
Journal of physical and chemical reference data (1992)
3. Chiar M., Grottoli M. G. Refinery sulphur plant optimization.
Sulphur (1997)
4. Estep, J. W., G. T. McBride Jr., and J. R. West. The Recovery of Sulfur from Sour Natural and Refinery Gases. Advances in Petroleum Chemistry and Refining, p. 315 Vol. 6, New York: Interscience Publishers, 1962.
5. Faraji F., Sakarik I. Co-Catalyzed conversion of H₂S to H₂ + S 1. Reaction between CO and H₂S
Industrial and Engineering chemical research (1996)
6. Hyne J. B. and Goar B. G. The Claus revisited. Proceeding of the Laurence Reid Gas Conditioning Conference, Mar. 3-6
Sulphur (1996)
7. Elisa Fabila Montoya. TESIS. Optimización de la sección de fraccionamiento en la planta catalítica FCC II Tula, Hidalgo, México, D. F. (2002)
8. Parnell, C., Look at Claus Unit Design. Hydrocarbon Processing, September (1985)

ANEXO A
Proceso Claus

ANEXO B

Norma oficial mexicana PROY-NOM-137-ECOL-2002, contaminación atmosférica.- plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos.- control de emisiones de compuestos de azufre contenido

0. Introducción

Para la protección del aire ambiente es necesario controlar la emisión de contaminantes a la atmósfera, con la finalidad de asegurar la calidad del aire en beneficio de la salud y bienestar de la población y de preservar el equilibrio ecológico en las regiones donde se ubican instalaciones industriales; dado que en el proceso de desulfuración de gas amargo y condensados amargos se genera gas ácido, cuyos componentes principales son bióxido de carbono y ácido sulfhídrico, siendo éste un gas de muy elevada toxicidad, es necesario evitar su liberación a la atmósfera.

Existen diversos sistemas para el control de estas emisiones, de los cuales el más utilizado es el que se basa en la recuperación de los compuestos de azufre, como azufre elemental en plantas recuperadoras de azufre, las cuales emiten a la atmósfera sólo una fracción de azufre remanente, en forma de bióxido de azufre y trazas de ácido sulfhídrico.

La emisión masiva de estos agentes contaminantes a la atmósfera deterioraría la calidad del aire, lo que hace necesario cumplir con una eficiencia mínima de recuperación de azufre, de tal manera que se asegure la calidad del aire, la conservación del equilibrio ecológico y la protección al ambiente.

Con la aplicación de esta Norma, se logrará reducir las emisiones de dióxido de azufre, considerando las características del proceso productivo.

Reconociendo que la NOM-085-ECOL-1994, exceptúa a las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos de su campo de aplicación, es necesaria esta Norma para dichas plantas.

1. Objetivo

Esta Norma Oficial Mexicana tiene por objeto establecer las especificaciones y los requisitos del control de emisiones de las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos, así como los métodos de prueba para verificar el cumplimiento de la misma.

2. Campo de aplicación

La presente Norma es de observancia obligatoria para todos los responsables de plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos en todo el territorio nacional, con excepción de aquéllas cuya capacidad nominal sea menor a 2 toneladas al día, así como de las ubicadas en plataformas marítimas.

Martes 26 de noviembre de 2002 DIARIO OFICIAL (Primera Sección) 4

3. Referencias

NMX-AA-009-SCFI-1993, Contaminación atmosférica.- Fuentes fijas.- Determinación de flujo de gases en un conducto por medio de tubo Pitot, publicada en el Diario Oficial el 13 de diciembre de 1993.

NMX-AA-023-1986, Protección al ambiente.- Contaminación atmosférica.- Terminología, publicada en el Diario Oficial el 15 de julio de 1986.

NMX-AA-054-1978, Determinación del contenido de humedad en los gases que fluyen por un conducto-Método gravimétrico, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2 de agosto de 1978.

NMX-AA-055-1979, Determinación de bióxido de azufre en gases que fluyen por un conducto, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 4 de septiembre de 1979.

NOM-085-ECOL-1994, Contaminación atmosférica-Fuentes fijas-Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2 de diciembre de 1994.

