



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

“DIAGNÓSTICO DEL ESTADO DE OPERACIÓN Y PROPUESTA DE MEJORA  
PARA LA PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE No.2 DE LA REFINERÍA  
“ING. ANTONIO DOVALÍ JAIME” DE SALINA CRUZ OAXACA”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA – INGENIERIA EN  
PROCESOS DE REFINACIÓN

P R E S E N T A:

I.Q. FERNANDO CARREÓN MARTÍNEZ.

TUTOR:

DR. MARTÍN GUILLERMO HERNÁNDEZ LUNA.



MEXICO, D.F.

2010



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 :**       **Dr. José Antonio Muñoz Arroyo.**

**Secretario:**       **Dr. Fernando Barragán Aroche.**

**Vocal :**           **Dr. Fidel Vizcaíno García.**

**1er. Suplente:** **Dr. Pedro Roquero Tejeda.**

**2do. Suplente:** **Dr. Martín Guillermo Hernández Luna.**

**Sitio donde se desarrolló la tesis:**

Laboratorio de Investigación de procesos L-233 Conjunto E  
Departamento de Ingeniería Química  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

**Asesor del tema:**



Dr. Martín Guillermo Hernández Luna.

**Sustentante:**



I.Q. Fernando Carreón Martínez

*Dedicatoria:*

*A mi familia, motivación en la vida.*

*A mis Padres, por su cariño y apoyo incondicional.*

*Agradecimientos:*

*A los Ingenieros:*

*Rolando Ruiz Martínez y Javier Bautista Salinas, quienes confiaron en mí para la ejecución de este proyecto.*

*A los Doctores:*

*Martín Guillermo Hernández Luna, Manuel Vázquez Islas, Fernando Barragán Aroche y Antonio Valente Barderas, por su inigualable ejemplo, experiencia y conocimientos aportados para la ejecución de este trabajo.*

## INDICE

	Página
<b>Objetivo.</b> _____	1
<b>Importancia de la recuperación de azufre.</b> _____	2
<b>Capítulo 1 Descripción de los procesos de recuperación de azufre</b> _____	4
1.1. El proceso Claus_____	5
1.2. Procesos de recuperación de azufre.....	7
1.2.1. El proceso en flujo directo (straigth flow).....	7
1.2.2. El proceso en flujo dividido (split flow).....	8
1.2.3. Unidades con recirculación de azufre.....	9
1.2.4. Opciones de calentamiento del gas de proceso.....	11
1.2.5. Variaciones del proceso Claus.....	12
1.2.5.1. Procesos Claus oxigenados.....	12
1.2.5.2. Procesos que incrementan la recuperación de H <sub>2</sub> S.....	17
1.2.5.2.1. Procesos de oxidación selectiva.....	17
1.2.5.2.2. Procesos que operan abajo del punto de rocío.....	20
1.2.5.2.3. Procesos en gases de cola.....	25
1.2.5.2.4. Procesos en gases de cola reducidos.....	27
<b>Capítulo 2 Bases fisicoquímicas del proceso Claus</b> _____	30
2.1. Análisis del proceso. _____	31
2.1.1. Propiedades del azufre.....	31
2.1.2. Cinética de la reacción de Claus.....	39
2.1.3. Equilibrio termodinámico de la reacción de Claus.....	40
2.1.4. Estequiometría de la reacción de Claus.....	46
2.1.5. El diagrama triangular.....	47
2.1.6. Control del proceso.....	49
2.1.7. Analizadores de relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> .....	49
2.1.8. Reacciones secundarias.....	51
2.1.9. Análisis gráfico del proceso Claus.....	54
2.2. Catalizadores de la reacción de Claus. _____	57
2.2.1. Catálisis.....	57
2.2.2. Catalizadores de la reacción Claus.....	57
2.2.3. Que es la alúmina?.....	58
2.2.4. Usos de la alumina.....	62
2.2.5. Catalizadores base alúmina mejorados.....	62
2.2.6. Desactivación del catalizador. ....	63
2.2.6.1. Sinterización.....	63
2.2.6.2. Envejecimiento.....	64
2.2.6.3. Condensación de azufre.....	65
2.2.6.4. Obstrucción por carbón.....	67
2.2.6.5. Sulfatación.....	67

