

00521
152



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS Y SIMULACION DE LA PLANTA RECUPERADORA
DE AZUFRE EN LA REFINERIA DE MINATITLAN CON EL
PROPOSITO DE AUMENTAR SU EFICIENCIA Y REDUCIR
SU IMPACTO AMBIENTAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

PRESENTA

ERIKA GISELA SANTAMARIA RODRIGUEZ



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente MARTIN GUILLERMO HERNÁNDEZ LUNA

Vocal MANUEL VAZQUEZ ISLAS

Secretario CELESTINO MONTIEL MALDONADO

1 er sup. PEDRO ROQUERO TEJEDA

2do. sup. MARTIN RIVERA TOLEDO

Sitio donde se desarrolló el tema:


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


Asesor del tema:

I.Q. Celestino Montiel Maldonado

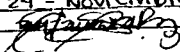
Sustentante:

Erika Gisela Santamaría Rodríguez





Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Erika Gisela
Santamaría Rodríguez
FECHA: 24 - Noviembre - 2003
FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres:

Lili y Roy

Dedicada especialmente a ellos con gran amor, por su apoyo incondicional, su confianza, y porque nunca encontraré una forma de agradecerles todo lo que han hecho por nosotros, sus hijos.

A mi hermano Victor

Porque aunque te encuentras lejos, siempre estamos unidos.

A mi hermana Rosita

A ti mi niña, porque estoy convencida de que siempre puedes hacer todo lo que te propongas.

A mi Abue

Te doy las gracias por ser parte de mi vida y por estar presente siempre, así como en este momento tan especial.

A ti Romeo

Por llegar a mi vida en el momento indicado, gracias por tu gran apoyo, paciencia y por todo lo que aún nos falta, pues este es solo el comienzo.

A la familia Villa Rodriguez

Por su invaluable apoyo a mis tíos Maru y Manuel, a mis primos Miguel, Edgar y en especial a mi pequeño Saltamontes.

A la familia Lemuz Gamboa

Por su apoyo e incondicional amistad con gran cariño a cada uno de sus integrantes.

A mis amigos

Siempre incondicionales, gracias por compartir con ustedes momentos como este. Gracias Caro, Lilia, Hugo, Mario Nestor, Carlos,

Al Prof. Celestino Montiel Maldonado

Por su ayuda y además permitirme aplicar y aprender lo que mas me gusta de mi carrera.

Al Prof. Martín Hernández Luna

Gracias por todo lo aprendido.

Al Prof. Manuel Vázquez Islas

Gracias por su apoyo.

A todos los profesores que moldearon y me enseñaron gran parte de lo que puedo ser como profesionalista

Contenido

	Página
Índice de Figuras y Tablas	vi
Nomenclatura	vii
Introducción	1
Capítulo I.	
Generalidades	
I.1 Localización de la refinería Gral. Lázaro Cárdenas	2
I.2 Situación actual de la refinería Gral. Lázaro Cárdenas en Minatitlán	3
I.2.1 Reconfiguración de la Refinería en Minatitlán	4
I.3 Planta Recuperadora de Azufre U-23000	5
I.3.1 Usos del azufre	6
I.3.2 Bases químicas del proceso	7
I.3.2.1 Comportamiento de las diferentes especies de S_x	7
I.3.2.2 Expresiones de velocidad de reacción	11
I.3.3 Importancia del proceso Claus para la obtención de Azufre	14
Capítulo II.	
Simulador ASPEN PLUS	
II.1 Simulación de Procesos	15
II.2 Simulador ASPEN PLUS versión 9.3	24
II.3 Recursos utilizados por ASPEN	26
III.3.1 In-Line FORTRAN	26
III.3.2 Design Specifications	26
Capítulo III.	
Generalidades	28
III.1 Configuración del proceso	32
III.2 Horno de reacción y Caldera de recuperación de calor	37
III.2.1 Equilibrio químico	39
III.3 Convertidores catalíticos	41
III.4 Equilibrios de fase	43
III.5.1 Condensadores	43
III.5.2 Convertidores	43
Capítulo IV.	
Simulación de la planta recuperadora de azufre en la refinería de Minatitlán	44
IV.1 Selección del equipo que representará el proceso	46
IV.1.1 Reactor de Gibbs	50
IV.1.2 Reactor PLUG FLOW (Flujo Tapon)	55
IV.2 Introducción de datos y especificaciones	58
IV.2.1 Elección del modelo termodinámico	58
IV.3 Uso de los recursos de ASPEN PLUS versión 9.3	59
Capítulo V.	
Resultados y Análisis	
V.1 Resultados obtenidos mediante el simulador ASPEN	60
V.2 Comparación de resultados con los datos de operación de la planta.	62
Capítulo VI.	
Conclusiones y recomendaciones	
VI.1 Conclusiones generales	67
VI.2 Recomendaciones	67
Referencias	
Anexo 1	I
Anexo 2	II

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS
INDICE DE FIGURAS

	Página
Capítulo I.	
1.1 Sistema Nacional de Refinación (Minatitlán)	2
1.2 Esquema de Reconfiguración en la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas	5
1.3 Equilibrio de fases del azufre	8
1.4 Temperatura vs. Longitud de la cadena de azufre	9
1.5 Esquema de transición entre los distintos polimorfos del Azufre	10
Capítulo II.	
2.1 División del diseño de procesos: síntesis, análisis y optimización	16
2.2 Representación de un modelo de Operación Unitaria por un simulador	18
2.3 Ciclos múltiples de iteración anidados en el Enfoque Modular Secuencial (EMS)	21
2.4 Concepto básico del Enfoque Modular Simultáneo (EMSM)	23
2.5 Comparación de los enfoques utilizados en la simulación de procesos	23
Capítulo III.	
3.1 Configuración de proceso (Split-Flow) para cargas pobres en H ₂ S	33
3.2 Configuración de proceso (Straight Through) para cargas ricas en H ₂ S	33
3.3 Configuración de proceso con Recirculación de Azufre para cargas menores al 10% en H ₂ S	34
3.4 Planta Recuperadora de Azufre con dos etapas catalíticas	37
Capítulo IV.	
4.1 Diagrama de Proceso en ASPEN PLUS ver. 9.3	48
4.2 Reactor de Gibbs utilizado en la simulación de la Planta Recuperadora de Azufre en Aspen ver. 9.3	50
4.3 Reactor de Flujo Tapón utilizado en la simulación de la Planta Recuperadora de Azufre en Aspen ver. 9.3	55
	INDICE DE TABLAS
Capítulo I.	
1.1 Productos elaborados en la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas en Minatitlán	4
1.2 Métodos de obtención de Azufre y porcentaje de utilización	6
Capítulo II.	
2.1 Especificaciones de diseño	27
2.2 Pasos a seguir para especificar una variable de manipulación	27
Capítulo III.	
3.1 Rango de concentración para los diferentes esquemas de proceso	33
Capítulo IV.	
4.1 Componentes presentes en esquema de simulación	47
4.2 Equipos presentes en esquema de simulación	47
4.3 Especificaciones de diseño en los condensadores	49
Capítulo V.	
5.1 Resultados y comparación de las corrientes a la salida del Horno y de emisión de gases de cola en la simulación	62
Anexo 1	ASPEN PLUS options sets
Anexo 2	Eficiencia mínima de control de emisiones o de recuperación de azufre
	I
	VII

F

NOMENCLATURA

MBPD	Miles de barriles por día
TPD	Toneladas por día
MMPCSD	Miles de millones de pies cúbicos Standard
DEA	Dietanol amina
A	Factor prexponencial
Ea	Energía de Activación
TGTU	Tail Gas Traetment Unit (Unidad de Tratamiento de Gas de Cola)
SRU	Sulphur Recovery Unit (Unidad Recuperadora de Azufre)
EMS	Enfoque modular secuencial
EMSM	Enfoque modular simultáneo
FEF	Front End Furnace (Horno de combustión y caldera)
RF	Reactor Furnace (Reactor de combustión)
WHB	Waste Heat Boiler (Caldera de recuperación de calor)
EPA	Enviromental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental)

INTRODUCCIÓN

Las emisiones de SO_2 provenientes de las Refinerías a la atmósfera, tienen graves repercusiones al ambiente. Estos problemas se ven reflejados en la necesidad de implementar correcciones y propuestas, a las normas ambientales con el fin de regular las emisiones de compuestos azufrados.

Este trabajo tiene como objetivo plantear una situación rigurosa de la simulación de la Reconfiguración de la Planta de Azufre en Minatitlán, basada en modelos de equilibrio químico entre las especies, por medio del Simulador ASPEN PLUS versión 9.3, con el fin de obtener una solución que sea comparable con los datos proporcionados, de tal forma que se puedan controlar las emisiones a la atmósfera de los contaminantes azufrados.

En los siguientes capítulos se podrá observar el conjunto de alternativas planteadas y soluciones para llevar a cabo la simulación. Desde la situación actual de la Refinería como la integración de las condiciones de operación, tomando en cuenta las opciones de solución y características del simulador que son descritas en el capítulo II, Asimismo conocer cuales son las consideraciones en los equipos para los cálculos al equilibrio, ya que son descritas en el capítulo III, para cada una de las etapas del proceso.

De esta manera los datos han sido manipulados en el simulador por medio de herramientas utilizadas por el mismo, dando como resultado; una gran similitud entre los datos reportados y los obtenidos por medio de ASPEN PLUS.

Por lo tanto podemos decir que ya contamos con una buena base para contrarrestar los inconvenientes del proceso y ahora solo nos resta aplicarlo a las condiciones de operación de las plantas que existen actualmente. Por todo lo anterior, los objetivos de este trabajo de tesis son:

1. Realizar la simulación de la Planta de recuperación de azufre U-23000 en Minatitlán.
 - 1.1 Proponer un conjunto de alternativas de simulación en ASPEN para aumentar la recuperación de azufre y disminuir el impacto ambiental en las emisiones de los compuestos azufrados a la atmósfera.
2. Obtener un diagnóstico de la recuperación de azufre
 - 2.1 Conversión máxima posible
 - 2.2 Realizar un análisis de sensibilidad en el proceso

CAPITULO I. GENERALIDADES

La Refinería Gral. Lázaro Cárdenas, pertenece al Sistema Nacional de Refinación de PEMEX, el municipio de Minatitlán como puede verse en la Figura 1.1.

Minatitlán se encuentra ubicado en la zona del Istmo del estado de Veracruz, en las coordenadas 17° 59' latitud norte y 94° 33' longitud oeste, a una altura de 20 metros sobre el nivel del mar. Limita al norte con Coahuila de Zaragoza y al sur con el Estado de Oaxaca. Su distancia aproximada con la capital del estado, por carretera es de 400 Km. Tiene una superficie de 4,123.91 Km²; cifra que representa un 5.66% total del estado.

En lo que se refiere a los recursos naturales presentes en Minatitlán; su riqueza está representada también; por minerales como el azufre, banco de arena y banco de grava.



Figura 1.1 Sistema Nacional de Refinación (Minatitlán)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.2 Situación actual de la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas en Minatitlán.

La Refinería Gral. Lázaro Cárdenas de Minatitlán, Veracruz, nació en 1906, siendo la primera gran refinería de Latinoamérica, actualmente desarrolla un completo proyecto de reconfiguración, que le permitir afrontar los retos del siglo XXI, como un centro de trabajo moderno y rentable.

La refinería hoy cuenta con 27 plantas industriales, dedicadas a la producción de energéticos, tiene una extensión de 800 hectáreas, donde se ubican las instalaciones necesarias.

Para lograr las metas de Seguridad y protección ambiental, y permanencia en el tiempo, la refinería ha implantado el Sistema Integral de Administración de Seguridad y Protección Ambiental (SIASPA). Este sistema busca enriquecer la cultura del trabajador petrolero, de tal forma que en sus rutinas queden incorporados en forma prioritaria los aspectos de Seguridad y Protección Ambiental.

Además, la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas, aplica las políticas establecidas por la Dirección General de PEMEX Refinación, en el programa de conciencia ecológica, practicando una conducta sustentada en una filosofía de protección al medio ambiente, que implica un cambio integral en el manejo de los procesos industriales, para evitar interferir con el equilibrio natural. El programa incluye la reorganización de los procesos, mediante una moderna tecnología y modificaciones operativas, que eviten la eliminación de desechos en aguas, suelos y atmósfera.

La reconfiguración que se esta llevando a cabo en la Refinería, permitirá un aprovechamiento más adecuado de los recursos naturales, ya que con las nuevas plantas será posible obtener, a partir de residuales, productos de mayor valor agregado y que producen menos emisiones al ser utilizados.

La Refinería, elabora un total de 10 productos diferentes: 8 de ellos energéticos que son utilizados como combustible y petroquímicos básicos que son materias primas para la elaboración de numerosos materiales sintéticos Tabla 1.1. Esta diversidad de productos es consecuencia de que las instalaciones de la Refinería, fueron la cuna de las Plantas petroquímicas de PEMEX, cuando la empresa no se encontraba dividida en subsidiarias. Pemex Petroquímica es una Subsidiaria de Petróleos Mexicanos que a través de sus ocho Centros Petroquímicos elabora, distribuye y comercializa una amplia gama de productos petroquímicos secundarios.

PRODUCTOS ENERGÉTICOS		
PRODUCTOS	CANTIDAD	USO
Gasolina PEMEX Magna	60,000 barriles	Combustible para automóviles
PEMEX Diesel	28,000 barriles	Combustible para transportes
Diesel Desulfurado	20,000 barriles	Combustible para transportes
Turbosina	6,000 barriles	Combustible para aviones
Combustóleo	72,000 barriles	Combustible para procesos industriales
Gas LPG	30,000 barriles	Combustible para usos doméstico e industrial
Isobutano	2,000 barriles	Materia prima para elaborar gasolinas
Gas nafta	1,000 barriles	Solvente
PRODUCTOS PETROQUÍMICOS		
PRODUCTOS	PRODUCCIÓN DIARIA	USO
Ciclohexano	2,500 barriles	Materia prima para elaborar fibras
 Azufre	65 toneladas	Materia prima para productos químicos

Tabla 1.1 Productos elaborados en la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas en Minatitlán

1.2.1 Reconfiguración de la Refinería en Minatitlán

El 17 de mayo del año en curso fue presentado el proyecto de Reconfiguración de la Refinería Lázaro Cárdenas en Minatitlán, entre los objetivos principales de este proyecto se encuentran seis paquetes que conforman parte del Programa de Reconfiguración del Sistema Nacional de Refinación siendo éstos:

- Paquete I.- Tiene como alcance la construcción del nuevo camino de acceso y las terracerías necesarias para conformar las plataformas sobre las cuales se construirán las nuevas plantas.
- Paquete II.- Trata de un contrato mixto y comprende obras de integración y servicios auxiliares incluyendo: 1 Planta de tratamiento de aguas amargas, 1 Planta de tratamiento de aguas residuales, 2 calderas y un turbogenerador.
- Paquete III.- Comprende una Planta combinada de 150MBPD, 1 planta hidrosulfuradora de diesel de 37 MBPD y una Planta FCC y fraccionadora de gases de 42 MBPD.
- Paquete IV.- Consiste en 1 Planta generadora de hidrógeno de 48 MMPCSD; 1 Planta hidrosulfuradora de gasóleos de 50MDBPD y 1 Planta recuperadora de Azufre de 600TPD.

- Paquete V.- 1 Planta coquizadora de 50 MBPD, 1 Planta regeneradora de DEA de 50 MBPD y 1 Planta hidrodesulfuradora de Naftas de 7 MBPD.
- Paquete VI.- Incluye 2 Plantas de alquilación de 11.7 MBPD.

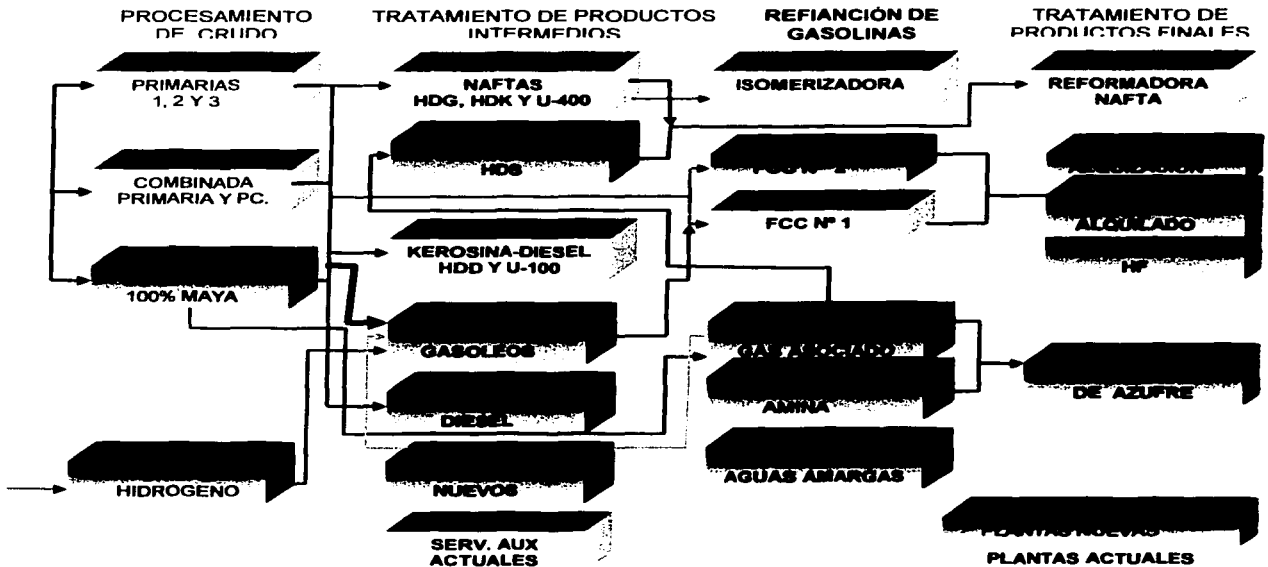


Figura 1.2 Esquema de Reconfiguración en la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas

1.3 Planta Recuperadora de Azufre U-23000

La Planta recuperadora de Azufre en Minatitlán, anteriormente contaba con una planta de recuperación de azufre con la capacidad de obtener 420 Ton/día. La planta obtenía un porcentaje de recuperación de 88%, y se requería que las emisiones de SO₂ a la atmósfera disminuyeran a fin de cumplir con las Normas Oficiales Mexicanas en lo que se refiere a impacto ambiental.