4. Definiciones

4.1 Azufre convertido o recuperado: Es la cantidad de azufre elemental en estado líquido que se obtiene en las plantas de recuperación de azufre cada 24 horas; esta cantidad de azufre es equivalente a la que dejará de ser emitida a la atmósfera.

4.2 Calibración: Procedimiento de ajuste de la lectura del analizador del equipo para el monitoreo continuo de emisiones a la atmósfera, para llevarlo al valor cero y para que coincida con el valor del gas de calibración.

4.3 Capacidad nominal de la planta recuperadora de azufre o del sistema de control de emisiones: Capacidad instalada expresada en toneladas por día de azufre recuperado; se selecciona para su diseño en función de la carga de azufre que deberá ser tratada en ella.

4.4 Carga de azufre a la planta recuperadora (ST): Cantidad de azufre en toneladas por día que se extrae al gas amargo o a los condensados amargos y se alimenta al sistema de control o, en su caso, a la planta recuperadora de azufre. Se calcula a partir de la concentración de ácido sulfhídrico en el gas ácido que se envía a cada planta recuperadora de azufre y del volumen del mismo.

4.5 Condensados amargos: Hidrocarburos asociados al gas amargo que se condensan por efecto de la variación de la presión y temperatura del fluido; contienen ácido sulfhídrico (H_2S) y bióxido de carbono (CO_2).

4.6 Chimenea del oxidador térmico de gases de cola: Conducto por el que se emite a la atmósfera el remanente de compuestos de azufre de las plantas recuperadoras de azufre en forma de bióxido de azufre y trazas de ácido sulfhídrico.

4.7 Emisión másica de bióxido de azufre (E (SO_2)): Cantidad de bióxido de azufre que se emite por la chimenea del oxidador térmico de las plantas recuperadoras de azufre o del sistema de control de emisiones utilizado. Se determina mediante un equipo de monitoreo continuo de emisiones a la atmósfera y se expresa en ton/día.

4.8 Equipo para el monitoreo continuo de emisiones a la atmósfera (EMCE): El equipo completo requerido para la toma de muestra en la chimenea del sistema de

oxidación térmica o equivalente, su acondicionamiento, análisis y conexión a sistemas de adquisición de datos que proporcionen un registro permanente de las emisiones a la atmósfera de bióxido de azufre en unidades de masa por unidad de tiempo.

4.9 Gas ácido: Mezcla de ácido sulfhídrico (H_2S) y bióxido de carbono (CO_2) extraídos al gas amargo y condensados amargos en las plantas desulfuradoras.

4.10 Gas amargo: Mezcla gaseosa de hidrocarburos proveniente de los yacimientos de petróleo y gas, que contiene ácido sulfhídrico (H_2S) y bióxido de carbono (CO_2) como impurezas.

4.11 Gas de calibración: Gas de concentración conocida y trazable, con un grado de pureza certificado, utilizado como patrón primario en la calibración de instrumentos de medición.

4.12 Gas de cola: Mezcla de gases provenientes de las plantas recuperadoras de azufre que contiene el remanente de compuestos de azufre en forma de ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de azufre (SO_2), disulfuro de carbonilo (COS), disulfuro de carbono (CS_2) y vapores de azufre que no fue posible recuperar Martes 26 de noviembre de 2002 DIARIO OFICIAL (Primera Sección) 5

en el proceso y que debe ser sometido a un proceso de oxidación térmica o equivalente para reducir su toxicidad.

4.13 Oxidador térmico de gases de cola: Equipo de combustión a fuego directo cuya función es la oxidación del ácido sulfhídrico contenido en los gases de cola a bióxido de azufre.

4.14 Planta desulfuradora de gas amargo y condensados amargos; endulzadora de gas y condensados amargos: Instalación para el tratamiento de gas y condensados amargos en la que se les extraen las impurezas de ácido sulfhídrico y bióxido de carbono.

4.15 Plantas existentes: Plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos y plantas recuperadoras de azufre que ya se encuentran instaladas o en construcción en la fecha de publicación de la presente Norma.

4.16 Planta recuperadora de azufre: Es una instalación para extraer el azufre del gas ácido en forma de azufre líquido, basada en procesos de conversión térmica y

catalítica, que se utiliza comúnmente para el control de emisiones de los procesos de desulfuración de hidrocarburos.