<b>Capítulo 3 Diseño del simulador</b> _____	<b>68</b>
3.1. Objetivos del simulador.....	69
3.2. Proceso a simular.....	69
3.3. Consideraciones.....	73
3.4. Datos requeridos para la simulación.....	73
3.5. Herramientas de simulación.....	74
3.6. Arquitectura del simulador.....	75
3.7. Método de cálculo.....	81
3.7.1. Balance de materia en reactor térmico y recalentadores.....	81
3.7.2. Equilibrio termodinámico.....	83
3.7.3. Convergencia.....	87
3.7.4. Balance de materia en reactores catalíticos.....	89
3.7.5. Punto de rocío de la mezcla gaseosa.....	89
3.8. Manual de operación del simulador.....	92
3.8.1. Captura de datos.....	92
3.8.2. Selección de datos.....	92
3.8.3. Simulación.....	93
3.8.4. Consulta de resultados.....	93
3.8.5. Manejo del histórico de datos.....	94
3.8.6. Solución paso a paso.....	94
3.8.7. Estimación del parámetro A.....	96
3.8.8. Estado de catalizadores.....	96
3.8.9. Calculadora Claus.....	105
<b>Capítulo 4 Situación actual de la planta recuperadora de azufre No.2.</b> _____	<b>107</b>
4.1. Equipos con problemas.....	108
4.2. Resultados de simulación del proceso.....	108
4.2.1. Carga a la planta.....	108
4.2.2. Reactor térmico.....	109
4.2.3. Caldereta de recuperación de calor.....	113
4.2.4. Condensadores de azufre.....	116
4.2.5. Recalentadores de gas de proceso.....	117
4.2.6. Reactores catalíticos.....	120
4.2.7. Rendimiento del proceso.....	124
4.3. Optimización del proceso actual.....	126

<b>Capítulo 5 Propuestas de mejora.</b>	<b>127</b>
5.1. Propuestas de mejora.....	128
5.1.1. Carga a proceso.....	128
5.1.2. Caldera de recuperación de calor.....	129
5.1.3. Recalentadores. ....	129
5.1.4. Reactores catalíticos.....	129
5.1.5. Analizador de relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> .....	129
5.2. Simulación del proceso con las modificaciones propuestas.....	130
5.2.1. Resultados.....	130
<b>Conclusiones</b>	<b>136</b>
<b>Anexos</b>	<b>139</b>
A. Analizador de relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> BRM-942-TG GAS.....	140
B. Analizador de relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> H2S-220 Applied Analytics.....	144
C. Balance de masa situación actual.....	146
D. Balance molar condiciones de diseño.....	147
E. Balance de masa condiciones de diseño.....	148
F. Balance molar propuesta de cambio.....	149
G. Balance de masa propuesta de cambio.....	150
<b>Referencias.</b>	<b>151</b>

---

## **Objetivo.**

El objeto del presente trabajo es efectuar el análisis de la situación actual de la planta de azufre No.2 de la refinería "Ing. Antonio Dovalí Jaime" ubicada en Salina Cruz, Oaxaca, esto efectuando la simulación del proceso en condiciones de operación y de diseño, para identificar áreas de mejora. Elaborar propuestas de cambio y emitirlas previa evaluación. Lo anterior tiene como meta el cumplimiento de la NOM-148-SEMARNAT-2006, relativa a los límites mínimos de conversión de ácido sulfhídrico a azufre en plantas como la que nos ocupa.

---

## Importancia de la recuperación de azufre.

El azufre se halla presente en todas las actividades humanas relacionadas con el uso de combustibles fósiles, los compuestos de azufre están presentes en mayor o menor grado en casi todas las materias primas empleadas comúnmente para la producción de energía, esto es gas natural, carbón y petróleo.

El uso de combustibles con contenido de azufre invariablemente originará la emisión de productos de combustión con óxidos de azufre, mismos que al dispersarse en la atmósfera pueden afectar directamente la salud de los humanos y animales al ingresar al tracto respiratorio, así como la degradación de los ecosistemas a través de la lluvia ácida, fenómeno originado por la reacción química de los óxidos de azufre con la humedad presente en la atmósfera y que durante las precipitaciones pluviales pasa de la atmósfera a mares, ríos, lagos y suelo en forma de ácido sulfúrico diluido.

La constante acidificación de suelos y cuerpos de agua genera graves alteraciones en el equilibrio ecológico de todas las cadenas alimenticias, el efecto más notorio es en la salud y distribución de especies vegetales.