TESIS CON
FALLA LE ORIGEN

Actualmente y como ya se observó en el punto anterior se encuentra ante una reconfiguración total que prevé una recuperación de azufre de 600 Ton/día, siendo el Azufre parte importante en el desarrollo económico del país. Aunque el proceso Claus (empleado en la refinera de Minatitlán), es el método más utilizado para la obtención de azufre a nivel mundial, no es el único método que existe para su recuperación, como se puede observar en la Tabla 1.2.

Métodos de obtención de Azufre	Porcentaje
Extracción directa a partir de depósitos naturales en superficie	4
Recuperación a partir del H ₂ S presente en el gas natural y petróleo	48
Proceso Frasch. Extracción minera	19
A partir de piritas (FeS ₂) y otros minerales metal-azufre	17
Recuperación a partir de otros gases	12

Tabla 1.2 Métodos de obtención de Azufre y porcentaje de utilización

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y su Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera, prevén que la calidad del aire debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y las regiones del país y que las emisiones de contaminantes a la atmósfera deberán sujetarse a las normas oficiales mexicanas en las que se determinen los niveles máximos permisibles de emisión, por contaminante o por fuente de contaminación, con el fin de asegurar una calidad del aire satisfactoria para el bienestar de la población y para conservar el equilibrio ecológico.

En el proceso de recuperación de químicos de plantas en las que se generan emisiones de bióxido de azufre y de material particulado, que deterioran la calidad del aire, por lo que es necesario su control a través del establecimiento de medidas preventivas, que aseguren la preservación del equilibrio ecológico y la protección del ambiente.

1.3.1 Usos del Azufre

Las formas en la que comúnmente se encuentra el azufre son en polvo o bien en forma de cilindros gruesos (conocido como "azufre en cañón"); que se obtienen por la solidificación del mismo, fundido en moldes de madera. Por condensación del vapor sobre cámaras que presentan una gran área se forma un polvo muy fino llamado *flor de azufre*. También se presenta en forma de barras finas llamadas *pajuelas*, provistas de mecha de algodón para facilitar su combustión con producción de SO₂, para la fumigación de

recipientes destinados a la fabricación y conservación de vinos y cervezas. Esta operación, denominada azufrado, tiene como fin la eliminación de microorganismos e insectos.

El 90% del S elemental se destina a la fabricación de SO_2 que a su vez se destina mayoritariamente a la síntesis de ácido sulfúrico, materia prima en la elaboración de fertilizantes: $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ fertilizantes

El resto (10%) del S elemental se destina a la:

- Síntesis de CS_2
- Vulcanización del caucho
- Obtención de fungicidas, insecticidas, pólvora y productos farmacéuticos

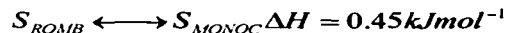
En las plantas recuperadoras de azufre, que actualmente operan en el país se utiliza el proceso Claus, el cual se ha comprobado durante tiempo que ofrece la mejor alternativa para llevar a cabo dicha tarea.

1.3.2 Bases Químicas del Proceso

1.3.2.1 Comportamiento de las diferentes especies del Azufre

Para realizar la simulación es necesario comprender el comportamiento de las diferentes especies, en el caso del azufre es necesario conocer sus propiedades para proporcionar al proceso las condiciones a las cuales deberán operar los condensadores y los convertidores.

Para el azufre se conocen un número considerable de alótropos. También presenta dos polimorfos: el azufre rómbico (a-S8) y el monoclinico (b-S8). La diferencia estructural entre azufre rómbico y monoclinico es realmente pequeña como queda de manifiesto en la muy baja entalpía de la reacción de transformación:



La unidad molecular en ambos polimorfos es el anillo de ocho miembros S_8 que tiene una conformación en bote y que puede describirse como dos cuadrados girados 45° uno del otro. La transformación romb \rightarrow monoc consiste, por tanto en un cambio de estructura cristalina, sin cambio en la constitución molecular. Esta pequeña transformación justifica una entalpía de transformación tan baja.

En la Figura 1.3 se muestra el equilibrio de fases de azufre, la curva a representa la presión de vapor para el S rómbico, mientras que la curva b es la correspondiente al S monoclinico. Ambas se cortan en un punto (P_1 , 95.6°C). A esa temperatura ambas fases sólidas están en equilibrio; por debajo de esta temperatura, la fase estable es la fase rómbica y por encima la monoclinica.

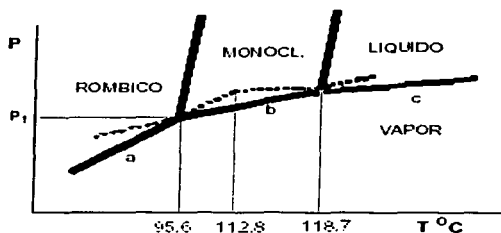


Figura1.3 Equilibrio de fases del azufre

El punto donde se cortan la curva de presión de vapor del rómbico y del líquido, es el punto de fusión del S rómbico, 112.8°C . Por solidificación del azufre fundido, se forman agujas brillantes de azufre monoclinico, que a temperatura ambiente pierden lentamente el brillo, debido a su transformación en azufre rómbico, microcristalino. Por evaporación a temperatura ambiente de disoluciones de azufre monoclinico, se forman cristales rómbicos, que constituyen la fase estable a esa temperatura. El azufre empieza a fundir a unos 119°C . A pesar de esta temperatura de fusión tan baja, le cuesta bastante tiempo terminar de hacerlo debido a que el azufre es un pésimo conductor del calor. El azufre fundido es un líquido de color ámbar (paja) poco viscoso (su baja viscosidad se justifica en la movilidad de los anillos de S). Conforme aumenta la temperatura estos anillos comienzan a romperse para formar cadenas con dos radicales S_2 , que a su vez pueden

combinarse para dar cadenas de mayor tamaño. El aumento progresivo del tamaño de las cadenas confiere al azufre líquido una mayor viscosidad. Por encima de 190°C la viscosidad es máxima (el recipiente donde hemos fundido el S puede ser girado y el líquido no se mueve). Se estima que estas cadenas de tamaño máximo contienen 105 átomos de S. A partir de esa temperatura la viscosidad vuelve a disminuir progresivamente. Si llegamos a los 444°C (temperatura de ebullición) el azufre se vuelve negro. El líquido presenta de nuevo una escasa viscosidad. Las cadenas se han dividido en otras mucho más cortas, (S₈, S₆, S₄, S₂) e incluso átomos libres, que pueden moverse con mayor facilidad. Por encima de 700°C predominan las especies S₂ y S₃, como se puede observar en la Figura 1.4.

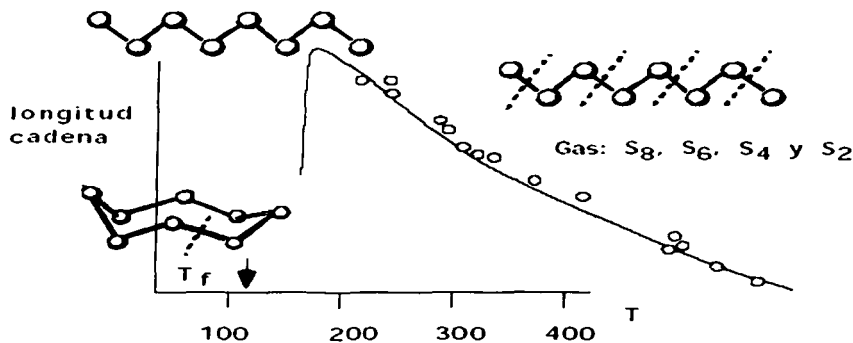


Figura 1.4 Temperatura vs. Longitud de la cadena de azufre

Finalmente, si provocamos un enfriamiento súbito sumergiéndolo en agua obtenemos un plástico de color marrón rojizo. El enfriamiento rápido provoca la formación de cadenas muy largas helicoidales. Si dejamos el tiempo suficiente, el plástico vuelve gradualmente al estado inicial.

En conclusión se puede resumir la transición entre los diferentes polimorfos de S en el esquema presentado en la Figura 1.5:

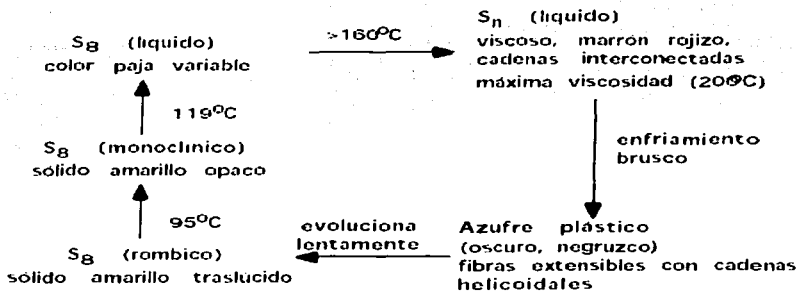
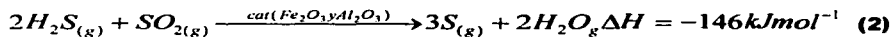
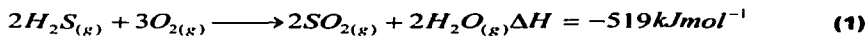


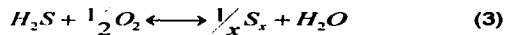
Figura1.5 Esquema de transición entre los distintos polimorfos del Azufre

Reacciones elementales en el Proceso Claus:

El proceso Claus modificado para la recuperación de azufre proveniente del ácido sulfhídrico puede ser descrito por medio de las ecuaciones (1) y (2) mostradas a continuación



Siendo (3) la reacción general:



Donde, S_x representa el alótropo del azufre ($x = 1, 2, \dots, 8$) y que es un factor que depende de la temperatura.

La conversión de azufre es lograda en dos pasos para el proceso modificado. El primer paso es un paso térmico en donde 1/3 parte del H_2S es parcialmente oxidado para producir SO_2 a altas temperaturas. En el segundo paso, al H_2S remanente, se le hace reaccionar sobre un catalizador con el SO_2 que fue producido en el paso térmico, pero esta vez, a bajas temperaturas.

1.3.2.2 Expresiones de rapidez de reacción

En la referencia [15] los parámetros de rapidez de reacción fueron estimados de datos experimentales mediante el uso de un programa de cómputo el cual utiliza el método de Powell. En el programa se optimizaron los parámetros mediante la minimización de los mínimos cuadrados entre las conversiones relativas experimentales y las calculadas. Para la reacción reversible, los cálculos de equilibrio fueron mejorados mediante el uso de un programa de cálculo que minimizara la energía libre de Gibbs para determinar la máxima conversión posible. Los parámetros de la rapidez de reacción para cada reacción estudiada son las siguientes.

"Cracking" de H₂S/Re-asociación

Las conversiones de H₂S no son significativas a temperaturas menores de 950°C y fueron en cantidades menores de 6%. A temperaturas mayores de 1000°C el intervalo de conversión oscila entre 1-68%, dependiendo del tiempo de residencia. Esto demuestra que para que el cracking del H₂S sea una fuente significativa de H₂ o S₂ en el FEF (horno y caldera de recuperación de calor), las temperaturas deben de ser mayores a 1000°C y los tiempos de residencia más largos.

La expresión de rapidez global generada para la reacción reversible cracking del H₂S/Re-asociación es como sigue:

$$r = A_f \exp^{-\frac{E_{af}}{RT}} P_{H_2S} P_{S_2}^{0.5} - A_r \exp^{-\frac{E_{ar}}{RT}} P_{H_2} P_{S_2}$$

en donde A_f es 5263 (± 260) mol cm⁻³ s⁻¹ atm^{-1.5}, E_{af} es 45.0 (± 0.3) kcal mol⁻¹, A_r es 13.6 (± 1) mol cm⁻³ s atm^{-2.0}, y E_{ar} es 23.4 (± 0.2) kcal mol⁻¹. Las predicciones basadas en este modelo se asemejan con los datos experimentales con un error aproximado del 17%. Este es un buen acercamiento del modelo entre la predicción generada con los datos de Dowling et al. (1990), con un error aproximado del 15%.

Reacción de Claus.

Segunda parte de la reacción de Claus.

La segunda parte de la reacción de Claus, la reacción de H₂S y SO₂, fue estudiada anteriormente a la oxidación de H₂S como SO₂ que es un producto de oxidación. El intervalo de conversión del H₂S oscila entre 1-80% mientras que la conversión del SO₂ se encuentra en el intervalo de 5-45%. De estos experimentos se puede concluir que a temperaturas y tiempos de residencia bajas en FEF (Front End Furnace) y si existe la cantidad suficiente de H₂S y SO₂, la segunda parte de la reacción es favorecida hacia el cracking del H₂S.

La expresión de rapidez de reacción para la segunda parte de la reacción de Claus es como sigue:

$$r = A_f \exp^{-\frac{E_{af}}{RT}} P_{H_2S} P_{SO_2}^{0.5} - A_r \exp^{-\frac{E_{ar}}{RT}} P_{H_2O} P_{S_2}^{0.75}$$

en donde A_f es 15762 (± 1200) mol cm⁻³ s⁻¹ atm^{-1.5}, E_{af} es 49.9 (± 0.3) kcal mol⁻¹, A_r es 506 (± 50) mol cm⁻³ s⁻¹ atm^{-1.75}, y E_{ar} es 44.9 (± 0.5) kcal mol⁻¹. Las predicciones basadas en este modelo en donde las conversiones experimentales tanto del H₂S como del SO₂ presentan valores de errores del 12% y 18% respectivamente. Estos resultados difieren con los que se obtuvieron mediante el uso del modelo de Tesner et al. (1990), en el que se predice obtener mayores conversiones. La diferencia entre los resultados obtenidos y los predichos por Tesner se debe a que la formulación del modelo de Tesner no contempla la competencia entre reacciones.

Oxidación del H₂S

El intervalo de tiempo de residencia y de temperatura en el que el H₂S es completamente oxidado son (0.05-1.5s) y (850-1150°C) respectivamente. Las condiciones experimentales fueron adaptadas para favorecer la oxidación de H₂S a SO₂ en lugar de S₂, sin embargo, se obtuvo una pequeña conversión a S₂. Se presentó a lo largo del intervalo experimental una conversión de H₂S a SO₂ del 90% que fue relativamente constante.

Basado en dichas experimentaciones se obtuvo la siguiente expresión de rapidez:

$$r = A \exp^{-\frac{E_a}{RT}} P_{H_2S} P_{O_2}^{1.5}$$

en donde A es $13.6 (\pm 1) \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1.5}$ y E_a es $11.0 (\pm 0.1) \text{ kcal mol}^{-1}$. Sin embargo, esta expresión se encuentra limitada por una relación experimental de $\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2$ en un intervalo de 1.9-2.1, en relaciones menores (en donde el O_2 se encuentra en exceso) no toma en cuenta la oxidación de H_2S a SO_2 el cual puede llegar a ser significativo, por lo tanto esta expresión se encuentra limitada en esta aplicación.

Oxidación de amoniaco

La oxidación del amoniaco es mucho más importante que la pirolisis. En los laboratorios, se ha alcanzado una conversión del amoniaco entre 1-50% para temperaturas entre 850-950°C y tiempos de residencia entre 50-700ms. El incremento de la conversión es más significativo a temperaturas entre 1050-1200°C en donde la conversión varía en un intervalo de 25-90% en los mismos tiempos de residencia. Como en el caso de la oxidación del H_2S , es un posible competidor en las reacciones, particularmente en la reacción resultante en la formación de NO. En los estudios que se han realizado se han encontrado un pronunciado cambio en la de pendiente de la temperatura para la rapidez de oxidación del NH_3 a temperaturas superiores a 1050°C. Se han dividido en dos partes los resultados, para altas y bajas temperaturas y se han obtenido dos series de parámetros cinéticos- De los resultados experimentales se obtuvo la siguiente expresión de rapidez:

$$r = A \exp^{-\frac{E_a}{RT}} P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2}^{0.75}$$

en donde A y E_a para las datos a temperaturas bajas(850-950°C) fueron $0.5 (\pm 0.01) \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1.75}$ y $18.1 (\pm 0.1) \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivamente, y $1500 (\pm 110) \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1.75}$ y $35.1 (\pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ para los datos a temperaturas altas. Las predicciones mediante el modelo y los resultados experimentales mostraron buen acercamiento. Sólo falta determinar que tanto afecta la formación de NO.

En general, todas las expresiones de rapidez de reacción han sido verificadas a altas concentraciones de las especies reaccionantes. Teóricamente solo dependen de la temperatura, sin embargo es necesario determinar la importancia de la concentración para poder obtener buenos modelos que expresen la cinética de rapidez de reacción.

Las expresiones anteriores de rapidez se refieren únicamente a las 5 reacciones clave del proceso Claus modificado con temperaturas en el intervalo de 900-1200°C y tiempos de residencia de 0.5-1.5ms [16].

1.3.3 Importancia del proceso Claus Modificado para obtención de Azufre

Existen numerosos estudios sobre la simulación del proceso Claus incluyendo el proceso Claus Modificado, que consiste en aprovechar el equilibrio termodinámico, pues actualmente se han simulado las plantas de manera estequiométrica, lo cual implica grandes limitaciones cinéticas en las reacciones, principalmente para los compuestos CO, H₂, COS y CS₂. El proceso de Claus modificado, es el método más utilizado para la recuperación de azufre proveniente del ácido sulfhídrico contenido en el gas natural y productos de refinación. Una parte muy importante del proceso Claus se lleva a cabo en el primer reactor de combustión; que es aquí donde se lleva a cabo la primera recuperación como azufre elemental. En dicho reactor es donde debe mantenerse una temperatura de flama para que se puedan llevar a cabo las reacciones en donde los hidrocarburos contenidos en la corriente (contaminantes); son destruidos y las reacciones que ocurren con el contenido de ácido del gas amargo dan lugar a la segunda etapa de la reacción de Claus. Uno de los puntos importantes dentro del proceso son las reacciones que se presentan entre el H₂S y SO₂. Esta segunda parte del proceso ha sido estudiada bajo condiciones catalíticas más no térmicas. Lo que se pretende con este trabajo es saber, si mediante las modificaciones propuestas del proceso se logra una alta recuperación.