4.17 Plantas modificadas: Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos y plantas recuperadoras de azufre rediseñadas para incrementar la eficiencia de recuperación, cuya modificación inicie en fecha posterior a la publicación de la presente Norma.

4.18 Plantas nuevas: Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos y plantas recuperadoras de azufre cuya construcción inicie en fecha posterior a la publicación de la presente Norma.

4.19 Resto del país: Es toda la extensión territorial nacional excluyendo las zonas críticas.

4.20 Sistema de control de emisiones a la atmósfera asociado al proceso de desulfuración de gas amargo y condensados amargos; sistema de control de emisiones: Etapa del tratamiento del gas amargo, cuyo objetivo es reducir las emisiones de compuestos de azufre a la atmósfera; típicamente consta de una planta recuperadora de azufre, un oxidador térmico del gas de cola y un equipo para el monitoreo continuo de emisiones a la atmósfera (EMCE).

4.21 Zonas críticas: Se consideran zonas críticas (ZC), al igual que en la NOM-085-ECOL-1994, las zonas metropolitanas de las ciudades de México, Guadalajara y Monterrey; los centros de población de Coatzacoalcos-Minatitlán (municipios de Coatzacoalcos, Minatitlán, Ixhuatlán del Sureste, Cosoleacaque y Nanchital), en el Estado de Veracruz; Irapuato-Celaya-Salamanca (municipios de Celaya, Irapuato, Salamanca y Villagrán), en el Estado de Guanajuato; Tula-Vito-Aspasco (municipios de Tula de Allende, Tepeji de Ocampo, Tlahuelilpan, Atitalaquia, Atotonilco de Tula, Tlaxoapan y Apaxco) en los estados de Hidalgo y de México; corredor industrial de Tampico-Madero-Altamira (municipios de Tampico, Altamira y ciudad Madero), en el Estado de Tamaulipas; el municipio de Tijuana, en el Estado de Baja California y el municipio de Cd. Juárez en el Estado de Chihuahua.

5. Especificaciones

5.1 Las plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos existentes, nuevas y modificadas deben controlar sus emisiones de compuestos de azufre a la atmósfera y medirlas en forma continua.

5.2 La eficiencia mínima de control de emisiones a la atmósfera de compuestos de azufre de las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos en condiciones normales de operación es la que se establece en la Tabla 1, a excepción de lo indicado en el 5.3 de esta Norma.

Dicha eficiencia se expresa en por ciento de recuperación de azufre y es función de la capacidad nominal del sistema de control de emisiones (X) y de la concentración promedio de H₂S en el gas ácido de entrada al sistema o a las plantas recuperadoras (Y), la cual se determina según el método establecido en el numeral 7.2 de esta Norma.

Tabla AC.1.- Eficiencia mínima de control de emisiones (o de recuperación de azufre)

Concentración (% de H ₂ S en el gas ácido), Y	Capacidad nominal del sistema o de la planta recuperadora de azufre (toneladas de azufre recuperado por día), X		
	2 a 5 ton/día	5 a 300 ton/día	>300 ton/día
> 20	Em = 74%	$Em = 85.35 X^{0.0144} Y^{0.0128}$	Em = 97.5%
10-20	Em = 74%	Em = 90.8%	Em = 90.8%
< 10	Em = 74%	Em = 74%	Em = 74%

Martes 26 de noviembre de 2002 DIARIO OFICIAL (Primera Sección) 6

5.3 Cualquier planta desulfuradora de gas y condensados amargos nueva que se instale en una zona crítica deberá contar con un sistema de control de emisiones (o de recuperación de azufre) cuya eficiencia mínima sea mayor o igual al 98%, cualquiera que sea su capacidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6. Requisitos

6.1 El diseño de los sistemas de control de emisiones de las plantas desulfuradoras de gas ácido y condensados amargos deberá ser tal, que la concentración de ácido sulfhídrico en los gases de salida de la chimenea sea menor o igual a 10 ppm, en volumen.