La lluvia ácida afecta también edificios y monumentos históricos creados por el hombre.

En el petróleo, el azufre se halla presente en forma de compuestos orgánicos; mercaptanos, sulfuros o tiofenos principalmente, además de algunas pequeñas cantidades de azufre elemental. Dependiendo de su origen, el petróleo puede contener azufre desde algunas ppm hasta más del 5% en peso. En México la tendencia es que los yacimientos de petróleo crudo tienen un contenido cada vez más alto de azufre lo cual incrementa la importancia y dificultad de la remoción de azufre de los combustibles.

Desde hace varias décadas se ha destacado la importancia de minimizar la emisión de óxidos de azufre a la atmósfera y numerosos países han emitido normas ambientales para regular las actividades que impliquen el uso de combustibles fósiles, mismas que se han tornado cada vez más estrictas.

Existen normas ambientales para limitar el contenido de azufre en los combustibles y normas ambientales para las fuentes fijas, esto es unidades industriales.

En una refinería, para la producción de combustibles de bajo contenido de azufre se requiere aplicar el proceso de hidrodesulfuración a las corrientes de destilados obtenidos a partir del petróleo crudo, proceso mediante el cual los compuestos de azufre se hacen reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador para removerlos en fase gas como ácido sulfhídrico.

El gas obtenido de los procesos de hidrodesulfuración, así como el obtenido en el proceso de desintegración catalítica de gasóleos es enviado a unidades Girbotol (sistema de endulzamiento de gas), destinadas a separar los hidrocarburos ligeros del gas de proceso del ácido sulfhídrico y bióxido de carbono asociados a estos.

Del proceso girbotol se obtiene una corriente concentrada de ácido sulfhídrico con trazas de hidrocarburos y bióxido de carbono, denominada gas ácido. Debido a la toxicidad del ácido sulfhídrico, este gas no puede emitirse directamente a la atmósfera, ni tampoco es aceptable quemarlo en los quemadores elevados (flare) ya que prácticamente no existirá ningún beneficio ambiental al convertir mediante la combustión todo el azufre presente en el ácido sulfhídrico a óxidos de azufre (SOx). Esta corriente debe ser enviada a una Unidad de Recuperación de Azufre.

Actualmente la emisión de azufre en las unidades de recuperación de azufre se halla normada, con el objeto de garantizar la operación eficiente de estas plantas cuyo objetivo

---

es transformar el ácido sulfhídrico a azufre elemental y obtener un producto de alta pureza, el cual tiene amplias aplicaciones en la industria química.

Para las refinerías es un objetivo cumplir con la normatividad en materia ambiental y en el caso específico de las unidades de recuperación de azufre se debe cumplir la Norma Oficial Mexicana:

NOM-148-SEMARNAT-2006, Contaminación atmosférica.- Recuperación de Azufre proveniente de los procesos de refinación del petróleo (ref.1).

La cual supervisa mediante balances diarios y trimestrales la emisión de dióxido de azufre a la atmósfera efectuando la contabilidad del azufre que entra a la refinería en el crudo y su salida en los productos terminados, toneladas de azufre embarcadas, la diferencia corresponde a la emisión a la atmósfera, estas emisiones corresponden a tres fuentes:

- Emisión de gases en quemadores a fuego directo y hornos de calderas.
- Descarga de gases a la atmósfera producto de la regeneración de catalizador en el proceso de craqueo catalítico de gasóleos.
- Descarga a la atmósfera de las unidades de recuperación de azufre.

La norma establece que las unidades construidas antes de la fecha de emisión de la norma deben tener una eficiencia de recuperación de azufre no menor al 90% y en el caso de unidades construidas después de la fecha de emisión deberán tener una eficiencia de recuperación no menor al 95%.

---

# **Capítulo 1**

## **Descripción de los procesos de recuperación de azufre**

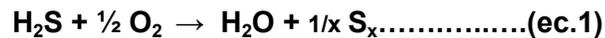
---

## Descripción de los procesos de recuperación de azufre.

### 1.1. El proceso Claus de recuperación de azufre.

El objetivo del proceso de recuperación de azufre en una refinería es procesar la corriente denominada gas ácido, que contiene ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) y bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y disponer del H<sub>2</sub>S de una manera segura convirtiéndolo a azufre elemental (S<sub>x</sub>), una materia de fácil manejo y que tiene valor comercial.