Para conseguir esto se requiere de un mejor entendimiento acerca de la cinética y química del proceso. Lo inadecuado de los modelos existentes se basa en la forma que utilizan los diferentes simuladores para predecir la producción de las especies CO, H₂, COS y CS₂, hasta el momento identificadas.

CAPITULO II. SIMULADOR ASPEN PLUS

II.1 Simulación de Procesos



Introducción al diseño de Procesos

La transformación de la materia prima en productos es gracias a la comprensión de las operaciones unitarias y de los fenómenos fundamentales que los rigen. Los procesos químicos al estar compuestos por varias operaciones unitarias, requieren de una forma detallada de combinaciones y secuencias que sean factibles tanto técnica como económicamente, por lo que es necesario hacer el diseño del proceso.

El diseño de procesos se puede dividir en tres subsistemas; síntesis, análisis y optimización, Figura 2.1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

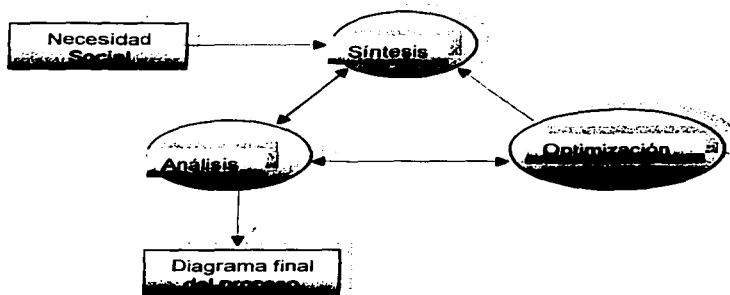


Figura 2.1 División del diseño de procesos: síntesis, análisis y optimización.

Síntesis

Cuando a partir de una situación existente; como puede ser una necesidad social o una oportunidad económica, se conciben una serie de ideas que involucran materias primas y una secuencia de operaciones logren la transformación de los productos deseados.

En esta etapa se deciden las unidades de proceso requeridas y su interconexión, es decir, se proponen tanto la estructura, como los balances de materia y energía, necesarios para obtener los productos deseados.

Análisis

Una vez elegida la estructura del proceso, se establecen las bases de diseño y la estrategia de diseño, la cual incluye la estimación inicial de los valores para las variables de diseño no fijadas. También se pueden elegir los métodos de cálculo y criterios de convergencia adecuados para desarrollar el balance de materia y energía.

El análisis del proceso consiste en descomponer el sistema propuesto en la etapa de síntesis en varios subsistemas, definiendo las relaciones entre cada uno de ellos. Es importante saber descomponer el sistema ya que, al estar formado de muchos elementos, se puede llegar a generar un número grande de subsistemas, lo cual hace casi imposible su manejo. Con los resultados de estos cálculos es posible hacer un estudio económico preliminar.

Optimización

A partir de la información obtenida en la etapa de síntesis y análisis, se establece una estrategia de optimización aplicada a una función objetivo.

La optimización se puede llevar a cabo tanto a la estructura del proceso como en los parámetros de éste. Cuando se evalúan los datos de la etapa de análisis, usualmente se descubre que ciertos niveles en las condiciones de operación pueden influir profundamente en alguna variable, por lo tanto, se conserva la estructura propuesta en la etapa de síntesis y únicamente se varían los parámetros de diseño y de operación.

En algunas ocasiones se puede decidir alterar el número y tipo de equipos, así como su interconexión, a fin de mejorar el proceso propuesto o porque el anterior arreglo resulta muy costoso.

Este trabajo de tesis se enfoca principalmente en la parte de síntesis y análisis, no incluyendo la parte de optimización, ya que los objetivos del presente se encuentran solo dentro de las dos primeras divisiones del diseño de procesos.

Simulación de Procesos

La simulación de procesos es la representación matemática de un proceso mediante modelos adecuados, bajo ciertas restricciones definidas anteriormente. Ésta puede ser dinámica o en estado estacionario. La primera se refiere a la consideración de situaciones de arranque o de paro y fluctuaciones en las corrientes de alimentación y proceso.

La simulación en estado estacionario se enfoca al estudio del comportamiento de un proceso contemplando situaciones dentro de los límites considerados como normales en su diseño y operación. Su tarea principal es el cálculo detallado del balance de masa y de energía del proceso, en base al cual se realizará el dimensionamiento de equipo y la evaluación económica.

Un sistema de simulación es un programa de computadora que, utilizando información sobre un proceso químico representado en un diagrama de flujo, es capaz de realizar análisis útiles en su operación y diseño. La ventaja de utilizar sistemas de simulación en el diseño de procesos es el considerable ahorro de tiempo y recursos de ingeniería, es decir se pueden considerar mayores alternativas de diseño y el proceso creado puede ser más eficiente.

Un sistema de simulación aborda la solución de dos tipos de problemas: 1) Problemas de simulación; se enfoca al estudio del comportamiento de un proceso ya conocido. 2) Problema de simulación controlada o de diseño; algunos de los parámetros de equipo deberán ser ajustados con el propósito de satisfacer las condiciones de diseño; por tanto,

el número de variables a ser ajustadas será igual al número de especificaciones de diseño impuestas.

Para que el sistema de simulación proporcione esta importante función es necesario que disponga de los siguientes elementos: modelos, algoritmos, soporte computacional (software y hardware) y una interfase con el usuario.

Los modelos de un proceso químico usados por un sistema de simulación son relaciones matemáticas derivadas de las leyes de conservación, correlaciones de propiedades, relaciones de conexión y restricciones de diseño y control. Los modelos toman la forma de ecuaciones diferenciales y algebraicas, que describen los fenómenos que ocurren en el proceso.

El más importante requerimiento del modelo es que sea apropiado a su uso en términos de rigurosidad, descripción, nivel de detalle, precisión, validez y generalidad, es decir, lo realmente importante en un modelo es su capacidad descriptiva de la realidad.

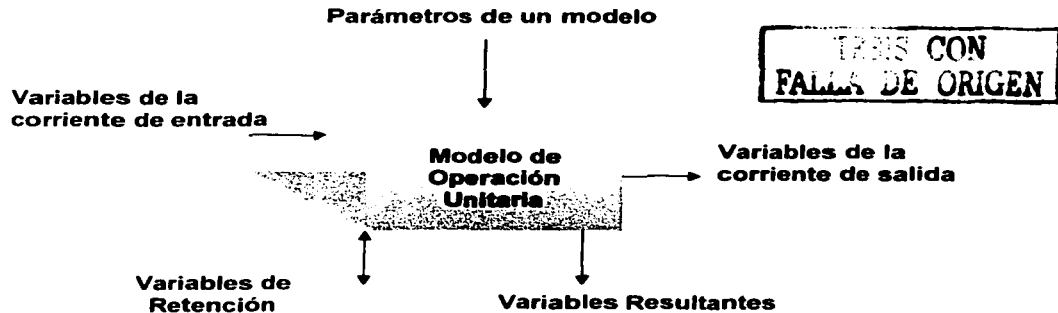


Figura 2.2 Representación de un modelo de Operación Unitaria por un simulador

Las variables de la corriente de entrada y los parámetros del modelo, son aquella información que es necesaria para el funcionamiento del modelo y queda determinada por el número de grados de libertad de la operación unitaria. Las variables de la corriente de salida son aquellas características y propiedades de las corrientes, que nos proporciona el

modelo a partir de la solución de las ecuaciones diferenciales y algebraicas, como son: presión, composición, flujo, entalpía, fracción de vapor, etc..

Las variables resultantes son también generadas de la solución de ecuaciones, pero éstas se refieren a características de la operación unitaria como son: potencia de una bomba, carga térmica de un intercambiador, etc; por último las variables internas o de retención son aquellas que utiliza el modelo para calcular las resultantes y las de salida.

Los algoritmos operan sobre los modelos para producir los resultados deseados. Estos incluyen la solución de ecuaciones algebraicas, ecuaciones diferenciales y programación no lineal y deben ser eficientes y tan generales como sea posible.

El soporte computacional incluye todos los recursos necesarios para implementar los algoritmos en una computadora. Se incluyen dentro de ésta categoría: programas, lenguajes de programación, estructuras de datos, interfases con el sistema de archivos y arquitectura del sistema.

La interfase con el usuario incluye el protocolo de acceso al sistema, el lenguaje de entrada para el usuario, la documentación para el uso del sistema y los protocolos para la interacción con otros programas.

ENFOQUE DE LOS SISTEMAS DE SIMULACION

El problema matemático más importante en la simulación de procesos es la solución de grandes sistemas de ecuaciones. Prácticamente, cualquiera que sea la orientación adoptada, el número y tipo de ecuaciones que describen el proceso son iguales; la diferencia estriba en la mejor forma de manejar y resolver estos sistemas.

Es así como las diferentes formas de explotar los recursos para la solución de ecuaciones, conduce a diferentes orientaciones en la simulación.

- 1) ENFOQUE BASADO EN LAS ECUACIONES
- 2) ENFOQUE MODULAR. SECUENCIAL Y SIMULTÁNEO

1) ENFOQUE BASADO EN LAS ECUACIONES

El enfoque basado en las ecuaciones de un proceso químico es modelado mediante la reunión de todas las ecuaciones que lo describen como son: operaciones unitarias, corrientes de conexión y especificaciones de diseño; y son resueltas simultáneamente como un gran sistema de ecuaciones no lineales. Los simuladores con enfoque hacia las ecuaciones requieren procedimientos que generen y representen las ecuaciones que describen el proceso completo.

El enfoque orientado hacia las ecuaciones es bastante flexible ya que toda la información es manejada a nivel de proceso en forma de ecuaciones y variables, por lo que no existen problemas de flujo de información.

A pesar de que los métodos enfocados a las ecuaciones se visualizan con una rápida convergencia y una formulación mas natural del problema de diseño, aún no han sido aplicados de forma eficiente en los simuladores comerciales por presentar varias desventajas: 1) Este enfoque es muy rígido en cuanto a la elección del sistema de ecuaciones que se deben resolver, siendo muy frecuente la aparición de inconsistencias termodinámicas, lo cual impide la solución del sistema, o bien, conduce a soluciones inexistentes. 2) Para su operación requiere de estimados iniciales razonables, los cuales son prácticamente imposibles de obtener sin realizar un recorrido secuencial a través del proceso.

2) ENFOQUE MODULAR

En enfoque modular de un proceso químico es representado por la unión de un conjunto de módulos, cada uno describiendo un cierto tipo de operación unitaria. Los cálculos involucrados en la solución de los sistemas de ecuaciones no lineales que describen el proceso pueden ser comprendidos tanto a nivel de diagrama de flujo, como a nivel de cada módulo. En los cálculos a nivel módulo, las ecuaciones son resueltas con el objeto de determinar los valores iniciales de las corrientes de salida, a partir de los valores conocidos de las variables de las corrientes de entrada y los parámetros de cada equipo. Por otro lado, a nivel de diagrama de flujo, se resuelven ecuaciones que describen la conexión entre cada módulo y las especificaciones de diseño.

En este enfoque los valores de las variables de las corrientes de salida de un modulo; sirven como valores de entrada al siguiente.

Existen dos tendencias dentro del enfoque modular: el enfoque modular simultáneo (EMSM) y el enfoque modular secuencial (EMS).

ENFOQUE MODULAR SECUENCIAL (EMS)

En este enfoque se resuelven los módulos unitarios siguiendo la secuencia de flujo del proceso, por lo que el esquema de cálculo está fijado por la topología del proceso.

La solución de los diferentes módulos se lleva a cabo considerándolos como un problema de simulación, sin embargo; cuando se llega a una corriente de recirculación sus variables son supuestas y se inicia un ciclo iterativo en el que emplean diferentes tipos de algoritmos para su convergencia.

Los valores de salida de un módulo se transfieren como valores de entrada al siguiente, siguiendo el diagrama del proceso. Los datos de la corriente de entrada y los parámetros del equipo se transfieren directamente al módulo que los requiera.

Las especificaciones de diseño no pueden ser introducidas directamente, por lo que este tipo de problemas deben ser resueltos mediante una simulación iterativa, en la cual el proceso es simulado en forma repetitiva hasta que las especificaciones de diseño se cumplen.

A pesar de la eficiencia de los cálculos de un módulo unitario, el esquema de cálculo a nivel de proceso, puede ser ineficiente debido a la presencia de múltiples recirculaciones.

Figura 2.3.

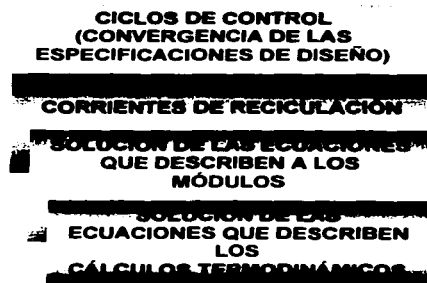


Figura 2.3 Ciclos múltiples de iteración anidados en el Enfoque Modular Secuencial

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

La forma en que un simulador secuencial maneja este tipo de problemas es suponiendo valores iniciales para las corrientes de recirculación, que se convierten en corrientes de corte, e iterando sobre estos valores hasta obtener la convergencia entre los valores supuestos y los valores calculados, dentro de cierta tolerancia. Cada iteración implica la ejecución secuencial de todos los módulos unitarios comenzando por el que tiene como entrada la corriente de corte y terminando en este mismo.

Los valores de la corriente de corte son mejorados al terminar cada iteración mediante el uso de métodos de convergencia que resuelven ecuaciones de la forma:

$$Y(K) = F(K + 1) - F(K) = \textit{tolerancia}$$

En donde $F(K)$ es el valor supuesto de la corriente de corte, $F(K+1)$ es el valor calculado de la corriente después de haber realizado una iteración completa y $Y(K)$ la diferencia entre ambas que debe alcanzar un valor igual a la tolerancia para dicha corriente.

De esta forma los valores de $F(K+1)$ son corregidos por el método de convergencia igualando la tolerancia a cero.

Cuando existen múltiples corrientes de corte, todas ellas deben de hacerse converger en un mismo bloque o por separado. El problema se complica por el hecho de que las especificaciones de diseño son tratadas como ciclos de recirculación adicionales.

Al emplear el enfoque modular secuencial, la optimización se implementa agregando otro ciclo iterativo externo, lo que acrecienta el problema de convergencia.

A pesar de las anteriores desventajas, los simuladores modulares secuenciales son actualmente los más utilizados para aplicaciones comerciales y puesto que existen demasiados recursos invertidos en su desarrollo no se prevé abandonar su uso por lo menos a corto plazo.

ENFOQUE MODULAR SIMULTÁNEO (EFSM)

Bajo este enfoque las ecuaciones de las corrientes de conexión y las especificaciones de diseño se hacen converger simultáneamente y se utilizan dos tipos de modelos: simples y rigurosos como se puede observar en la Figura 2.4.

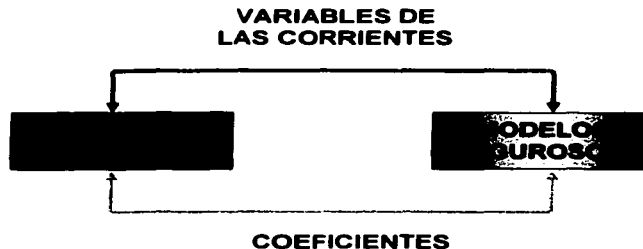


Figura 2.4 Concepto básico del Enfoque Modular Simultáneo (EMSM)

Los modelos rigurosos son usados para determinar los parámetros que posteriormente serán utilizados por los modelos simples. Estos últimos modelos son aproximados que requieren una menor cantidad de recursos computacionales para su solución. Una vez resuelto el modelo simple se obtienen valores aproximados de todas las variables de las corrientes, con los que se verifica la convergencia; de no obtenerse se pueden cambiar los parámetros de los modelos aproximados o llamar nuevamente a los modelos rigurosos para obtener valores más precisos.

La Figura 2.5 representa la comparación entre los diferentes tipos de enfoques.

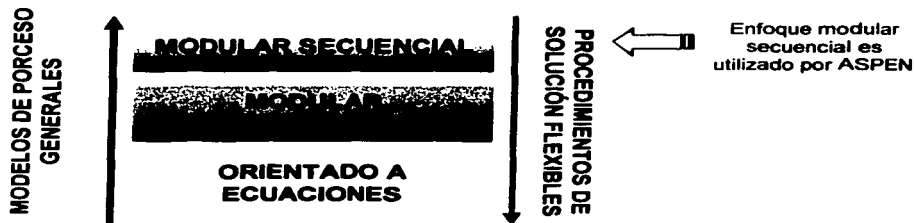


Figura 2.5 Comparación de los enfoques utilizados en la simulación de procesos

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

II.2 Simulador ASPEN PLUS versión 9.3

A principios de la década de los sesenta la compañía Monsanto, reuniendo algunos modelos de operaciones unitarias, crea el primer sistema de simulación de procesos capaz de llevar a cabo rutinas de simulación y cálculo de propiedades. Es así como en 1966 surge FLOWTRAN "Flowsheet Translator" (traductor de diagramas de proceso), el cual se ofrece como servicio al público tres años más tarde.

En 1976 FLOWTRAN es seleccionado por el Instituto Tecnológico de Massachussets y licenciado a este para servir de base en el desarrollo de ASPEN "Advanced System for Process Engineering". Su desarrollo fue financiado por el departamento de energía de Estados Unidos para su utilización en la industria de los combustibles fósiles y carbón.

El concepto de ASPEN se creó para dar servicio a una gran variedad de industrias y permitir la utilización de sólidos como el carbón natural. A partir de 1983, se han creado nuevas versiones de ASPEN PLUS.

ASPEN PLUS, utiliza algoritmos de simulación modular secuencial, en donde a partir de las corrientes de alimentación y los parámetros suministrados se van calculando secuencialmente las diferentes operaciones unitarias que conforman el proceso. Asimismo cuenta con rutinas para detectar los ciclos de recirculación, seleccionar corrientes de corte, generar bloques de convergencia y definir la secuencia de cálculo. Las secuencias de convergencia para las especificaciones de diseño son generadas automáticamente, utilizándose el método de la secante para una sola especificación o el de Broyden para dos o más especificaciones simultáneas. Sin embargo; también es posible que el usuario introduzca el método de convergencia.