6.2 Los responsables de la operación de las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos deben llevar una bitácora de operación y mantenimiento, de cada una de estas plantas, la cual debe permanecer en el centro de trabajo por un periodo mínimo de cinco años y puede ser almacenada y desplegada en forma electrónica y como parte de los controles computarizados con que cuente cada planta. En la bitácora debe registrarse como mínimo la siguiente información:

6.2.1 Control de operación: Fecha, consumo diario de combustible en el oxidador térmico, promedio diario de la temperatura de operación del oxidador térmico, determinación cada 24 horas del volumen en base húmeda de gas ácido alimentado (millones de pies cúbicos por día MMPCD) a condiciones de 1.0 kgf/cm² y 20oC, resultados de la concentración diaria en % mol de H₂S base seca, concentración diaria de compuestos de azufre en el gas de cola, y memoria de cálculo de eficiencia y promedios trimestrales.

6.2.2 Control de emisiones contaminantes: Promedio diario de los siguientes parámetros: concentración de bióxido de azufre y flujo volumétrico de los gases de salida del oxidador térmico, emisión másica en toneladas por día de bióxido de azufre (E (SO₂)) y memoria de cálculo de promedios trimestrales.

6.2.3 Control de mantenimiento: Intervenciones a los equipos críticos: soplador, reactor térmico, condensadores, oxidador térmico y sistemas de control, cambios de catalizador.

6.3. Para cumplir con el requisito establecido en el numeral 6.2.2 de esta Norma, los responsables deben instalar y mantener en buenas condiciones de operación, equipos de monitoreo continuo de las emisiones de bióxido de azufre.

6.3.1 Estos equipos deben operar cuando menos el 90% del tiempo de operación del sistema de control de emisiones utilizado y deben contar con un sistema de procesamiento de datos automático que registre un mínimo de 12 lecturas por

hora, calcule el promedio diario de los parámetros indicados y genere un reporte impreso diario con la fecha y la identificación del equipo, que se anexará a la bitácora.

6.3.2. El método de medición de la concentración de bióxido de azufre en la emisión a la atmósfera por la chimenea del oxidador térmico debe ser el de espectroscopia de absorción en el ultravioleta no dispersivo o un método equivalente y el del flujo volumétrico de gases debe ser el de presión diferencial en un tubo Pitot, sugiriendo llevar a cabo el procedimiento establecido en la NMX-AA-009-SCFI-1993 y siguiendo los procedimientos y cálculos especificados por el fabricante.

6.3.3 Para verificar el funcionamiento del equipo en la chimenea de cada oxidador térmico, deben instalarse por lo menos 2 plataformas y puertos de muestreo adicionales, colocados 30 centímetros debajo de los requeridos en la NMX-AA-009-SCFI-1993 y formando un ángulo de 45°. La calibración al valor cero y al valor de la concentración del gas de calibración se verificará de acuerdo a las especificaciones del fabricante del equipo.

7. Métodos de prueba

7.1 La eficiencia del sistema de control de emisiones de bióxido de azufre (E) o la eficiencia de cada planta recuperadora se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$E = (ST - SGC) / ST * 100\%$$

En donde:

E es la eficiencia del control de emisiones de bióxido de azufre (E); para el caso de utilizar un sistema de recuperación de azufre, ésta es equivalente a la eficiencia de cada planta recuperadora;

ST es la carga de azufre total en el gas ácido que se alimenta al sistema de control de emisiones o, en su caso, a cada planta recuperadora; se determina según la metodología del 7.2, en toneladas por día;

SGC: es la cantidad de azufre en el gas de cola, en forma de H₂S, SO₂, COS, CS₂ y vapores de azufre; se determina de acuerdo a lo establecido en el 7.3 y se expresa en toneladas por día.

7.2 Determinación de la carga de azufre S_T : La carga total de azufre en el gas ácido S_T que se alimenta al sistema de control de emisiones o, en su caso, a cada planta recuperadora en toneladas por día se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$S_T(\text{ton/día}) = \frac{36.51 * (F_{ga}) * (\% \text{mol H}_2\text{S}_{bh})}{100}$$

En donde:

F_{ga} : Es el flujo de alimentación de gas ácido en base húmeda (F_{ga}) en millones de pies cúbicos (MMPCD) por día. Se determina con un medidor de gas ácido de carga colocado en la línea principal de alimentación a cada uno de los sistemas de control de emisiones (plantas recuperadoras de azufre) la medición deberá ser compensada por presión, temperatura y por el peso molecular a condiciones de 1.0 kgf/cm² y 20°C. Como elemento primario de medición se puede utilizar un tubo Venturi, placas de orificio o un sistema equivalente.