La reacción química principal de este proceso es:



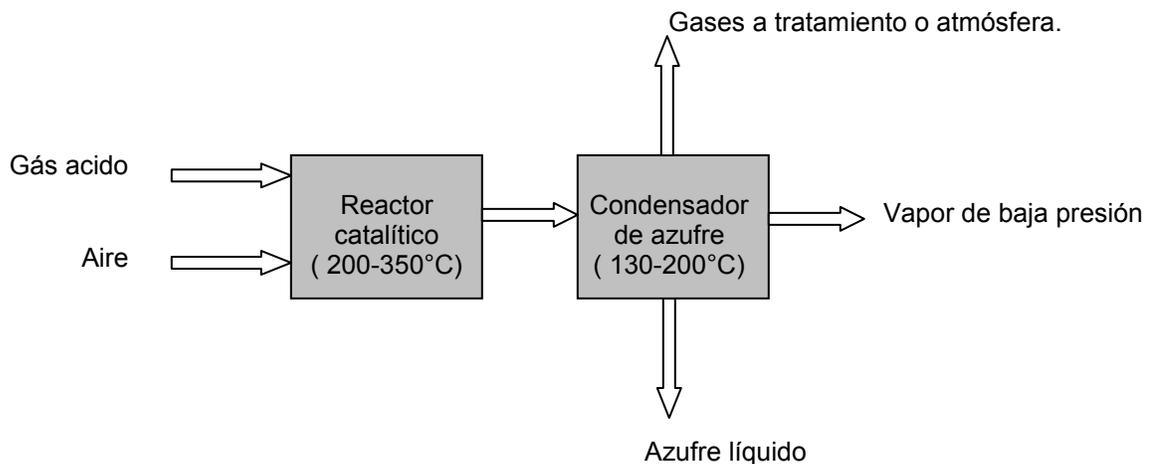
Misma que puede indicarse como:



La reacción de Claus permite obtener azufre elemental, a partir de la combustión parcial de una tercera parte de H<sub>2</sub>S suministrado (ec.2) y la reacción en fase gas entre el H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> (ec.3).

Al proceso de recuperación de azufre se le conoce comúnmente como “Proceso Claus” en honor de su inventor; Carl Friedrich Claus, químico inglés quien registro su patente en 1883. Originalmente el proceso Claus fue desarrollado con la finalidad de recuperar azufre durante la producción de carbonato de sodio por el método de Le Blanc. (ref.2).

Figura 1.1.1 Esquema del proceso Claus original. (ref.2)