En lo que se refiere a los ciclos internos, necesarios para lograr la convergencia de las corrientes de recirculación se pueden utilizar varios métodos aplicables a varias corrientes simultáneamente. Entre estos métodos se encuentran: sustitución directa, Broyden, Wegstein y Newton.

Para la convergencia de los diferentes modelos de operaciones unitarias es posible también utilizar los métodos de Wegstein, Broyden, y Newton.

Lo que lo hace diferente de otros simuladores es su versatilidad y la capacidad para almacenar un número ilimitado de variables (estructuras plex son arreglos unidimensionales de longitud indefinida en donde no solo de almacenan datos sino identificadores de estos identificador-valor), lo que le permite a ASPEN almacenar gran

cantidad de información, manejar diferente fases en una misma corriente (sólido-líquido-vapor) e introducir nuevos modelos fácilmente.

El usuario proporciona la información del proceso a simular por medio de un archivo ASCII (input), el cual se encuentra en un formato especial. Un traductor crea en programa en FORTRAN a partir de esta información para después ser compilado. Es importante resaltar que el usuario puede suministrar información directamente en FORTRAN, por lo que ASPEN permite al usuario crear sus propios modelos.

Una vez que el programa ha sido compilado el simulador crea su propia secuencia de cálculo, relaciona los modelos de operaciones unitarias, genera interconexiones entre las operaciones, obtiene de las librerías información necesaria, etc.; es decir genera la metodología de la simulación por medio de un programa monitor.

Creada la metodología se lleva a cabo la simulación del proceso, para después generar un reporte. Tanto la traducción del input, como la ejecución del programa y el reporte se introducen al archivo de datos de la simulación, en donde se registran los resultados así como los posibles problemas que puedan surgir durante la simulación y la traducción del input.

MODELOS

ASPEN PLUS cuenta con una gran cantidad de modelos que son capaces de representar casi todas las operaciones unitarias que se llevan a cabo en casi cualquier planta de proceso, incluyendo procesos en los que se manejan sólidos. En general la introducción de un modelo al simulador debe de incluir el nombre reservado del modelo, el nombre del equipo a modelar y sus parámetros característicos.

El nombre reservado del modelo es con el que ASPEN identifica la operación unitaria, el nombre del equipo a modelar puede ser cualquier nombre proporcionado por el usuario para su identificación en el diagrama de flujo de proceso; y por último, los parámetros característicos son aquellos que consumen los grados de libertad del equipo, como temperatura y presión de salida en un intercambiador.

II.3 Recursos utilizados por ASPEN

ASPEN cuenta con muchos recursos que ayudan al usuario a ajustar su modelo de proceso. Dentro de estos recursos, y con las características mencionadas en este capítulo, se puede observar que este simulador cuenta con las herramientas necesarias para la implementación de un sistema que se asemeje con mayor confiabilidad a la realidad. Como se ha visto anteriormente cuenta con el lenguaje Fortran que es de gran ayuda para manipular las variables, modelar el proceso, crear subrutinas y obtener los resultados deseados. Una de estas herramientas es Fortran.

II.3.1 In-Line Fortran

Fortran es un lenguaje de propósito general, principalmente orientado al cálculo matemático, por ejemplo en ingeniería. Fortran es un acrónimo de FORMula TRANslator, y originalmente fue escrito con mayúsculas como FORTRAN. Sin embargo la tendencia es poner sólo la primera letra con mayúscula, por lo que se escribe actualmente como Fortran. Fortran fue el primer lenguaje de programación de alto nivel.

Fortran in-Line se emplea para proyectos que no requieren demasiadas líneas de código y tiene el fin de calcular mediante medios alternativos algunos de los datos proporcionados en los modelos del simulador.

II.3.2 "Design Specifications" (Especificaciones de Diseño)

Objetivo

Introducir el uso de especificaciones de diseño para cumplir con las necesidades de diseño.

Esta herramienta en ASPEN es usada para evaluar los cálculos de un diseño a un valor particular. Se aplica a los valores calculados durante la simulación que nunca deben variar directamente, así la especificación logra su objetivo manipulando una variable de entrada que ha sido especificada previamente por el usuario. El rango para manipular la variable de entrada también se debe especificar por el usuario. Por ejemplo las especificaciones de un proyecto pueden estar simulando en estado estacionario el efecto de un control de retroalimentación (feedback). Una especificación de diseño puede manipular sólo el valor de una variable de entrada.

Cada especificación es asociada a un bloque de convergencia para una especificación, ASPEN definirá uno.

El objetivo de esta especificación es que iguale el valor calculado (valor especificado - valor calculado = 0). La especificación puede ser cualquiera de las expresiones válidas para Fortran suponiendo unas o más cantidades del proceso.

Las especificaciones deben tener también una tolerancia en la que la función objetivo sea satisfecha. Por lo tanto, la ecuación real que debe ser satisfecha es:

[Valor especificado - Valor calculado] < Tolerancia

Si la función objetivo no es satisfecha, existen varias opciones para considerar que se muestran a continuación en las Tablas 2.1 y 2.2:

Especificaciones de Diseño
Permite que el usuario ponga el valor de una especificación de diseño para un valor particular.
El objetivo es logrado manipulando una variable de entrada que es especificada.
No existe ningún resultado asociado directamente con una especificación de diseño.

Tabla 2.1 Especificaciones de diseño

Pasos para utilizar la opción "Design Specifications"
Identificar las variables medibles. Éstas son cantidades en la hoja de proceso, calculadas normalmente, para ser incluidas en la función objetivo.
Especificar una función objetivo o (Target); esta es la función que se intentará resolver para cumplir con el diseño.
Poner una tolerancia para la función objetivo; la especificación converge si la ecuación de la función objetivo es satisfecha dentro de esta tolerancia.
Especificar la variable manipulada; esta es la variable cuyo valor de especificación cambia a fin de satisfacerse la función objetivo.
Especificar el rango de manipulación de la variable; estos son los límites superiores e inferiores del intervalo dentro del que ASPEN PLUS itera con la variable manipulada.

Tabla 2.2 Pasos a seguir para especificar una variable de manipulación

CAPITULO III. CONFIGURACIÓN DEL PROCESO

El proceso fue desarrollado por Claus alrededor del año 1890. La importancia del proceso es evidente por el hecho de que la cantidad del azufre recuperada en todo el mundo (del 90 a 95%) es producida por las Unidades Recuperadoras de Azufre, Claus Sulfur Recovery (SRU). Con más de 380 plantas Claus en funcionamiento a lo largo del mundo. La recuperación de azufre típica en una SRU se encuentra en 90% para una alimentación de gas ácido pobre a 97% para una alimentación de gas ácido rica. El proceso de Claus consiste de la oxidación parcial de gas ácidos a temperaturas altas (de 1200 1600K) con las características de recuperación de calor adecuadas, seguido de dos en dos o tres fases catalíticas sobre los catalizadores de alúmina de bauxita a temperaturas inferiores (de 480 640K).

El proceso Claus es el método más utilizado para la recuperación de azufre de los gases ácidos, por las ventajas que se han obtenido en la recuperación de azufre de las corrientes de gas ácido; sumado a esto, razones económicas, y temas sobre lo que refiere al control de la contaminación, han dado ímpetu e interés a este proceso.

La simulación del proceso por medio de programas de cómputo, puede ayudar no solo al diseño de una nueva planta, sino también a la operación y reconfiguración de las plantas existentes. Siendo entonces, la simulación, un factor muy importante para la determinación de puntos económicos y parámetros ambientales.

Las plantas modernas de recuperación de azufre, usan la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs, para encontrar las composiciones al equilibrio, para las corrientes de gas y a la salida del proceso. (Maadah and Maddox, 1978; Boas and Andrade, 1971; Less, 1970; Dalla Lana and Troung, 1979) [5]. La recuperación al equilibrio representa la máxima recuperación que puede obtenerse bajo condiciones específicas de reacción de temperatura, y de presión. Esta información puede ayudar para ajustar las condiciones de reacción que son usadas en los catalizadores para maximizar la producción de los productos deseados y eliminar o reducir las reacciones que son indeseables para el proceso.

Sin embargo; la planta no siempre trabaja bajo condiciones de equilibrio y aunado a ello la recuperación de azufre y la composición de la corriente de salida de los gases difiere en gran forma de la predicha con los valores al equilibrio. Esta diferencia no solo representa errores en el diseño y operación de la planta, también representa grandes problemas en

la estimación de los gases de cola y en el diseño de de las unidades del proceso Post-Claus (TGTU's).

La más notable de las limitaciones ocurre en el reactor de combustión, por la producción de COS, CS₂, H₂ y CO y en los reactores catalíticos por la hidrólisis del COS y el CS₂ al igual que las reacciones (si se llevan a cabo) que envuelven al H₂ y al CO. Las limitaciones en los demás equipos: caldera de recuperación, condensadores, y precalentadores son manejadas especialmente por las especies inertes presentes en el proceso.

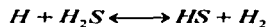
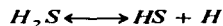
La hidrólisis del COS y el CS₂ ocurre en el primer convertidor a una temperatura máxima de 600°F, los convertidores catalíticos subsecuentes a una temperatura más baja se utilizan para reducir la concentración de H₂S solamente y son normalmente ineficientes para disminuir las concentraciones de COS y del CS₂ por medio de las reacciones de hidrólisis.

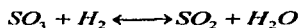
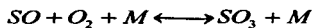
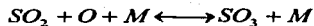
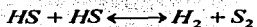
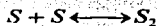
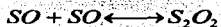
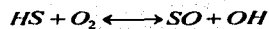
Algunas correlaciones de conversión de COS y CS₂ en términos de las propiedades del catalizador, temperatura, y otras condiciones de operación son expresadas para simular el reactor catalítico.

La razón principal por la que en muchas simulaciones no toman en cuenta estas limitaciones es la carencia de una metodología disponible para integrar modelos o relaciones empíricas en cálculos del equilibrio [5]. Los datos de las Plantas y los datos experimentales son de gran utilidad para representar con mayor precisión el proceso. Los datos proporcionados de la Planta son los usados en este trabajo para representar el proceso. Los datos usados para ajustar las concentraciones en el horno fueron dados por las condiciones esperadas a las que trabajará la Planta de Recuperación de Azufre en Minatitlán, y se verificaron con correlaciones obtenidas experimentalmente.

Modelos cinéticos para la hidrólisis de COS y CS₂ son usados para simular el primer convertidor catalítico.

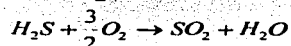
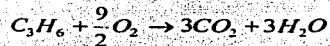
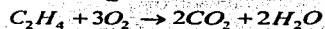
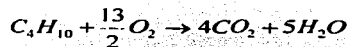
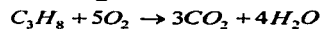
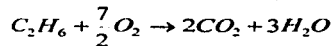
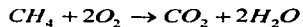
Sin embargo; muchas reacciones secundarias pueden ocurrir. Las siguientes son algunas de las posibles reacciones que pueden ocurrir en el reactor de combustión, estas fueron propuestas por Heyne, 1972.

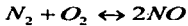
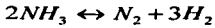
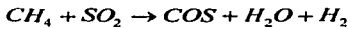
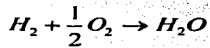
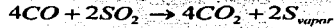
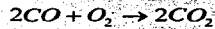
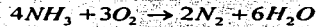
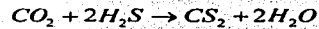
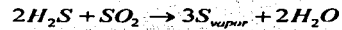




La presencia de dióxido de carbono, hidrocarburos, y otras impurezas en la alimentación multiplican el número de posibles reacciones que pueden ocurrir en el horno.

Algunas de las reacciones que reacciones que envuelven a estos componentes, se muestran a continuación y son las mismas que han sido consideradas para realizar la simulación del orno de reacción y la caldera de recuperación de calor (RF-WHB).





Las reacciones secundarias son principalmente la formación de COS y CS₂, en el horno de reacción y las reacciones de hidrólisis (3.1-3.2) de los mismos componentes para la primera etapa catalítica. Muchos análisis muestran que estos dos componentes pueden representar arriba del 20% total de las pérdidas de azufre en los gases efluentes.

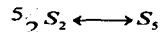
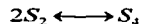
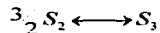
También la presencia de amoníaco en la corriente de alimentación aumenta las reacciones secundarias y pueden ocasionar disturbios en la operación de las unidades. Afortunadamente, la eliminación de COS y CS₂ puede ser llevada a cabo por medio de reacciones de hidrólisis en presencia de un catalizador:

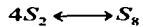
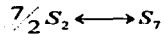
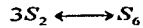


Estas reacciones toman lugar esencialmente en el primer convertidor catalítico en el proceso Claus, donde la temperatura puede alcanzar 250°C. (Dupin and Viorin, 1982) [5]

Termodinámica del proceso Claus

La disociación del azufre vapor formado complica el equilibrio que existe. Por lo menos siete diferentes formas del azufre pueden existir. Como se observó en el capítulo I, estas reacciones basadas en su formación por S₂ son:





En los diagramas presentados en el capítulo I de este trabajo se muestra el cambio en las especies de azufre con respecto a la temperatura.

Características

Actualmente las variaciones del proceso son usadas dependiendo del contenido de ácido en la corriente de alimentación, las regulaciones ambientales, los costos de investigación y otros factores. La principal diferencia entre estas variaciones es la forma en la cual el calor es mantenido en el proceso para que se inicie el proceso. Aquí se presentan tres consideraciones básicas para cada opción.

PUNTOS IMPORTANTES

Las variaciones del proceso principalmente dependen del contenido de sulfuro de hidrógeno de la alimentación Tabla 3.3, necesidades de control de la contaminación del aire, costos de inversión, y otros factores.

III.1 Configuración del Proceso

Unas de las primeras decisiones por hacer en el diseño de cualquier planta de azufre es saber si usar un arreglo directo ("once-through") o por flujo dividido ("split-flow") El uso del arreglo directo es altamente deseable desde el punto de vista de la recuperación de azufre. Sin embargo, si el gas de alimentación contiene un porcentaje muy bajo del sulfuro de hidrógeno con respecto a otro inerte (principalmente bióxido de carbono), puede ser muy difícil para mantener una combustión debido a una temperatura de flama muy baja. En este caso un diseño de flujo dividido es probablemente el más económico. El fundamento en el diseño de flujo dividido es que no existe ningún gas en la alimentación excesivo para disminuir el calor de combustión. Por lo tanto, la temperatura será varios grados arriba de la temperatura de flama correspondiente que en el diseño de flujo directo. Sin embargo, precalentar el gas de alimentación, aire de combustión, o ambos, en lugar del diseño de flujo dividido es una opción. Otra opción es usar el oxígeno como oxidante. Para gases ácidos conteniendo menos de 5%mol de H₂S, el proceso

Selectox puede ser usado. Los arreglos para el proceso Claus pueden observarse en las siguientes figuras, con el fin de visualizar los arreglos.

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

Tabla 3.1 Rango de concentración para los diferentes esquemas de proceso [6]

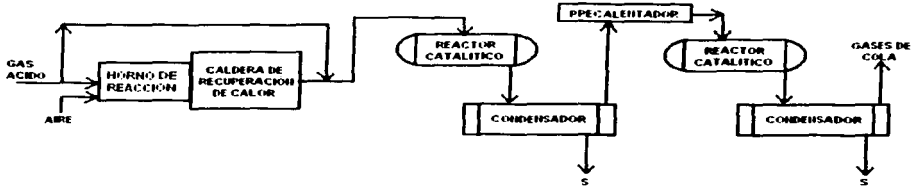


Figura 3.1 Configuración de proceso (Split-Flow) para cargas pobres en H₂S

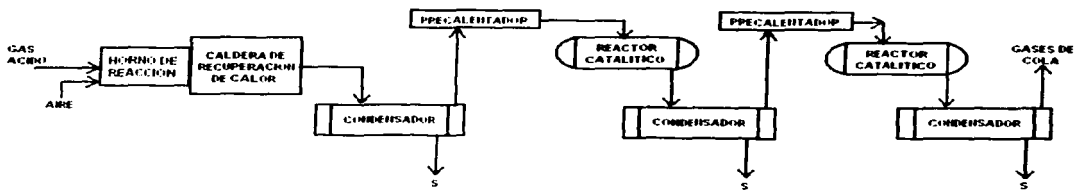


Figura 3.2 Configuración de proceso (Straight Through) para cargas ricas en H₂S

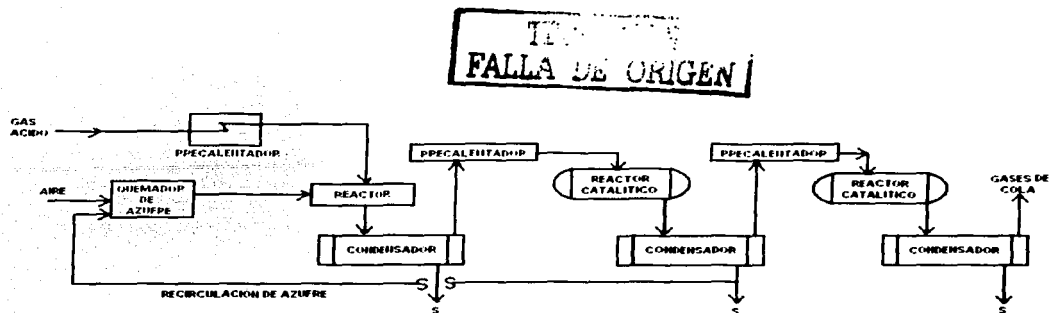


Figura 3.3 Configuración de proceso con Recirculación de Azufre para cargas menores al 10% en H₂S

La diferencia entre las distintas configuraciones radica en la forma de manejar las corrientes de proceso. La variable principal que determina la configuración a emplear es la calidad de la carga, esto es; la concentración de sulfhídrico como puede observarse en la Tabla 3.3.

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

Para concentraciones intermedias (20 a 50%) se prefiere la configuración de flujo dividido (split-flow). En esta configuración solo se alimenta a la caldera un tercio de la carga de sulfhídrico en la caldera para su oxidación hasta SO₂. Las dos terceras partes de la carga se juntan con el SO₂ a entrada del convertidor.