% mol de H₂S bh: Es la concentración promedio de 24 horas de ácido sulfhídrico (%H₂S) en el gas ácido a la entrada del sistema de control de emisiones; se determina mediante análisis de cromatografía de gases con columna empacada y detector de conductividad térmica en base seca, efectuando las correcciones por el contenido de agua.

7.3 Determinación de la cantidad de azufre en el gas de cola S_{GC} : La cantidad de azufre en el gas de cola se obtiene como resultado de la suma de la cantidad de azufre en forma de compuestos de azufre, S_c , y la cantidad de azufre contenido en forma de vapores, S_v :

$$S_{GC}(\text{ton/día}) = S_c(\text{ton/día}) + S_v(\text{ton/día})$$

7.3.1 Determinación de S_c : La cantidad de azufre en toneladas por día contenida en el gas de cola en forma de H₂S, SO₂, COS, CS₂, se determina por la ecuación:

$$S_c(\text{ton/día}) = 0.032064 * \left(\frac{N_{\text{aire}}(\text{Kg - mol/día})}{\% \text{mol N}_2} \right) * (\% \text{mol H}_2\text{S} + \% \text{mol SO}_2 + \% \text{mol COS} + 2(\% \text{mol CS}_2))$$

En donde:

%mol H₂S, SO₂, COS, CS₂, N₂ es la composición del gas de cola; se determina mediante análisis cromatográfico en base seca y se calcula su composición en base húmeda;

N₂ aire(kgmol/día) es el flujo molar de nitrógeno que entra a la planta recuperadora; se determina conforme a la ecuación siguiente:

$$N_{2 \text{ aire}} (\text{Kg - mol/día}) = F_{\text{aire}} (\text{MMPCD}) * \% \text{ mol } N_2 (\text{bh})_{\text{aire}} * 11.3877$$

En donde:

% mol N₂ (bh) aire: es el contenido de nitrógeno del aire en base húmeda;

F aire (MMPCD): es el flujo total de aire en millones de pies por día (MMPCD) que entra a la planta recuperadora.

7.3.2 Determinación de Sv: la cantidad de vapor de azufre en el gas de cola se determina con las ecuaciones siguientes:

$$S_v (\text{ton/día}) = \% \text{ mol } S_v * 7.65 \left(\frac{N_{2 \text{ aire}} (\text{Kg - mol/día})}{\% \text{ mol } N_2 (\text{bh})} \right) * 0.032064$$

$$\% \text{ mol } S_v = \left(\text{antilog} \frac{(6.0489 - 4087.8)/T}{P_{\text{abs}}} \right) * 100$$

En donde:

T: es la temperatura de salida del gas de cola;

P abs: es la presión de vapor del azufre;

%mol N₂ (bh): es el contenido de nitrógeno en % mol del gas de cola determinada mediante análisis cromatográfico en base seca y efectuando las correcciones para su determinación en base húmeda.

7.4 La eficiencia E así calculada diariamente se compara con la eficiencia mínima requerida señalada en la Tabla 1, E_m. Los promedios trimestrales de ambos valores (E^T, E_m) deben cumplir la siguiente ecuación:

$$E^T \geq E_m$$

Para la obtención de los promedios trimestrales anteriores, no se consideran los valores de las lecturas obtenidas durante las siguientes condiciones:

- a. Operaciones de paro, liberación y enfriamiento de la planta recuperadora para mantenimiento preventivo y correctivo, siempre que no excedan de 96 horas.
- b. Operaciones de estabilización durante el arranque de la planta, siempre que no excedan de 48 horas.
- c. Contingencias que impliquen la salida de operación del sistema de reducción de emisiones o partes del mismo por altas concentraciones de ácido sulfhídrico, fallas en los sistemas de control, siempre que no excedan de 24 horas.