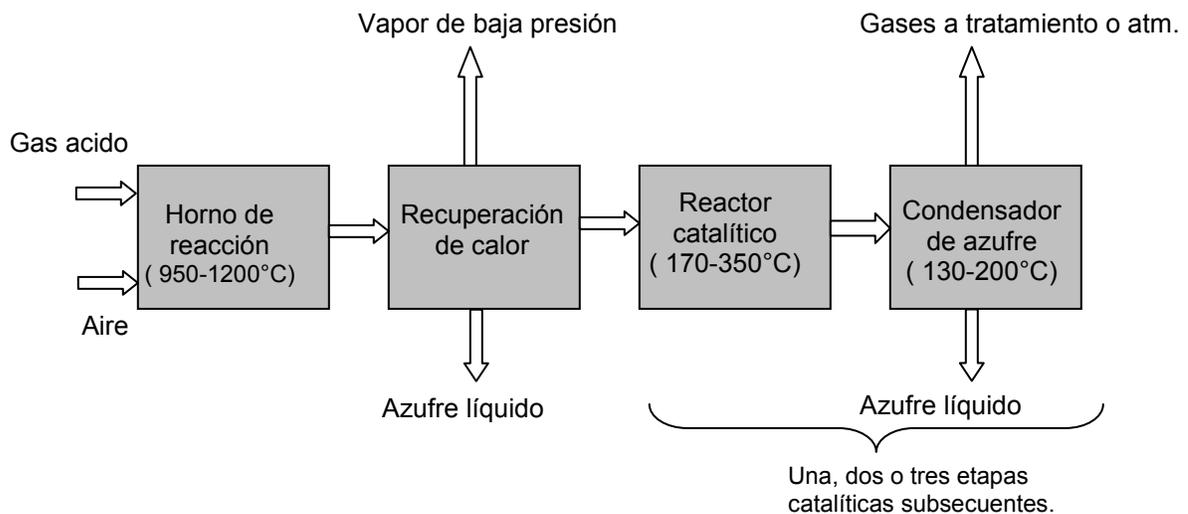
---

La reacción utilizaba bauxita como catalizador, pronto se observó que operando a menores temperaturas el rendimiento era mayor, debido a que el único medio de remoción del calor de reacción era por radiación, la temperatura era controlada manipulando el espacio velocidad de los gases, lo cual era una gran restricción debido a la naturaleza exotérmica del proceso. (ref.3).

El proceso Claus ha sufrido varias modificaciones, siendo la más importante la hecha por I.G. Farbenindustrie A. G. en 1936, que consistió en la adición de una etapa térmica antes de la etapa catalítica. Este cambio no solo aumentaba la capacidad del proceso, además permitía la recuperación energética del calor antes disipado. Con este cambio la capacidad de proceso se incrementó unas cincuenta veces.

Las plantas recuperadoras de azufre existentes conservan el mismo principio que el proceso Claus modificado. (ref.3).

Figura 1.1.2 Esquema del proceso Claus modificado. (ref.2).



Para corriente de gas ácido concentrado una de las principales ventajas de esta configuración es que en la etapa térmica y posterior enfriamiento se obtiene una conversión del orden del 40 a 52 %, dependiendo de la concentración del gas alimentado. Además la dilución del gas ácido con el nitrógeno presente en el aire de combustión permite una diferencial de temperatura adecuada para la operación de las etapas catalíticas subsecuentes.

El proceso Claus puede tratar corrientes de gas ácido con contenido de H<sub>2</sub>S desde 10 a 100%. La conversión puede variar entre 96 y 98% sobre el contenido de azufre en la entrada, además de tener una gran flexibilidad en el volumen de carga la cual puede variar hasta la quinta parte del caudal de diseño.

Con algunas modificaciones en los quemadores el proceso admite carga proveniente de torres tratadoras de agua ácida con altas concentraciones de amoníaco.

---

El proceso Claus se adapta muy bien a los caudales y composiciones del gas ácido en una refinería.

Desde 1938 se han mejorado los diseños adicionando más lechos catalíticos y mejorando la condensación de azufre en diferentes etapas, para desplazar el equilibrio de la reacción hacia las condiciones de máxima recuperación de azufre.

## 1.2. Configuraciones del proceso.

Existen tres configuraciones básicas para operar el proceso Claus, el procesamiento a flujo directo (straight flow), el procesamiento en flujo dividido (split flow) y las unidades con recirculación de azufre. La elección del esquema depende básicamente de la concentración de H<sub>2</sub>S presente en el gas ácido a tratar, aunque influyen también la velocidad de flujo, la estabilidad en la composición y la economía (ref. 4). La siguiente tabla muestra los criterios básicos para seleccionar la configuración del proceso Claus en base a la concentración de H<sub>2</sub>S en base seca (ref.5).

Tabla 1.2.1 Criterios para la selección de la configuración del proceso Claus.

%mol H <sub>2</sub> S en gas ácido.	Configuración
50-100	Flujo directo
40-53	Flujo directo con precalentamiento de la alimentación y/o aire.
25-40	Flujo dividido
12-25	Flujo dividido con precalentamiento de alimentación y/o aire
7-12	Flujo dividido con precalentamiento de la alimentación y/o el aire más gas combustible.
<7	Reciclo de azufre.
50-100 ( con NH <sub>3</sub> )	Flujo directo con quemador de amoniaco.

Estos criterios son generales y son referencia para la elección de la configuración óptima tras la revisión de las condiciones particulares del gas ácido a tratar.