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

Para cargas con concentraciones entre 5 y 10% se recomienda la configuración con "recirculación de azufre". En esta configuración el SO₂ se genera con la oxidación del azufre, para después juntarse con la carga de sulfhídrico a la entrada del convertidor.

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

Debido a que la concentración típica de ácido sulfhídrico en la carga a las plantas recuperadoras de azufre en las refinerías de petróleo oscila alrededor de 85%, la configuración que se prefiere es la de paso directo. Como se mencionó anteriormente, en esta configuración la totalidad de la carga se alimenta al horno de reacción pero solo se permite la entrada de aire necesario para oxidar una tercera parte del sulfhídrico, de tal

manera de generar la relación estequiométrica necesaria para la reacción de Claus: 2 moles de H_2S por una de SO_2 . [6]

ETAPAS DE CONVERSIÓN CATALÍTICAS:

Comportamientos de 90% de recuperación de azufre o más alto exige dos o tres etapas catalíticas. La decisión en cuántas etapas catalíticas deben ser usadas está relacionada con las reglas ambientales y las consideraciones económicas. Las normas de emisión de aire severas actuales ha provocado que la mayor parte de las plantas; estén usando ahora dos o tres etapas catalíticas con una unidad de tratamiento de gases de cola (TGTU's).

RECALENTAMIENTO

Otra consideración importante en el diseño de las unidades de recuperación de azufre es el recalentamiento del gas antes de entrar las camas del convertidor catalítico. Este paso es necesario para elevar la temperatura del gas antes de entrar los convertidores catalíticos para alcanzar la temperatura óptima aproximada de $240^{\circ}C$. Existen tres métodos para recalentar la alimentación a los convertidores [6]:

1. Método indirecto, intercambio de calor usando:

- a) El gas externo como calentador o calentador de corriente;
- b) Intercambiador de calor interno.

2. Método directo, la inyección de gas de combustión caliente

- a) De un punto más adelante del proceso;
- b) De un quemador.

3. Método combinado, cualquiera combinación de dirija y los métodos indirectos.

La decisión final con respecto al método para ser usado se determina por las consideraciones económicas.

Las variables principales y criterios de funcionamiento que intervienen en este proceso son listadas a continuación:

- a) La composición de gas ácido en la alimentación.
- b) La combustión de gas ácido.

1. Aislamiento

2. La mezcla del gas a la cámara

3. Tiempo de residencia.

- c) Las condiciones a las que se alimenta el gas en el reactor catalítico y la temperatura del gas.

- d) El grado óptimo recalentamiento.
- e) Los espacios velocidad de los reactivos.
- d) Las temperaturas de condensación de azufre.
- f) Envenenamiento y regeneración de catalizadores.
- g) Separación del azufre arrastrado de gas efluentes.

Tal como se presenta el proceso en la Figura 3.4, podemos plantear modificaciones a la unidad con el fin de incrementar la recuperación del producto, sin embargo; antes de pensar en las modificaciones que se le tienen que hacer a la planta, lo primero que debemos preguntarnos es si el equipo existente tiene limitaciones sobre las capacidades que se deban determinar para cada sector. Es decir; ¿es la unidad capaz de manejar las nuevas composiciones de alimentación provenientes de la regeneración de la amina?, o si ésta es capaz de procesar nuevos volúmenes y composiciones de la corriente ácida? Una vez más podemos observar que por medio de una herramienta de simulación podemos ayudarnos en la determinación de estas limitaciones. Algunas de las opciones disponibles para la modificación del proceso actual pueden ser: la adición de otra cama del catalizador, enriquecimiento del oxígeno de la alimentación del aire al horno de reacción, y un control mejor de las temperaturas en los recalentadores y los condensadores. Un simulador puede determinar fácilmente la temperatura de los recalentadores necesaria para mantener la mejor temperatura posible en la cama del reactor, dando por resultado la conversión óptima del H_2S . Otra ventaja de usar las herramientas de la simulación podría ser para optimizar o localizar averías en la planta es la capacidad de calcular el punto de condensación del azufre en una determinada sección del equipo. Esto permite la determinación exacta de las temperaturas de la salida de la cama del catalizador y de esta forma, tener los elementos para conocer la mejor conversión posible del H_2S y el producto líquido subsecuente (azufre elemental).

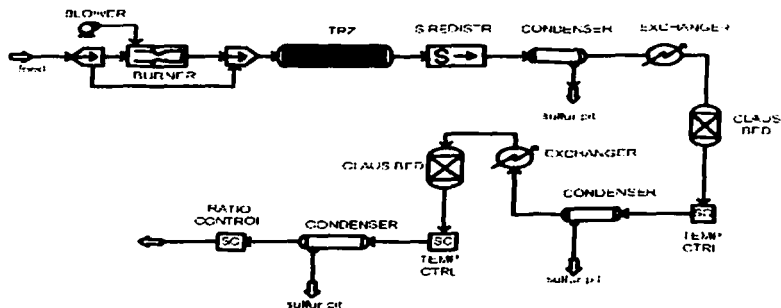


Figura 3.4 Planta Recuperadora de Azufre con dos etapas catalíticas [12]

El paso final de la conversión se da en la unidad del tratamiento del gas de cola. El propósito de este paso es pulir la corriente ácida restante del gas del H_2S . La más frecuente de industria son la oxidación directa y los sistemas basados amina. Las unidades directas de la oxidación convierten el H_2S restante de la planta Claus directamente a azufre vía un catalizador especial (Selectox)

II.2 Horno de Reacción y Caldera de recuperación de Calor

El horno de reacción RF (reactor furnace), que se encuentra localizado al principio de la planta recuperadora de azufre, juega un papel muy importante en la distribución de los componentes de la corriente de proceso para su entrada a los equipos posteriores a este y por consiguiente en la recuperación del azufre en la planta y en sus emisiones. Esto es irónico, ya que al ser una parte clave del proceso aún no se tenga un marco claro sobre las reacciones que se llevan a cabo en el horno y cual es su comportamiento cinético. [15] Una mejora en la recuperación del azufre de la planta puede ser alcanzada optimizando la operación de las unidades anticipadas de la planta Claus, es decir, el horno de la reacción (RF) y la caldera de recuperación de calor (WHB). Esto puede eliminar la necesidad de una unidad de la limpieza de los gases de cola, por lo menos en las plantas que requieren el incremento marginal en la recuperación del azufre.

Por otra parte, el RF y los WHB son las unidades de la planta Claus en donde ocurre la formación del CO y del H₂ y donde las dos especies problemáticas del azufre COS y CS₂ toman lugar. De estos cuatro compuestos, solamente el hidrogeno puede ser una especie potencialmente útil. El COS y el CS₂ atrapan el azufre que puede ser recuperado y por lo tanto su formación representa una pérdida del azufre a la planta. Aunque, el CO se considera normalmente ser especie inerte para los propósitos en la recuperación del azufre, ahora se sabe que el CO es un precursor a COS y por lo tanto; también es una especie problemática en la recuperación del azufre.[6]

IMPORTANCIA DE CO, H₂, COS and CS₂

Los cuatro compuestos formados, CO, H₂, COS y CS₂ son problemáticos para el modelado del horno de reacción porque su formación dentro del horno está limitada por su cinética. Además de que estos dos compuestos, representan una contribución a las emisiones de la planta.

Sulfuro de carbonilo COS y disulfuro de carbono CS₂ son formados en el RF y el WHB. Por otra parte; las concentraciones de estos dos compuestos en el horno de reacción y en la caldera de recuperación a la salida se ha encontrado típicamente entre 100ppm y 2.0% mol. Sin embargo; estas concentraciones aparentemente bajas de los dos componentes en la corriente del producto del horno pueden representar un porcentaje grande de las emisiones del sulfuro en la unidad de la limpieza de los gases de cola, y por lo tanto de la planta. Estos dos compuestos de sulfuro pueden ser posiblemente hidrolizados de nuevo al ácido sulfhídrico en el primer convertidor catalítico de acuerdo a las siguientes reacciones:



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

El gas ácido y el aire requerido, entran al horno por un quemador especialmente diseñado para proporcionar máximo mezclado y una buena combustión. El horno de reacción es

seguido por una caldera de tubos de humo en donde los gases de combustión son enfriados desde la temperatura de flama (926-1327°C) hasta valores entre 230 y 370°C en uno o dos pasos produciendo vapor por el lado de la coraza.

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

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

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

La cantidad de reacciones que pueden ser escritas y que describen lo que más probablemente suceda en el horno es muy grande y si además se incluyen especies intermedias de radicales libres el juego de ecuaciones se hace extremadamente grande y complejo como se pudo observar en las primeras líneas de este capítulo.

III.2.1 Equilibrio Químico

CÁLCULO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO COMPLEJO MEDIANTE LA MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

Brevemente se han discutido algunas de las técnicas de cálculo disponibles para resolver las ecuaciones de equilibrio químico ya que éstas son no lineales. Esto nos puede dar una idea de que existen muchas desventajas entre los métodos para el cálculo al equilibrio entre las especies: porque hay que realizar un gran número de cálculos, hay dificultad en la selección de los componentes, y los cálculos numéricos realizados cuando

las composiciones se vuelven demasiado pequeñas, así como las dificultades de analizar la presencia de cierta especie.

La mayoría de los simuladores recientes usan el método de estimación de energía.

Existen ya programas que se han hecho con el propósito de simular el proceso Claus realizando el cálculo del equilibrio químico entre las especies, escribiendo un programa de simulación generalizado, en donde se reconoce que el acercamiento que obtienen con el método de estimación de energía para calcular las composiciones de corriente a la salida del horno, se lleva a cabo usando una temperatura de corte de equilibrio para cuidar las limitaciones de las especies. Sin embargo, los criterios para escoger las temperaturas de corte no estaban bien definidos. Pearson y Belding (1985) relataron un programa de computadora que utilizó la estimación de la energía para determinar las concentraciones de gas de equilibrio [6].

DESARROLLOS TEÓRICOS

Básicamente todas las simulaciones mencionaron que el método más adecuado es basado en los cálculos de equilibrio. Aunque existen otro tipo de limitaciones incluidas en el RF (Horno de combustión) como son: el aire utilizado en el proceso para mantener la relación de gas ácido y la composición de los gases de cola. Existen varios autores que han intentado explicar las limitaciones cinéticas que deben ser consideradas para cuatro especies: H_2 , COS, CO, CS_2 . Llegando a la conclusión de que la discrepancia entre los resultados predichos por medio de un simulador y la planta de funcionamiento pueden ser reducidas integrando las relaciones de cálculos al equilibrio.

En 1990 Sames y colaboradores probaron que existían evidencias que establecían la probabilidad de la recombinación del H_2 y del azufre para regenerar H_2S .

el propósito de este trabajo fue el comprobar esta recombinación, así como comparar los resultados actuales de una planta con datos teóricos al equilibrio. En todas estas pruebas s siempre se detectó una concentración mayor de H_2 a la salida del horno de reacción que a la salida de la caldera. La fracción que se consumía variaba de 26% a 51% de la concentración del horno de reacción. Asimismo la concentración de CO disminuía a su paso por la caldera aumentando en forma proporcional la concentración de COS.

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

Por otro lado las reacciones de hidrólisis del COS son más difíciles de realizar debido a sus altas energías de activación, por ello en este trabajo se demuestra que los niveles de formación del CS₂ y COS son dependientes de la temperatura de flama, la composición de la carga, y el tiempo de residencia.

Así como se han hecho grandes esfuerzos por predecir teóricamente la composición de la mezcla en el horno de reacción con base a los cálculos al equilibrio, también se han elaborado algoritmos en base a datos empíricos de corridas industriales.

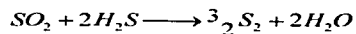
En 1987 Wen y otros integraron ecuaciones empíricas para el con cálculos teóricos al equilibrio (usando minimización de energía libre de Gibbs).

Estudios cinéticos han concluido que la reacción de H₂ con azufre elemental es muy rápida y demostraron además que bajas temperaturas favorecen la reacción mientras que altas temperaturas favorecen la descomposición del H₂S. Un resultado práctico de este trabajo fue la comprobación de que un enfriamiento rápido de los gases del horno de reacción puede maximizar la producción de H₂ y de azufre, lográndose evitar la recombinación del H₂ y el S₂.

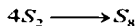
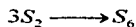
III.3 Convertidores Catalíticos

Después de la primera etapa de conversión en el horno de reacción y la subsecuente separación del azufre generado en un condensador, continúan las etapas de reacción a baja temperatura sobre lechos catalíticos.

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



Solo que ahora, debido a la baja temperatura (200-300°C) el azufre está sujeto a equilibrios entre las distintas especies S_x de acuerdo con lo visto en el capítulo I de este trabajo:



Se han hecho varios estudios con la tendencia a desarrollar una expresión para la rapidez de reacción de la etapa catalítica. Los primeros esfuerzos en este sentido datan de 1953 y fueron reportados por Gamson y Elkins. En el artículo que ellos presentan mencionan una serie de experimentaciones variando la temperatura del lecho catalítico y el tiempo de

contacto, presentando como variable dependiente la conversión. Al paso del tiempo, los resultados reportados fueron cuestionados debido a la posibilidad de condensación del agua en las líneas de reacción, cabe mencionar que la reacción de Claus procede rápidamente en fase líquida.

En 1974 Dalla Lana publica un nuevo artículo en donde, propone un mecanismo de reacción para la reacción de Claus, y realiza un detallado estudio de los datos experimentales, encuentra el modelo el modelo de Langmuir-Hinshelwood presentado en la ecuación (3.3) representa la rapidez de reacción sobre la superficie de ϕ -alúmina como paso controlante.

$$r = 0.460 * e^{\left(\frac{-7350}{RT}\right)} * \frac{P_{H_2S} * P_{SO_2}^{0.5}}{(1 + 0.006 * P_{H_2O})^2} \quad (3.3)$$

Donde r = rapidez de reacción del SO_2 en g-mol/(hrg-cat). [16]

Empleando las siguientes consideraciones:

En la mayoría de las plantas Claus se tienen lechos catalíticos anchos y poco profundos. Los lechos catalíticos se consideran prácticamente adiabáticos. La ecuación 3.6 fue la empleada para simular la parte catalítica del proceso Claus en esta Tesis. Aunque se han propuesto diferentes modelos como los mencionados en las referencias [16][6][5].

La desactivación del catalizador puede ser de dos tipos: cambios estructurales en el catalizador o bloqueo de los sitios activos. [16]

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

El envejecimiento térmico hace que se pierda el área superficial debido a que los poros pequeños se colapsan en poros grandes. Este tipo de desactivación no es reversible y no puede eliminarse enteramente, sin embargo actúa lentamente y sus efectos pueden ser minimizados. Es provocada por cambios abruptos de temperatura o paros de emergencia. Dentro de la desactivación de sitios activos los más serios son: la sulfatación, depósitos de azufre, carbón, sales y productos de corrosión de las líneas de proceso. Estas formas de desactivación son hasta cierto punto reversibles, aunque la remoción de carbón y los productos de corrosión pueden causar el acotamiento de la vida del catalizador debido al mismo proceso de regeneración.

Los depósitos de carbón en forma de hollín son producidos por el rompimiento del CS_2 y no causan desactivación seria debido a su baja cantidad; pero si lo suficiente como para ocasionar un problema de caída de presión.

La adsorción de vapores de azufre en el catalizador es reversible y decrece al aumentar la temperatura. El azufre líquido desactiva el catalizador disminuyendo el área superficial utilizable.

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

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

[16]

III.4 Equilibrios de Fase

III.4.1 Condensadores

La función de los condensadores es simplemente recobrar en forma líquida el azufre producido. La condensación de vapor es un cambio de fase con el desprendimiento de calor. Para los vapores de azufre, la transición más compleja al presentar dependencia de la temperatura comprende desde S_1 hasta S_8 y la fase condensada va desde anillos de S_8 hasta grandes estructuras policíclicas. Aunque los límites de operación del condensador están definidos por el punto de fusión y de ebullición del azufre (114°C y 444.6°C respectivamente), el rango práctico de operación está definido por otras dos consideraciones:

- 1) el límite inferior debe ser suficientemente alto para evitar la formación de azufre sólido (125°C).
- 2) el límite superior debe ser tan bajo que el punto de rocío de la corriente que entra provoque una sustancial condensación de azufre.

III.4.2 Convertidores

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

CAPITULO IV.

Simulación de la Planta Recuperadora de Azufre en la Refinería de Minatitlán

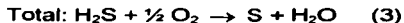
Descripción del Proceso:

El Proceso Claus maneja una configuración de flujo directo, el cual comprende: horno de reacción, caldera de recuperación, convertidores catalíticos, condensadores.

La carga de gas ácido sulfhídrico es oxidada mediante aire a una temperatura de 1200°C en el horno de reacción donde se obtiene una mezcla de azufre y gases, que al ser puestos en contacto con el catalizador de alúmina activada se convierten en azufre elemental. El azufre en fase vapor es condensado por una corriente de azufre líquido y enviado a una fosa donde se bombea en una banda transportadora para su solidificación, entregándose en granel ó líquido para su venta.

El gas ácido proveniente de la Planta de Absorción de Aminas a aproximadamente 1.6 kg/cm² y 43°C se alimenta al tanque separador en donde se separa el agua que pudiera haber condensado, la cual se envía con las bombas al acumulador de reflujo por medio de un control de nivel, mientras que el gas ácido se envía a el horno de reacción.

Azufre es producido en el horno de reacción y en los convertidores, apartir de H₂S de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



El aire necesario para la reacción de combustión (1) es suministrado por los sopladores en una cantidad tal que la proporción de H₂S a SO₂ se mantenga en una relación de 2:1. El flujo de aire al reactor se controla mediante un controlador de flujo cuyo punto de ajuste es modificado por el control de relación, que a su vez recibe del flujo de gas ácido por parte controlador. Un cromatógrafo en línea analiza los gases de cola produciendo la señal de entrada al controlador que modifica la posición de la válvula permitiendo un ajuste fino en la cantidad de aire alimentado al reactor, asegurándose una relación de H₂S a SO₂ correcta. Las mediciones de flujo del aire de combustión y de los gases ácidos son compensadas por medio de un controlador de temperatura y uno de presión respectivamente para mantener, en peso, la relación gas ácido-aire, mediante un controlador de flujo constante cuando la presión y/o la temperatura estén cambiando.