7.5 Con fines de comprobación, es recomendable comparar el valor de la emisión másica de bióxido de azufre medido en la chimenea del oxidador térmico de cada planta recuperadora de azufre mediante el equipo de monitoreo continuo de emisiones ($E(\text{SO}_2)$, ton/día), con el valor obtenido de SGC, la cantidad de azufre en el gas de cola y se debe cumplir la relación siguiente:

$$E(\text{SO}_2) = (2 \pm 0.4) \text{SGC}$$

7.6 Los responsables deben informar en la Tabla 2.3.1 de la Cédula de Operación Anual lo siguiente:

7.6.1 La emisión total anual de bióxido de azufre.

7.6.2 La eficiencia promedio anual del sistema de control de cada instalación utilizando los promedios trimestrales. Asimismo, deben anexar a la Cédula de Operación Anual copia de la memoria de cálculo de dichos promedios.

8. Evaluación de la conformidad

La evaluación de la conformidad será realizada por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, o los organismos de verificación acreditados y, en su caso, aprobados en términos de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización.

9. Grado de concordancia con normas y lineamientos internacionales y con las normas mexicanas tomadas como base para su elaboración

Esta Norma no coincide con ninguna norma o lineamiento internacional, por no existir al momento de la emisión de la misma; tampoco existen normas mexicanas que hayan servido de base para su elaboración.

La sección 10 corresponde a la bibliografía de esta norma la cual se presenta en el Anexo C (pagina 82 de la presente tesis)

11. Observancia de esta Norma

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente vigilará el cumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana.

El incumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana, será sancionado conforme a lo establecido en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y los demás ordenamientos jurídicos aplicables.

TRANSITORIOS

PRIMERO.- La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor a los 60 días naturales posteriores a su publicación en el Diario Oficial de la Federación.

SEGUNDO.- Las plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos existentes y nuevas con capacidad nominal de 2 a 100 toneladas por día, contarán con un plazo de tres años contados a partir de la entrada en vigor de esta Norma, para cumplir con las especificaciones de la misma.

TERCERO.- Provéase la publicación de este Proyecto de Norma Oficial Mexicana en el Diario Oficial de la Federación.

México, Distrito Federal, a los veintinueve días del mes de octubre de dos mil dos.

12. Bibliografía

- Aviso por el que se da a conocer al público en general el Instructivo para obtener la Licencia Ambiental Unica y el Formato de Solicitud de Licencia Ambiental Unica para Establecimientos Industriales de Jurisdicción Federal y el Formato de Cédula de Operación Anual. Diario Oficial de la Federación, 18 de enero de 1999.
- Code of Federal Regulation.- Title 40 CFR Part. 60 Subpart LLL Standards of Performance for Onshore Natural Gas Processing: SO₂ Emissions. (Código de Regulación Federal.-Título 40 CFR Parte 60 Subparte LLL Estándares de desempeño para el procesamiento de gas natural en tierra: Emisiones de SO₂, Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).
- Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part. 60 Appendix A Method 1 Sample and Velocity Traverses for Stationary Sources. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice A Muestreo y pruebas de velocidad en Fuentes estacionarias, Regulación de Estados Unidos de Norteamérica)
- Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part. 60 Appendix A Method 6c Determination of Sulfur Dioxide from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure). (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice A, Método 6c Determinación del Dióxido de Azufre de Fuentes Estacionarias, Procedimiento de análisis instrumental, Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).
- Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part. 60 Appendix B Performance Specification 2. Specifications and test procedures for SO₂ and NO_x continuous Emission Monitoring Systems in stationary sources. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice B, Especificaciones de desempeño 2.- Especificaciones y métodos de prueba de SO₂ y NO_x del Sistema de Monitoreo Continuo de Emisiones en Fuentes estacionarias, Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

- Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part. 60 Appendix B Performance Specification 6.- Specifications and test procedures for continuous emission rate Monitoring Systems in stationary sources. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice B, Especificaciones de Desempeño 6.- Especificaciones y Métodos de Prueba para la tasa de emisión continua del Sistema de Monitoreo en Fuentes estacionarias, Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).
- Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part. 60 Appendix F.- Quality Assurance Procedures. Procedure 1 Quality Assurance Requirements for Gas Continuous Emission Monitoring Systems used for Compliance Determination. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice F.- Procedimientos de calidad para los Sistemas de Monitoreo Continuo de Emisiones de Gas usadas para la Determinación del Cumplimiento, Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).