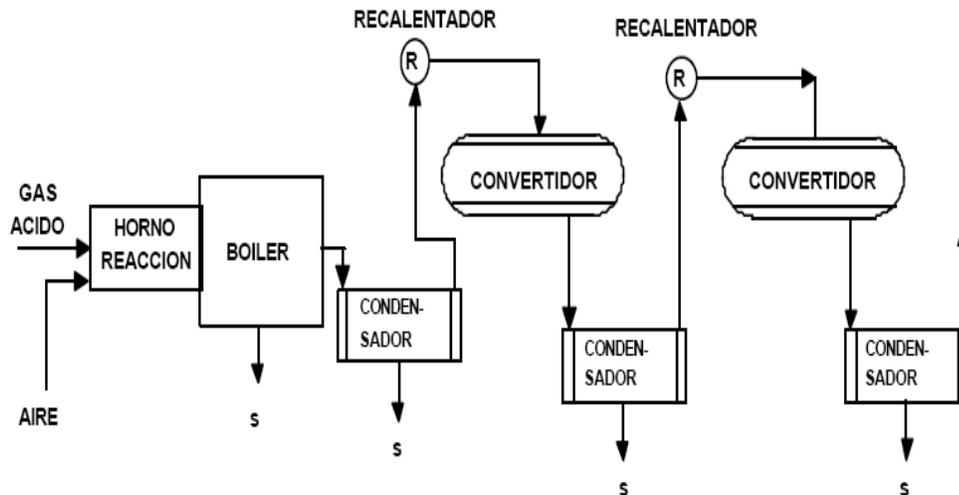
### 1.2.1. El proceso en flujo directo. (straight flow).

En el proceso a flujo directo la corriente de gas ácido se mezcla con la cantidad de aire necesaria para oxidar una tercera parte del H<sub>2</sub>S presente, así como todos los hidrocarburos presentes, se alimenta directamente al horno de reacción en donde se lleva a cabo la etapa térmica del proceso, a temperaturas del orden de 980 a 1370°C. La conversión en la etapa térmica es del orden de 60 a 70% del H<sub>2</sub>S a azufre elemental. El azufre se enfría en una caldera donde típicamente se produce vapor de alta presión. Sin embargo como se indica en la ecuación 3 la reacción de producción de azufre elemental es reversible y de la caldera se obtienen conversiones del orden de 40 a 52 %. En el condensador se retira el azufre elemental en forma líquida, los gases que salen del primer condensador son recalentados a una temperatura que fluctúa entre 230 y 280 °C, para este efecto existen varios métodos además del intercambio de calor y se discutirán mas

adelante. El objetivo de calentar el gas es que la temperatura del gas que sale del convertidor catalítico anterior, esté por encima de la temperatura de rocío del azufre en fase vapor y evitar que se deposite en el catalizador y lo desactive. La cama catalítica consiste básicamente de alúmina aunque existen algunas otras opciones que se discutirán mas adelante. Otro condensador enfría los gases para eliminar el azufre de la corriente gaseosa. Estas dos ultimas etapas; reacción y condensación se pueden repetir una o dos veces más. Conforme se va avanzando en el proceso la temperatura de rocío del azufre disminuye en función de la cantidad de azufre retirado en los condensadores. Por lo cual la temperatura de operación de los reactores también disminuye. Las temperaturas del segundo y tercer convertidor fluctúan entre 200-220°C y 180-210°C respectivamente. Los gases de cola se incineran antes de enviarse a la atmósfera, ya que aun contienen pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S.

El proceso de flujo directo se emplea en corrientes de más de 50% mol de H<sub>2</sub>S en el gas ácido, dependiendo de la concentración del ácido, dos convertidores catalíticos permitirán convertir entre el 90 y 95% del H<sub>2</sub>S alimentado. Al agregar un tercer reactor catalítico, la conversión puede llegar a 96-97 %. No se agrega un cuarto reactor catalítico por razones económicas, ya que solo incrementa la conversión en el orden de un punto porcentual (ref.6).

Figura 1.2.1 Proceso a flujo directo.