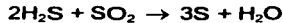
Los gases de combustión generados en la cámara se envían a la caldera donde se enfrían produciendo vapor de 50 psig con el calor sensible cedido por los gases.

El gas efluente de la caldera de recuperación se alimenta al condensador de azufre donde los gases se enfrían y sustancialmente todo el azufre producido en la cámara de combustión es condensado. El calor removido es utilizado para producir vapor de 50 psig.

El azufre removido en el condensador se envía a la fosa de azufre a través del sello de azufre y los gases fluyen hacia un calentador donde se eleva su temperatura por medio de un controlador con vapor saturado de 620 psig.

Los gases que salen del calentador son enviados al convertidor el cual cuenta con una cama de catalizador de alúmina activada.

En el convertidor los gases, ricos en H₂S y SO₂ reaccionan catalíticamente, obteniéndose azufre elemental según la reacción:

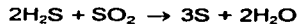


Los gases de reacción fluyen del convertidor al condensador de azufre donde los gases son enfriados; se condensa prácticamente todo el azufre producido por el reactor. El calor removido de la corriente de proceso es utilizado para la producción de vapor de 50 psig.

El agua de repuesto es alimentada por medio de un control de nivel y la presión del lado de la coraza es mantenida por la presión del cabezal de vapor de 50 psig de la planta.

El azufre recuperado en el condensador se envía a la fase de azufre a través del sello de azufre y los gases pasan al recuperador, donde se eleva su temperatura nuevamente, por medio de un controlador de temperatura, con vapor saturado de 620 psig.

En el convertidor los gases, ricos en H₂S y SO₂ reaccionan catalíticamente, obteniéndose azufre elemental según la reacción:



Los gases de reacción fluyen del convertidor al condensador de azufre donde los gases son enfriados y se condensa prácticamente todo el azufre producido en el reactor. El calor removido de la corriente de proceso se utiliza para precalentar el agua de alimentación de la caldera de recuperación y los condensadores. El flujo del agua de alimentación se controla y el flujo de agua precalentada en exceso a la requerida en los cambiadores, se desvía hacia el tanque de condensado por medio del control de presión. El azufre recuperado en el condensador se envía a la fosa de azufre a través del sello de azufre y los gases pasan al coalescedor donde se recupera el azufre que pudiera ser arrastrado por la corriente de salida.

Los gases residuales son alimentados al incinerador donde las trazas de azufre arrastrado y el H₂S sin reaccionar son oxidados a SO₂ por medio de un proceso postClaus.

IV.1 Selección del equipo que representará el proceso

La forma en que el usuario introduce el diagrama de proceso en esta versión de ASPEN es muy simple, y no es necesario seguir una secuencia al colocarlos. El primer paso para realizar la simulación del proceso fue definir sus límites, es por esto que la simulación de la Planta Recuperadora de Azufre inicia a la entrada de los gases amargos provenientes de las otras plantas en este sistema de Refinación y termina con la salida de los gases de cola provenientes del último paso catalítico; los que posteriormente serán tratados en las unidades TGTU's (unidades de tratamiento de gases de cola). Es por esto que no siempre resulta fácil definir que parte del proceso o que procesos se deben simular.

Por lo tanto; se seleccionaron los equipos que representarían con la mayor precisión el proceso. En la parte referente a la reacción en el horno RF y cámara de recuperación de calor WHB; y con las bases presentadas en los capítulos I y II del presente trabajo se decidió que esta parte de la simulación se iba a representar por un reactor de Gibbs. En la parte donde la conversión de azufre se da en los reactores catalíticos, se utilizaron dos reactores de Flujo Tapón, información más específica sobre cada uno de los modelos utilizados se detalla en las siguientes secciones.

Los datos que se emplearon para la simulación de este proceso fueron:

- Descripción del proceso
- Diagrama de flujo del proceso con especificación de las corrientes de alimentación
- Información sobre las reacciones del proceso Claus

Se consideraron los componentes, descritos en la Tabla 4.1:

Componente	Fórmula
Metano	CH ₄
Etano	C ₂ H ₆
Propano	C ₃ H ₈

N-Butano	C_4H_{10-1}
I-Butano	C_4H_{10-2}
Agua	H_2O
Oxígeno	O_2
Nitrógeno	N_2
Dióxido de Azufre	SO_2
Dióxido de Carbono	CO_2
Azufre Sólido (Rómbico)	S_8
Azufre Líquido	S
Azufre Vapor	S_2
Acido Sulfhídrico	H_2S
Sulfuro de Carbonilo	COS
Disulfuro de Carbono	CS_2

Tabla 4.1 Componentes presentes en esquema de simulación

Los equipos y corrientes que forman el diagrama de proceso se representaron en Aspen como bloques. Adicionalmente, se definieron corrientes como la alimentación de aire. En la Tabla 4.2, se muestran los equipos y el modelo que se empleo para representarlos.

Nombre	Equipo*
TR-E57	Cambiador de calor
D-001A-B	Flash Adiabático
B-9	Mezclador
B-34	Horno de reacción
B19	Recuperador de Calor
B25	Condensador
D33	Cambiador de calor
B21	Reactor Catalítico
B28	Condensador
D31	Cambiador de calor
B22	Reactor Catalítico
B30	Condensador

Tabla 4.2 Equipos presentes en esquema de simulación

Adicionalmente a estos equipos, se encuentran las corrientes de alimentación y las salidas de cada uno de los bloques, así como el mezclador B8 que junta las corrientes de gas ácido a la salida del flash adiabático con las corrientes de alimentación proveniente de las TGTU's y la corriente SWS gas; como se puede observar en la Figura 4.1

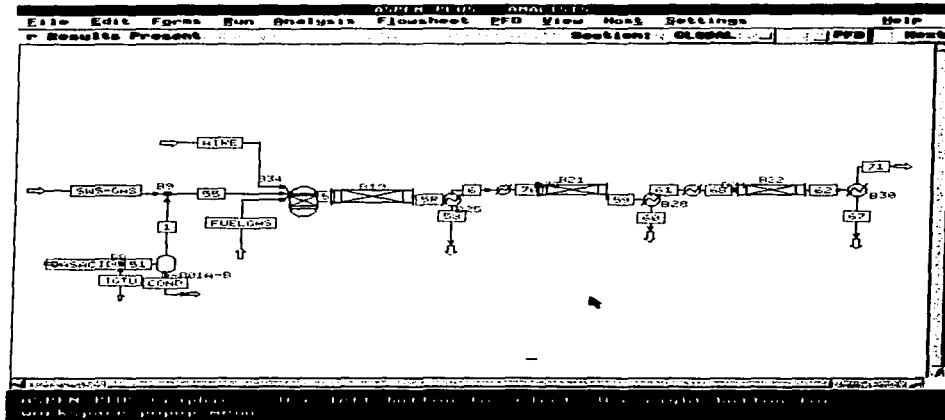


Figura 4.1 Diagrama de Proceso en ASPEN PLUS ver. 9.3

Las corrientes a las que se les asignó como dato su composición, temperatura y presión fueron:

- Corriente GAS ACIDO (Alimentación de Gas Amargo)
- Corriente SWS (Alimentación proveniente de la sección de endulzamiento)
- Corriente TGTU (Alimentación proveniente de las unidades "Tail Gas Treatment Unit")
- Corriente AIRE (corriente de alimentación de aire atmosférico)
- Corriente FUEL GAS (corriente de alimentación de combustible al RF)

Se especificó que la presión a la salida del mezclador B9 debía ser de 14.7529 para concordar con los datos del diagrama.

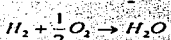
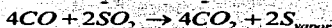
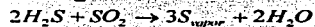
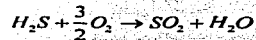
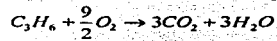
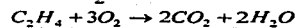
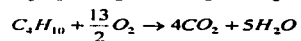
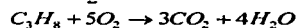
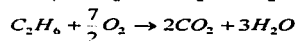
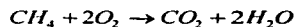
Para los equipos representados como condensadores, se especificó la temperatura y presión Tabla 4.3:

Equipo	Presión de salida (kg/cm ²)	Temperatura de salida (°C)
B25	1.46	280
B28	1.36	165
B30	1.23	165

Tabla 4.3 Especificaciones de diseño en los condensadores

La alimentación de gas amargo se somete a una separación adiabática en el tanque D-001AB, por lo que este equipo se representó como un Flash adiabático sin caída de presión.

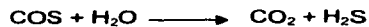
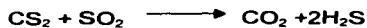
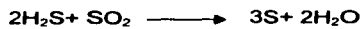
Para modelar el horno de reacción se emplearon algunas de las ecuaciones descritas en el capítulo III, el modelo elegido para realizar la simulación en ASPEN es el reactor de Gibbs, el cual cumple con las características descritas en los capítulos anteriores, al plantear el equilibrio químico entre las especies, las siguientes; son las reacciones tomadas para describir la simulación (equipo B34) en ASPEN:



Temp. a la salida de la caldera de recuperación = 280°C P_{salida} = 1.46 kg/cm²

Para modelar el equipo B21, se plantearon las siguientes reacciones (combustión):

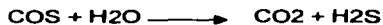
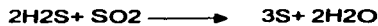
Reacciones



Temp. Salida = 1272.2 °F, Presión de salida = 17.5247

Para modelar el equipo B22, se plantearon las siguientes reacciones:

Reacciones



Temp. Salida = 386.6 °F, Presión de salida = 14.7569

IV.1.1 Reactor de Gibbs

La Figura 4.2 representa el reactor de Gibbs utilizado en la simulación:

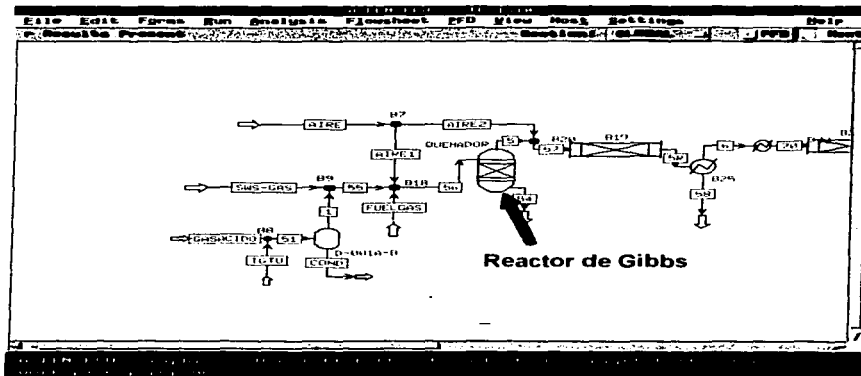


Figura 4.2 Reactor de Gibbs utilizado en la simulación de la Planta Recuperadora de Azufre en ASPEN ver. 9.3

Como se puede observar la Figura 4.2, esta cuenta con dos corrientes de alimentación, una que representa la alimentación de los componentes; reactantes y no reactantes, y la otra que representa una adición de calor al sistema. De la misma manera se esquematizan las salidas de productos y/o reactivos no consumidos, así como una salida opcional de calor (*CALOR que es opcional).

Especificaciones

El reactor que emplea el modelo de GIBBS puede ser usado para calcular composiciones al equilibrio a una sola fase (líquido o vapor) en equilibrio químico; o una fase en equilibrio (con una fase vapor opcional o dos fases líquidas) sin reacción química; o fases simultáneas y que se encuentren en equilibrio químico. En todos los casos, se debe de especificar la presión y la temperatura. En adición a esto, cuando el sistema contiene una o más reacciones lentas que no reaccionan al equilibrio, se calculan a un equilibrio químico que puede ser mejorado.

Cuando se considera equilibrio químico, se debe de especificar una lista de posibles productos y la fórmula atómica para cada componente alimentado y por cada producto. El RGIBBS encuentra la distribución de los productos especificados que dan la mínima energía libre de Gibbs satisfaciendo los balances atómicos. No se requiere especificar la reacción estequiométricamente a menos que se tengan datos de equilibrio para alguna reacción en particular.

Cuando se considera fase en equilibrio, el modelo RGIBBS determina automáticamente el número de fases presentes. Se debe de especificar si se considera o no fase vapor, cuando no se considera fase en equilibrio, entonces debe especificarse si la fase es líquida o vapor.

Para el caso en el que se restringe el equilibrio químico, ASPEN permite el uso de varios tipos de especificaciones diferentes. Si se conoce el orden de reacción, el equilibrio puede ser determinado por la reacción. Cuando se especifica una temperatura aproximada para la reacción, la constante de equilibrio químico es evaluada a la temperatura $T + \Delta T$; donde T es la temperatura actual del reactor especificada y ΔT es la temperatura aproximada que se especifico para la reacción. Una temperatura aproximada para el equilibrio químico puede ser empleada para el sistema. Por dicha especificación, el equilibrio químico es calculado a $T + \Delta T$, mientras que la fase de equilibrio es calculada a T .

Por último, la cantidad saliente de los componentes puede ser considerada como moles totales o como porcentaje de alimentación.

Si la concentración molar o el acercamiento de la temperatura para una reacción individual se especifican, también se debe especificar la estequiometría para un sistema de reacciones linealmente independientes en el que se consideran todos los componentes presentes en el sistema.

Dentro de las variables que se especifican y su abreviación utilizada en ASPEN PLUS encontramos las siguientes:

TEMP	Temperatura
PRES	PRES > 0, presión; PRES < 0, caída de presión
NATOM	Cuando CHEMEQ = NO, NATOM = número de componentes presentes en el sistema. Cuando CHEMEQ = SI, NATOM = número de átomos presentes en el sistema.
NPHASE	Número máximo de fases consideradas (Pre-establecido = 1)
VAPOR	VAPOR = NO, no se considera fase vapor; VAPOR = SI, se considera fase vapor (Pre-establecido = SI)
CHEMEQ	CHEMEQ = NO, no se considera equilibrio químico; CHEMEQ = SI, se considera equilibrio químico(o equilibrio químico restringido) (Pre-establecido = SI)
NREAC	Número de reacciones químicas. Esto sólo es utilizado cuando se tiene equilibrio restringido en el que se involucran reacciones individuales. NREAC debe de ser dado cuando se utiliza el parámetro STOIC.
TAPP	Temperatura aproximada para el sistema, definida como el número de grados por arriba de la temperatura del reactor, el cual se encuentra calculado al equilibrio. TAPP se usa sólo cuando se especifica CHEMEQ = SI. Si se especifica una temperatura aproximada para una reacción individual, se debe declarar TAPP – SPEC en lugar de TAPP. (Pre-establecido = 0)
MAXIT	Número máximo de iteraciones (Pre-establecido = 30)
TOL	Tolerancia de convergencia (Pre-establecida = $1 \cdot 10^{-4}$)

PROD	Es usado para ingresar la lista de productos esperados al equilibrio, y es utilizado sólo cuando se considera equilibrio químico (CHEMEQ = SI). Opcionalmente, se pueden ingresar las estimaciones iniciales del flujo de productos.
cid	Identificación de componentes
flow-est	Flujo molar estimado de productos
ATOM	Es usado para ingresar los coeficientes de la formula atómica para todos los componentes que aparecen en la lista de productos o en la alimentación. Este es ingresado solo cuando se considera equilibrio químico (CHEMEQ = SI).
cid	Identificación de componentes
coef	Coefficiente estequiométrico por átomo en el componente. Ingresar 0 si el átomo no aparece en la composición de la formula. En la parte alta de la matriz de átomos, estos se piden arbitrariamente mediante NATOM. Es conveniente poner una línea de comentario (;ATOMOS) sobre la declaración ATOM que enumera los átomos en la orden elegida
PROD-MOLES	Es utilizado para fijar las cantidades de cualquier componente en la lista de productos. Es usado cuando CHEMEQ = SI.
cid	Identificación de componentes
flow	Flujo molar de los componentes
PROD-FRAC	Es utilizado para ingresar la fracción de un componente alimentado que no es reactivo. Se usa sólo cuando CHEMEQ = SI.
cid	Identificación de componentes
frac	Fracción de alimentación
STOIC	Es usado para ingresar la matriz de coeficientes estequiométricos cuando una reacción individual esta restringida a alcanzar el equilibrio mediante la declaración EXTENT-SPEC o TAPP-SPEC. Se debe de ingresar un sistema completo de reacciones participantes, incluso si sólo una reacción se encuentra restringida. Se debe de utilizar una declaración STOIC para cada reacción. NREAC debe de ser dada siempre que se utilice la declaración STOIC.
reacno	Número de reacciones
cid	Identificación de componentes
coef	Coefficiente estequiométrico (positivo para productos; negativo para

	reactivos)
EXTENT - SPEC	Es usado para fijar el flujo molar para cualquiera de las reacciones definidas por la declaración STOIC . Una declaración del tipo EXTENT-SPEC no debe de ser utilizada para una reacción que tiene una temperatura aproximada definida por TAPP-SPEC .
Reacno	Número de reacciones
Extent	Flujo molar
TAPP - SPEC	Es utilizada para especificar una temperatura aproximada para el equilibrio químico para cualquiera de las reacciones definida por la declaración STOIC . Una temperatura aproximada no debe de ser ingresada para una reacción que tiene un flujo fijo mediante la declaración EXT-SPEC . Si una temperatura aproximada es requerida para todo el sistema, entra TAPP en la opción PARAM , y es la que se debe de usar en lugar de TAPP-SPEC .
reacno	Número de reacciones
delt	Incremento de la temperatura del reactor en el cual se calcula el equilibrio químico para la reacción
KEY	Es usada para asignar las fases calculadas por RGIBBS para las corrientes de salida cuando el bloque tiene múltiples corrientes de salida de material. Una declaración del tipo KEY es usada, en efecto, para distinguir las fases líquidas calculadas por RGIBBS con los componentes clave. Si una declaración del tipo KEY no es usada, y el bloque tiene más de una corriente de salida, entonces la primer corriente de salida es considerada como fase vapor (si VAPOR = YES). El remanente de las corrientes de salida son sucesivamente asignadas a las fases líquidas calculadas por RGIBBS . Si existen más fases que corrientes de salida, la fases líquidas adicionales son mezcladas en la última corriente de salida.
sid	Identificación de las corrientes de salida
cutoff	Fracción molar mínima de los componentes clave que una fase debe de tener, antes de ser asignada a una corriente de salida.
cid - list	Lista de una o más componentes clave deseado en alta concentración en las corrientes de salida dadas. Esta lista no debe de ser ingresada para la fase vapor.

IV.1.2 Reactor PLUG FLOW (Flujo Tapón)

La Figura 4.3 representa los dos pasos catalíticos utilizados en la simulación de la Planta recuperadora de Azufre.

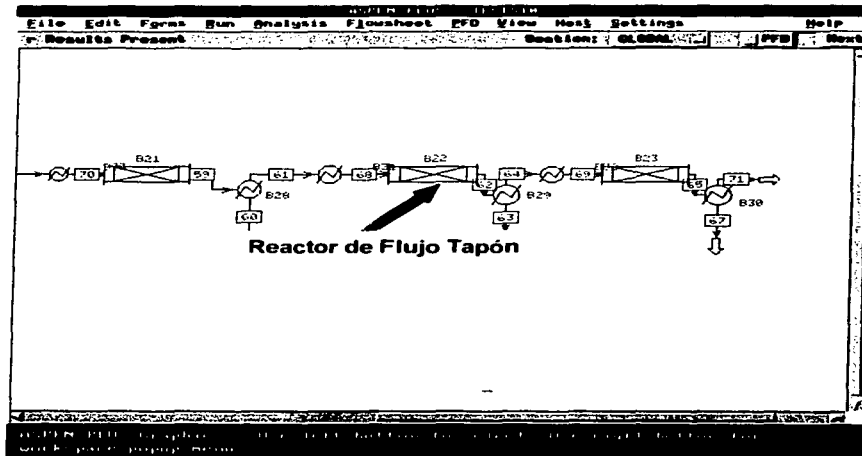


Figura 4.3 Reactor de Flujo Tapón utilizado en la simulación de la Planta Recuperadora de Azufre en ASPEN ver. 9.3

En el esquema se puede observar una corriente de alimentación de los materiales; una segunda corriente de alimentación, la cual es opcional y puede ser una corriente refrigerante. Por el otro lado se tiene una corriente de salida de productos, el refrigerante y una corriente de calor que puede ser opcional.

Especificaciones

Se deben especificar la longitud, el diámetro y el tipo de reactor. Los tipos de reactores disponibles son reactores con temperatura o perfil de temperatura especificado, adiabático, con temperatura del refrigerante constante y reactores con refrigerante externo dispuesto a contracorriente. Se puede especificar la caída de presión a través del reactor. Aunado a esto, pueden especificarse los coeficientes del modelo de la expresión cinética o recurrir a una subrutina creada en FORTRAN.

TRON CON
TRON DE ORIGEN

Para especificar la temperatura del reactor, puede considerarse cualquier punto a lo largo del reactor. Por lo menos debe de especificarse una temperatura.

Para una corriente refrigerante, se requiere de la temperatura del refrigerante y un coeficiente global de transferencia de energía. Puede no usarse una corriente de este tipo.

Para un reactor adiabático, no se requieren especificaciones adicionales.

Para un reactor con un refrigerante externo, se requiere la presión y un coeficiente global de transferencia de energía. La corriente del refrigerante debe de aparecer en el diagrama de flujo de proceso. Se puede especificar que el refrigerante es considerado como una fase líquida o vapor, o que la condición de esta fase esta determinada por los cálculos de un flash de dos o tres fases.

Para el reactor con refrigerante a contracorriente, debe de especificarse la temperatura de salida de dicho refrigerante.

Ecuación cinética.

Los modelos de los 3 reactores restantes (CSTR, PLUG y RBATCH) pueden utilizar un modelo incorporado para la cinética o utilizar una subrutina en FORTRAN para las reacciones cinéticas.

La expresión general es:

$$r = kT^n e^{-\frac{E}{RT}} \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i}$$

donde:

- r = Rapidez de reacción
- T = Temperatura absoluta
- n = Exponente de la temperatura
- k = Factor pre-exponencial
- E = Energía de activación
- R = Constante de la ley de gases
- C_i = Concentración del i -ésimo componente
- α_i = Exponente del i -ésimo componente
- N = Número de componentes

La estequiometría de la reacción, el factor pre-exponencial, el exponente de la temperatura, las energías de activación y los exponentes de la expresión general son proporcionados por el usuario.

El lenguaje de programación que se muestra a continuación puede ser usado para los modelos RCSTR, RPLUG o BATCH para especificar la ecuación cinética.

STOIC	<i>reacno</i>	MIXED	<i>cid</i>	<i>coef</i>	/	<i>cid</i>	<i>coef</i>	/ ...
RATE-CON	<i>reacno</i>	<i>pre-exp</i>	<i>act-energy</i>		<i>[temp-exponent]</i>		/ ...	
POWLAW-EXP	<i>reacno</i>	<i>cid</i>	<i>exponent</i>	/ ...				

TRABAJO CON
LA DE ORIGEN

donde:

STOIC

reacno
cid
coef

Es usado para especificar los coeficientes estequiométricos para cada reacción.
Número de reacciones
Identificación de componentes
Coeficientes estequiométricos (positivo si son productos; negativos si son reactivos)

RATE - CON

reacno

pre-exp

act-energy
temp.-exponent

Es utilizado para especificar el factor pre-exponencial, el exponente de la temperatura y la energía de activación para cada reacción.
Número de reacciones
Factor pre-exponencial (se pueden usar unidades en SI)
Energía de activación (las unidades son MOL-ENTALPIA)
Exponente de la temperatura en grados Kelvin (pre-establecido = 0.0)

POWLAW - EXP

reacno
cid
exponent

Especifica los exponentes para los componentes participantes en cada reacción. Si el orden de la reacción con respecto a un componente es cero, tal componente no necesita ser especificado.
Número de reacciones
Identificación de los componentes
Exponente. No necesita ser entero

NOTAS:

Las unidades para el factor pre-exponencial dependen del orden de reacción:

$$\text{unidades} = \frac{\text{kgmol}^N \cdot \text{m}^3}{\left(\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}\right)^{\text{orden}}}; \quad \text{orden} = \sum_{i=1}^N \alpha_i$$

IV.2 Introducción de datos y especificaciones

IV.2.1 Elección del modelo termodinámico

En componentes pueden identificarse todos los componentes incluidos en la simulación, asimismo mantiene una liga con el banco de propiedades físicas.

Los métodos y los modelos son usados para calcular las propiedades termodinámicas y de transporte dentro de la simulación llamados option sets. Existen 45 options sets.

En algunas simulaciones, se requiere de información adicional y debe ser especificada la forma que serán calculadas las propiedades.

ASPEN PLUS cuenta con varios tipos de modelos termodinámicos para el cálculo de propiedades, los cuales van desde el ideal, hasta modelos de sustancias específicas como las aminas. Los modelos termodinámicos son la clave para obtener buenos resultados en una simulación. ASPEN PLUS calcula todas las propiedades termodinámicas y de transporte requeridas para simular todos los modelos de operaciones unitarias y dimensionar equipos.

En el ANEXO I; se pueden observar los modelos existentes para el cálculo de propiedades, también se encuentra información detallada sobre cada uno estos modelos incluidos en la base de datos de ASPEN PLUS, es necesario mencionar que se requiere el conocimiento de los modelos termodinámicos que se encuentran incluidos en cada "option-set" de ASPEN.; pues se puede estar utilizando un modelo inadecuado y puede correr sin problemas la simulación, sin embargo la solución no representa lo que realmente está sucediendo en el proceso.

Los modelos elegidos para la simulación del proceso fueron dos: Grayson-Streed (SYSOP2) y Redlich-Kwong-Aspen (SYSOP6). El primero se seleccionó debido a que se trata de un sistema de hidrocarburos en presencia de hidrógeno para el caso del bloque B34, y se encontró que esta ecuación se adapta muy bien a estos rangos ya que fue diseñada especialmente para este tipo de sistemas. Obteniéndose también una mayor recuperación de azufre a la salida del bloque.

El segundo modelo fue elegido ya que Redlich-Kwong es aplicable a mezclas polares como no polares, y en este caso al tener la presencia de H_2S esta ecuación es recomendable y se utilizó para el caso de los demás equipos dentro del proceso.

IV.3 Uso de los recursos de ASPEN PLUS versión 9.3

En el capítulo II se mencionaron algunos de los recursos utilizados por ASPEN para la solución de los reactores en el caso del RF-WHB y los convertidores. Estos recursos fueron utilizados para la simulación ya que dadas las especificaciones normales a las que están definidos los bloques, no se cumplía con los requerimientos esperados, por tal motivo se recurrió al menú "Design Specifications".

Fortran in-Line se emplea para proyectos que no requieren de demasiadas líneas de código y tiene el fin de calcular mediante medios alternativos algunos de los datos proporcionados en los modelos del simulador.

Mediante Fortran in-Line se escribió una rutina muy sencilla que lee la ecuación de rapidez propuesta para el caso de los reactores catalíticos y con esta realiza la simulación. ASPEN únicamente extrae la ecuación propuesta y realiza los cálculos como normalmente lo hace.

Para proyectos más complejos como la programación de modelos de usuario el proceso es diferente e incluso depende de la versión del simulador.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Capítulo V. Resultados y Análisis

Los porcentajes de error globales al comparar los datos del diagrama contra los datos obtenidos en la simulación es en promedio de 3.26 % comparando los flujos Tabla 5.1.

Se realizó una simulación en ASPEN PLUS con el propósito de implementar las modificaciones de equilibrio químico y mantener en el proceso la relación 2:1 entre el H_2S y el SO_2 a fin de alcanzar la conversión deseada. Las herramientas de ASPEN fueron usadas para simular el reactor de combustión, los convertidores catalíticos y el efecto de la relación aire-ácido en la recuperación del azufre, comparando los datos con los reportados en el balance general de la planta.

La metodología desarrollada en este trabajo puede ser aplicada en cualquier sistema de reacción donde las ecuaciones cinéticas son importantes pero el equilibrio es el que prevalece para que se pueda dar inicio al proceso.

Se encontró que las variables y criterios para la simulación de la planta son las siguientes:

La composición de gas ácido en la alimentación.

- c) La combustión de gas ácido.
 - 1. Aislamiento
 - 2. La mezcla del gas a la cámara
 - 3. Tiempo de retención.

A estas consideraciones mencionadas también en el capítulo II de este trabajo debemos agregarles el hecho de que la relación óptima entre el H_2S y el SO_2 debía ser de 2:1 para que pudiera darse la conversión en las siguientes etapas que son las catalíticas. Para el caso de las etapas catalíticas es muy importante considerar:

- a) Las condiciones a las que se alimenta el gas en el reactor catalítico y la temperatura del gas.
- b) El grado óptimo recalentamiento que se obtuvo considerando las diferentes configuraciones de acuerdo con la concentración de gas ácido en la corriente de alimentación.
- c) Las temperaturas de condensación de azufre dadas por el equilibrio de fases presente en los condensadores.
- d) Envenenamiento y regeneración de catalizadores. Que aunque no lo pudimos cuantificar por medio de este trabajo, se mencionaron las posibles causas y recursos para regenerar el catalizador.

- e) Separación del azufre arrastrado de gas efluentes que fue dependiente del mismo equilibrio de fases presente en el proceso.

Se analizó la relación existente entre el flujo de aire alimentado a la planta y se comparó este dato con el reportado por las condiciones de operación encontrándose ambos casos en el flujo requerido para mantener la relación H_2S-SO_2 de 2:1, por lo que no se presentó problema alguno en la simulación de las etapas catalíticas.

En el presente trabajo se analizó de qué manera las herramientas de la simulación se pueden utilizar para evaluar los sistemas así como las modificaciones potenciales a las unidades que forman el proceso. En general ya es conocido que primero hay que determinar la eficiencia operacional de cada una de las partes que conforman el proceso antes de que se inicie cualquier modificación importante. Esto evitará que un nuevo diseño falle debido a problemas internos u otros que hayan pasado desapercibidos.

Las regulaciones de las emisiones no son ajenas a la industria petrolera. Sin embargo, según la agencia de protección del medio ambiente de Estados Unidos (EPA), ubican al último estándar de emisión como no suficiente. Consecuentemente, los Estados Unidos junto con muchas otras regiones industrializadas proponen especificaciones para las emisiones de SO_2 al ambiente [15]:

- Los Estados Unidos EPA requerirán una reducción de 97 por ciento en el contenido del azufre del combustible diesel de su nivel actual de 500 PPM a 15 PPM. La disposición del combustible entrará efecto en junio de de 2006.
- La unión europea (EU) indica que una especificación de 50 PPM será impuesta en 2005.
- Durante los diez años próximos, Japón reducirá gradualmente el contenido del sulfuro en combustible diesel a 50 PPM.
- El diesel sueco de la clase 1 está ya en un límite de 10 ppm1.

Por lo que podemos decir que de acuerdo con los resultados de la simulación nos encontramos dentro de las especificaciones ambientales, por lo que es una base para comprobar que los datos operacionales y las consideraciones tomadas en la simulación son los adecuados para cumplir con las normas internacionales.

Tabla 5.1 Resultados y comparación de las corrientes a la salida del Horno y de emisión de gases de cola en la simulación

Recuperación total simulada	96.43%						
Recuperación total reconfig.	94.97%						
Corrientes	1	5	5R	6/aspén	6/reconfig	51	55
	D-001A-B	B34	B19	B25		B8	B9
Bloques involucrados	B9	B19	B25	B33		D-001A-B	B34
	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR		VAPOR	MIXED
Temperatura °C	42.000000	1300.000000	370.000000	280.000000	280.0000	42.000000	54.200000
Presión kg/cm ²	1.600000	1.033000	1.033000	1.460000	1.4600	1.600000	1.600000
V/F	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.0000	1.000000	0.998000
Flujo molar kgMOL/hr	230.859000	1125.752000	1125.752000	1031.577000	-----	230.859000	291.741000
Flujo másico kg/hr	8117.460000	27885.619000	27885.619000	24870.666000	23973.0400	8117.460000	9458.470000
Flujo volum m ³ /hr	3855.054000	1.453552E+05	59425.477000	33135.863000	27242.0900	3855.054000	5051.153000
Entalpía MMkcal/hr	-4.317000	2.699000	-5.988000	-13.067000	-17.0700	-4.317000	-5.836000
Flujo Masico kg/hr							
H ₂ S	6426.370000	1874.503000	1874.503000	1874.130000	1339.8200	6426.370000	6992.840000
SO ₂	0.000000	1761.782000	1761.782000	1761.091000	1414.7300	0.000000	0.000000
H ₂ O	117.070000	3220.363000	3220.363000	3213.816000	4365.5600	117.070000	496.610000
COS	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	244.6200	0.000000	0.000000
CS ₂	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	53.4900	0.000000	0.000000
CO	0.000000	1958.767000	1958.767000	1958.684000	331.5900	0.000000	0.000000
CO ₂	1371.230000	1203.327000	1203.327000	1203.225000	1270.4800	1371.230000	1371.230000
H ₂	0.000000	319.689000	319.689000	319.686000	45.6100	0.000000	0.000000
CH ₄	9.520000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000	9.520000	9.520000
N ₂	0.000000	13613.406000	13613.406000	13612.830000	13661.2800	0.000000	0.000000
O ₂	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000	0.000000	0.000000
NH ₃	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000	0.000000	395.000000

C ₂ H ₆	31.370000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	31.370000	31.370000
C ₃ H ₈	40.980000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	40.980000	40.980000
C ₄ H ₁₀	120.920000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	120.920000	120.920000
C ₂ H ₄	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
C ₃ H ₆	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
S	0.000000	3933.781000	3933.781000	927.203000	1245.8500	0.000000	0.000000
NO	0.000000	0.001000	0.001000	0.001000	0.000000	0.000000	0.000000
Corrientes	58	59	60	61	62	67	68
	B25	B21	B28	B28	B22	B30	B31
Bloques involucrados		B28		B31	B30		B22
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	VAPOR	LIQUID	VAPOR
Temperatura °C	280.000000	256.900000	165.000000	165.000000	206.900000	165.000000	206.900000
Presión kg/cm ²	1.460000	1.371000	1.360000	1.360000	1.230000	1.230000	1.230000
V/F	0.000000	1.000000	0.000000	1.000000	1.000000	0.000000	1.000000
Flujo molar kgMOL/hr	94.175000	1068.692000	87.667000	981.025000	994.513000	21.018000	981.025000
Flujo másico kg/hr	3014.954000	24870.666000	2760.692000	22109.975000	22109.975000	662.227000	22109.975000
Flujo volum m ³ /hr	1.634000	35026.824000	1.458000	26796.033000	32894.500000	0.349000	32448.385000
Entalpia MMkcal/hr	6.096000	-10.185000	5.181000	-16.326000	-14.907000	1.246000	-16.019000
Flujo Masico kg/hr							
H ₂ S	0.373000	609.193000	0.327000	608.866000	149.183000	0.018000	608.866000
SO ₂	0.691000	572.219000	0.776000	571.443000	139.403000	0.041000	571.443000
H ₂ O	6.546000	3882.448000	65.058000	3817.389000	4060.372000	15.065000	3817.389000
COS	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
CS ₂	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
CO	0.083000	1958.684000	0.110000	1958.574000	1958.574000	0.024000	1958.574000
CO ₂	0.102000	1203.225000	0.247000	1202.978000	1202.978000	0.054000	1202.978000
H ₂	0.003000	319.686000	0.003000	319.683000	319.683000	0.001000	319.683000
CH ₄	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

N ₂	0.576000	13612.830000	0.746000	13612.084000	13612.084000	0.163000	13612.084000
O ₂	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
NH ₃	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
C ₂ H ₆	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
C ₃ H ₈	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
C ₄ H ₁₀	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
C ₂ H ₄	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
C ₃ H ₆	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
S	3006.578000	2712.382000	2693.426000	18.956000	667.696000	646.862000	18.956000
NO	0.000000	0.001000	0.000000	0.001000	0.001000	0.000000	0.001000

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Corrientes	70	71/aspen	71/reconfig
	B33	B30	
Bloques involucrados	B21		
	VAPOR	VAPOR	
Temperatura °C	256.900000	165.000000	165.000000
Presión kg/cm ²	1.371000	1.230000	1.230000
V/F	0.987000	1.000000	1.000000
Flujo molar kgMOL/hr	1031.577000	973.494000	-
Flujo másico kg/hr	24870.666000	21447.746000	34644.0200
Flujo volum m ³ /hr	33387.125000	29400.695000	31783.5040
Entalpía MMkcal/hr	-13.280000	-16.519000	-13.3000
Flujo Masico kg/hr			
H ₂ S	1874.130000	149.166000	10.8300
SO ₂	1761.091000	139.361000	0.0000
H ₂ O	3213.816000	4045.308000	1787.7000
COS	0.000000	0.000000	0.9500
CS ₂	0.000000	0.000000	0.0000
CO	1958.684000	1958.550000	11.4800
CO ₂	1203.225000	1202.924000	3600.5700
H ₂	319.686000	319.683000	99.2800
CH ₄	0.000000	0.000000	0.0000
N ₂	13612.830000	13611.921000	29133.1900
O ₂	0.000000	0.000000	0.0000
NH ₃	0.000000	0.000000	0.0100
C ₂ H ₆	0.000000	0.000000	0.0000
C ₃ H ₈	0.000000	0.000000	0.0000
C ₄ H ₁₀	0.000000	0.000000	0.0000
C ₂ H ₄	0.000000	0.000000	0.0000
C ₃ H ₆	0.000000	0.000000	0.0000
S	927.203000	20.834000	0.0000
NO	0.001000	0.001000	0.0000

Gases de
Cola a
TGTU's

Corrientes	AIRE	COND	FUEL GAS	GAS ACIDO	SWS GAS	TGT RECY
Bloques involucrados	B34		B34	B8	B9	B8
	VAPOR	MISSING	VAPOR	VAPOR	VAPOR	MIXED
Temperatura °C	70.000000	0.000000	28.000000	43.000000	91.000000	32.000000
Presión kg/cm ²	1.600000	1.600000	5.000000	1.600000	1.850000	1.600000
V/F	1.000000	0.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.999000
Flujo molar kgMOL/hr	614.998000	0.000000	43.531000	211.203000	60.882000	19.656000
Flujo másico kg/hr	17556.061000	0.000000	871.090000	7367.770000	1341.010000	749.690000
Flujo volum m ³ /hr	11182.635000	0.000000	222.288000	3538.173000	1016.026000	317.602000
Entalpia MMkcal/hr	-0.801000	0.000000	-0.397000	-3.390000	-1.519000	-0.926000
Flujo Masico kg/hr						
H ₂ S	0.000000	0.000000	0.000000	6082.390000	566.470000	343.980000
SO ₂	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
H ₂ O	310.230000	0.000000	0.000000	106.550000	379.540000	10.520000
COS	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
CS ₂	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
CO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
CO ₂	0.000000	0.000000	7.660000	976.040000	0.000000	395.190000
H ₂	0.000000	0.000000	35.100000	0.000000	0.000000	0.000000
CH ₄	0.000000	0.000000	101.260000	9.520000	0.000000	0.000000
N ₂	13231.220000	0.000000	57.320000	0.000000	0.000000	0.000000
O ₂	4014.610000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
NH ₃	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	395.000000	0.000000
C ₂ H ₆	0.000000	0.000000	185.880000	31.370000	0.000000	0.000000
C ₃ H ₈	0.000000	0.000000	234.190000	40.980000	0.000000	0.000000
C ₄ H ₁₀	0.000000	0.000000	103.740000	120.920000	0.000000	0.000000
C ₂ H ₄	0.000000	0.000000	70.830000	0.000000	0.000000	0.000000
C ₃ H ₆	0.000000	0.000000	75.110000	0.000000	0.000000	0.000000
S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Capítulo VI. Conclusiones y Recomendaciones

Por medio de la simulación se obtuvo una visión general del proceso, con lo cual se cumplieron los objetivos planteados al inicio ya que se logró proponer un conjunto de alternativas para controlar la recuperación y aumentarla en base a los datos proporcionados por la nueva planta en reconfiguración, con el objetivo de reducir las emisiones de compuestos azufrados y por lo tanto disminuir el impacto ambiental. Se encontró que las variables principales de control del proceso Claus son:

- a. La relación de H_2S y SO_2 (que se debe mantener la relación 2:1)
- b. La temperatura a la entrada del reactor catalítico (para evitar exceso o temperaturas bajas en los reactivos).
- c. La temperatura de salida de condensador de azufre (para mantener viscosidad baja de azufre líquido).

También se encontró que la conversión máxima obtenida con la simulación y con todas las consideraciones de cálculo tomadas es de 96.43% comparada con la reportada en los datos de la planta que anteriormente se encontraba en 88%, y en la reconfiguración 94.59%, sin incluir el proceso Post Claus.

Para realizar el análisis de sensibilidad dentro de ASPEN se varió la cantidad de Aire de alimentación contra la recuperación de azufre en la primera etapa que es el Horno de Reacción, con lo que se puede concluir que existe una cantidad máxima de flujo de aire que puede ser alimentada al proceso en donde se logra mantener la relación más estable entre las dos especies que inician el producción de azufre elemental. Debajo de este flujo la conversión de azufre es muy poca, siendo que en esta etapa es donde se alcanza a recuperar casi el 60% del total de azufre. Por encima de este flujo la conversión de azufre comienza a disminuir ya que el SO_2 se consume totalmente.

Se sugiere que se tenga un control de flujo de aire que mantenga la cantidad del mismo para que se mantenga la relación.

Una tercera etapa catalítica no la consideramos necesaria ya que se alcanza una buena recuperación en esta simulación y en el proceso real se cuenta con las unidades de tratamiento de gases de cola. Por tanto se recomienda revisar las etapas catalíticas pues pueden presentar problemas con el catalizador como es su desactivación.

En el reactor térmico verificar siempre que se mantenga la temperatura de flama a fin de que la combustión de los gases sea la adecuada.

Mantener la temperatura adecuada en los condensadores ya que esto provocaría que tuvieran fallas al recuperar el azufre producido en las unidades descritas anteriormente.

El análisis realizado al proceso permite interpretar en forma detallada, por las facilidades que presenta el simulador, cuales son las variables que afectan de forma específica el proceso, y a su vez permite tener un control de las mismas para mejorar los resultados en la Planta.

Sin embargo, los datos de operación de la planta no corresponden a la conversión obtenida en el presente trabajo, esto es debido a que se trata de un simulador en el que las consideraciones y decisiones son tomadas por quien realiza la simulación mediante modelos de cálculo que tratan de representar el proceso, lo más parecido a la realidad.

Con todo lo anterior se logra cumplir con la propuesta de 600 Ton/día con un porcentaje de emisión de gases que se encuentra dentro de norma según lo estipulado por la NOM 137 que rige las emisiones de SO_2 a la atmósfera y calidad ambiental.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Randy Hull, Dick Watson, et al, "Expand Sulfur Plant Capacity" Special report, Hart's FUEL REFORMULATION, September/October 1995, Vol.5 n° 5.
2. G. Rayner-Canham and J. Kettle "The true allotropes of sulfur" Educ. Chem. 1991, 28, 49.
3. W. J. Bland "Sulphuric acid-Modern manufacture and uses" Educ. Chem 1984, 21,
4. S. W. Dhawale Thiosulfate: An interesting sulfuro oxyanion that is useful in both medicine and industry-But is implicated in corrosion J. Chem. Educ. 1993, 70, 12.
5. Wen, Ten-Chin, "Improve Claus simulation By Integrating kinetic limitations into equilibrium Calculations", 1986, Lamar University
6. Kunal, Karan, "An Experimental and Modeling Study of Homogeneous Gas Phase Reactions Occurring in the Modified Claus Process", Department of chemical and petroleum engineering, Calgary Alberta, December, 1998.
7. CRC Handbook of Chemistry and Physics., 1991, D.L. Lide, PHD, editor
8. Capability of the Modified Claus Process., 1982, Harold G. Paskall, final report to the Province of Alberta
9. Sulfur Recovery., 1998, Harold G Paskall and John A. Sames of Sulfur Experts, Inc.Troubleshooting Claus Plants., May 1998, Sulfur Magazine, by Randy Hauer, Colin Hunt, and John Sames
10. High Efficiency Claus Plants., March 1974, GPA Convention, paper by Rich Kerr and Robin Rankine Claus Process., 1999, .Sulfur Experts, Inc. seminar, paper by David Stevens of Black & Veatch . Pritchard Inc.
11. Baulch D. L., Cobos C."Evaluated kinetic data for combustion modeling"Journal of physical and chemical reference data (1992)
12. Chiar M., Grottoti M. G. "Refinery sulphur plant optimization" Sulphur (1997)
13. Kim Covington and Gavin McIntyre, Bryan Research & Engineering, Inc., Bryan, Texas, "Investigate Your Options", Hydrocarbon Engineering, Septemeber 2002.
14. Cervantes, Arturo, TESIS ,"Simulación y propuesta de mejoras a la planta hidrodesulfuradora de naftas en la refinería de tula, hidalgo", Facultad de Química 1993.

15. Kelly A. Hawboldt, "Kinetic modelling of key reactions in the Modified Claus plant Front End Furnace". Thesis, Department of chemical and petroleum engineering, October 1998. Calgary Alberta, U.S.A.
16. Islas Manssur José M, TESIS de maestría: "Propuesta de mejora de la eficiencia de conversión de las plantas recuperadoras de azufre en la refinería Miguel Hidalgo, en Tula Hidalgo", Facultad de Química, 1998.

PAGINACIÓN
DISCONTINUA

**ANEXO I
ASPEN PLUS options sets**

Opsetname	Modelos Termodinámicos claves
SYSOPO	Ideal/ Raoult's Law
SYSOP1	Chao-Seader
SYSOP2	Grayson-Streed
SYSOP3	Redlich-Kwong-Soave
SYSOP4	Peng-Robinson
SYSOP5	BWR-Lee-Starling
SYSOP6	Redlich-Kwong-ASPEN
SYSOP7	UNIFAC/Redlich-Kwong
SYSOP7A	UNIFAC/Redlich-Kwong/Henry's Law
SYSOP7B	UNIFAC/Nothnagel
SYSOP7C	UNIFAC/Nothnagel/Henry's Law
SYSOP7D	UNIFAC/Hayden-O'Connell
SYSOP7E	UNIFAC/Hayden-O'Connell/Henry's Law
SYSOP7L	UNIFAC(liquid-liquid)/Redlich-Kwong
SYSOP8	Wilson/Redlich-Kwong
SYSOP8A	Wilson/Redlich-Kwong/Henry's Law
SYSOP8B	Wilson/Nothnagel
SYSOP8C	Wilson/Nothnagel/Henry's Law
SYSOP8D	Wilson/Hayden-O'Connell
SYSOP8E	Wilson/Hayden-O'Connell/Henry's Law
SYSOP9	Van Laar/Redlich-Kwong
SYSOP9A	Van Laar/Redlich-Kwong/Henry's Law
SYSOP9B	Van Laar/Nothnagel
SYSOP9C	Van Laar/Nothnagel/Henry's Law
SYSOP9D	Van Laar/Hayden-O'Connell
SYSOP9E	Van Laar/Hayden-O'Connell/Henry's Law
SYSOP10	Renon(NRTL)/Redlich-Kwong
SYSOP10A	Renon(NRTL)/Redlich-Kwong/Henry's Law
SYSOP10B	Renon(NRTL)/Nothnagel
SYSOP10C	Renon(NRTL)/Nothnagel/Henry's Law
SYSOP10D	Renon(NRTL)/Hayden-O'Connell
SYSOP10E	Renon(NRTL)/Hayden-O'Connell/Henry's Law
SYSOP11	UNICUAQ/Redlich-Kwong
SYSOP11A	UNICUAQ/Redlich-Kwong/Henry's Law
SYSOP11B	UNICUAQ/Nothnagel
SYSOP11C	UNICUAQ/Nothnagel/Henry's Law
SYSOP11D	UNICUAQ/Hayden-O'Connell
SYSOP12	ASME Steam Tables
SYSOP14	Perturbed-Hard-Chain
SYSOP17	Lee-Kesler-Plöcker
SYSOP18	Redlich-Kwong-UNIFAC
AMINES	Kent-Eisenberg
SELEXOL	SELEXOL* Package
APISOUR	API Sour Water Method

*(bajo licencia de Norton Company)

ANEXO II

NORMA QUE REGULA LA EMISION DE SO₂

NORMA Oficial Mexicana NOM-137-SEMARNAT-2003, Contaminación atmosférica.- Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos.- Control de emisiones de compuestos de azufre.

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.

El Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales el 31 de enero de 2003, aprobó la presente Norma Oficial Mexicana bajo la siguiente denominación: **NOM-137-SEMARNAT-2003, Contaminación atmosférica.- Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos.- Control de emisiones de compuestos de azufre.**

Por lo expuesto y fundado, expido la siguiente:

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-137-SEMARNAT-2003.- CONTAMINACION ATMOSFERICA.- PLANTAS DESULFURADORAS DE GAS Y CONDENSADOS AMARGOS.-CONTROL DE EMISIONES DE COMPUESTOS DE AZUFRE

CONTENIDO

- 1. Objetivo**
- 2. Campo de aplicación**
- 3. Definiciones**
- 4. Especificaciones**
- 5. Requisitos**
- 6. Métodos de prueba**
- 7. Evaluación de la conformidad**
- 8. Grado de concordancia con normas y lineamientos internacionales y con las normas tomadas como base para su elaboración**

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 aquellas cuya capacidad nominal sea menor a 2 toneladas al día, de las ubicadas en plataformas marítimas, así como de las plantas utilizadas en las refinerías de petróleo.

3. Definiciones

3.1 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.

3.2 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.

3.3 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.

3.4 Carga de azufre a la planta recuperadora (S_7): 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 de emisiones y, 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.

3.5 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).

3.6 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.

3.7 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.

3.8 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.

3.9 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.

3.10 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.

3.11 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.

3.12 Gas de cola: Mezcla de gases 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 retener en el sistema de control de emisiones o en las plantas recuperadoras de azufre y que debe someterse a un proceso de oxidación térmica o equivalente para reducir su toxicidad.

3.13 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.

3.14 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.

3.15 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.

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

3.17 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.

3.18 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.

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

3.20 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).

3.21 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, Tepéjil 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 Cd. 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.

4. Especificaciones

4.1 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.

4.2 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 1.- EFICIENCIA MINIMA DE CONTROL DE EMISIONES (O DE RECUPERACION 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	E _m = 74%	$E_m = 85.35 X^{0.0144} Y^{0.0128}$	E _m = 97.5%
10-20	E _m = 74%	E _m = 90.8%	E _m = 90.8%
< 10	E _m = 74%	E _m = 74%	E _m = 74%

4.3 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.

5. Requisitos

5.1 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.

5.2 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 cuenta cada planta. En la bitácora debe registrarse como mínimo la siguiente información:

5.2.1 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 20°C, 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.

5.2.2 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.

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

5.3. 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.

5.3.1 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.

5.3.2. 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.

5.3.3 Los responsables de la operación de estas plantas deberán instalar y mantener en buenas condiciones Plataformas y Puertos de Muestreo de acuerdo a lo señalado en la Norma Mexicana NMX-AA-009-SCFI-1993, en cada una de las chimeneas de los oxidadores térmicos para la colocación permanente del Sistema de Monitoreo Continuo de Emisiones de SO₂.

Para verificar el funcionamiento del equipo en la chimenea de cada oxidador térmico, deben instalarse por lo menos 2 puertos de muestreo adicionales, colocados 30 centímetros debajo de los requeridos en la NMX-AA-009-SCFI-1993 y formando un ángulo de 45°, a los cuales se tendrá acceso con la plataforma de muestreo.

6. Métodos de prueba

6.1 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:

$$E = 100\% (S_T - S_{GC}) / S_T$$

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;

S_T 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;

S_{GC} 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.

6.2 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:

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

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 Vénturi, 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.

6.3 Determinación de la cantidad de azufre en el gas de cola S_{cc} : 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 :

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

6.3.1 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:

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

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;

N_2 aire (Kg-mol/día) es el flujo molar de nitrógeno que entra a la planta recuperadora; es igual al flujo molar de nitrógeno en el gas de cola, se determina conforme a la ecuación siguiente:

$$N_{\text{aire}}(\text{Kg mol/día}) = F_{\text{aire}}(\text{MMPCD}) \cdot \% \text{mol N}_2(\text{bh})_{\text{aire}} \cdot 11.3877$$

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 cúbicos por día (MMPCD) que entra a la planta recuperadora.

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

$$S_v(\text{ton/día}) = \% \text{mol } S_v \cdot 7.65 \left(\frac{N_{\text{aire}}(\text{Kgmol/día})}{\% \text{mol N}_2(\text{bh})} \right) \cdot 0.032064$$

$$\% \text{mol } S_v = \text{antilog} \left(6.0849 - \frac{4087.8}{T + 273} \right) \cdot 100$$

En donde:

T es la temperatura de salida del gas de cola en °C;
P abs es la presión de vapor del azufre; en Kg/cm²
%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.

Esta fórmula es válida para temperaturas del vapor de azufre comprendidas entre 100 y 200°C.

6.4 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:

- Operaciones de paro, liberación y enfriamiento de la planta recuperadora para mantenimiento preventivo y correctivo, siempre que no excedan de 96 horas.
- Operaciones de estabilización durante el arranque de la planta, siempre que no excedan de 48 hrs.
- Contingencias que impliquen la salida de operación del sistema de reducción de emisiones o partes del mismo, siempre que no excedan de 24 horas.

6.5 Con fines de comprobación, se compara 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(SO₂), ton/día), con el valor obtenido de S_{GC}, la cantidad de azufre en el gas de cola y se debe cumplir la relación siguiente:

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

6.6 Los responsables deben informar en la tabla 2.3.1 de la Cédula de Operación Anual lo siguiente:

6.6.1 La emisión total anual de bióxido de azufre.

6.6.2 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.

7. 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 aprobados en términos de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización.

A partir del año 2005, la Secretaría únicamente reconocerá los informes basados en resultados expedidos por laboratorios acreditados y aprobados de conformidad con las disposiciones de la ley en la materia.

8. 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.

REFERENCIAS

DIARIO OFICIAL DE LA NACION

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.

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 de la Federación** el 13 de diciembre de 1993.
- NMX-AA-023-1986 Protección al ambiente.- Contaminación atmosférica.- Terminología. Publicada en el **Diario Oficial de la Federación** 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.