### 1.2.2. El proceso en flujo dividido (split flow).

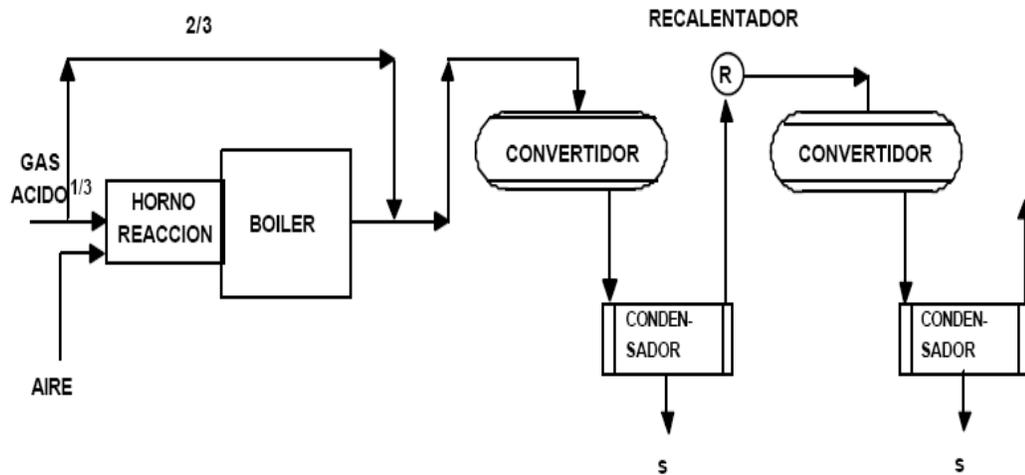
El proceso a flujo dividido emplea dos corrientes de gas ácido de bajo contenido de H<sub>2</sub>S, se requiere que la temperatura de flama en el horno sea superior a 925°C, para asegurar una combustión estable, que no se puede alcanzar alimentando la totalidad del gas al horno. La corriente que se introduce al horno corresponde a la tercera parte o más del gas ácido y el aire necesario para efectuar la transformación de 1/3 del H<sub>2</sub>S total a SO<sub>2</sub>.

---

Debido a esto, la producción de azufre elemental en la etapa térmica se reduce y poco o nada se obtiene. Las etapas posteriores del proceso a flujo dividido son las mismas que en el proceso a flujo directo.

Como se detalla en la tabla 1.2.1 existen configuraciones con precalentamiento del aire y/o el gas ácido antes de su ingreso al convertidor térmico. La figura 1.2.2 muestra un proceso de este tipo.

Figura 1.2.2 Proceso a flujo dividido.



### 1.2.3. Unidades con recirculación de azufre.

Para corrientes de gas ácido de bajo contenido de  $H_2S$  (menor a 10 %), se requiere que la temperatura de flama en el horno sea superior a  $925^{\circ}C$ , para asegurar una combustión estable y que ya no es posible obtener con el proceso de flujo dividido. Se opta por efectuar la recirculación de parte de azufre elemental obtenido en el proceso al convertidor térmico, lo cual permite mantener la estabilidad de la flama y el proceso en condiciones estables.

Figura 1.2.3 Proceso con recirculación de azufre.

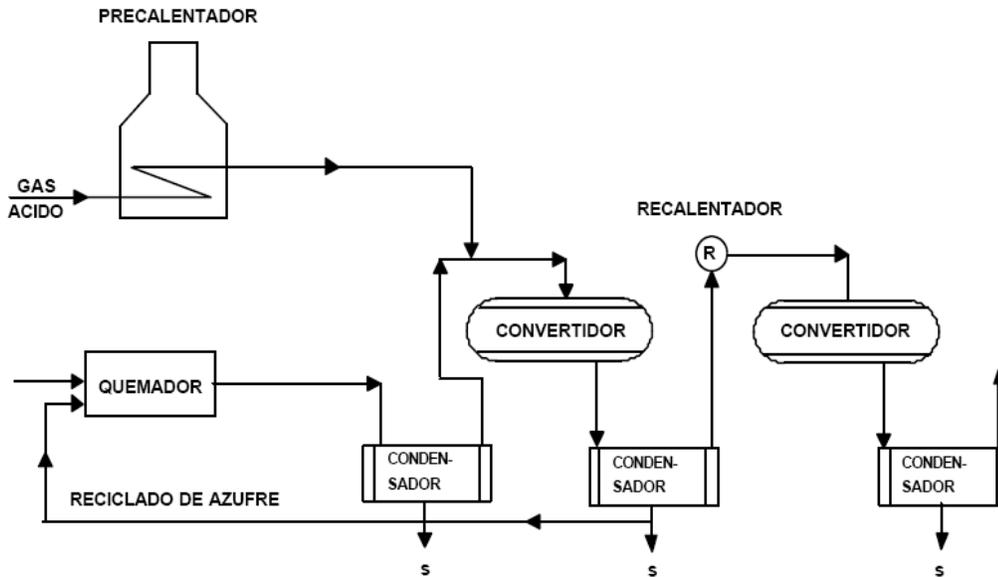
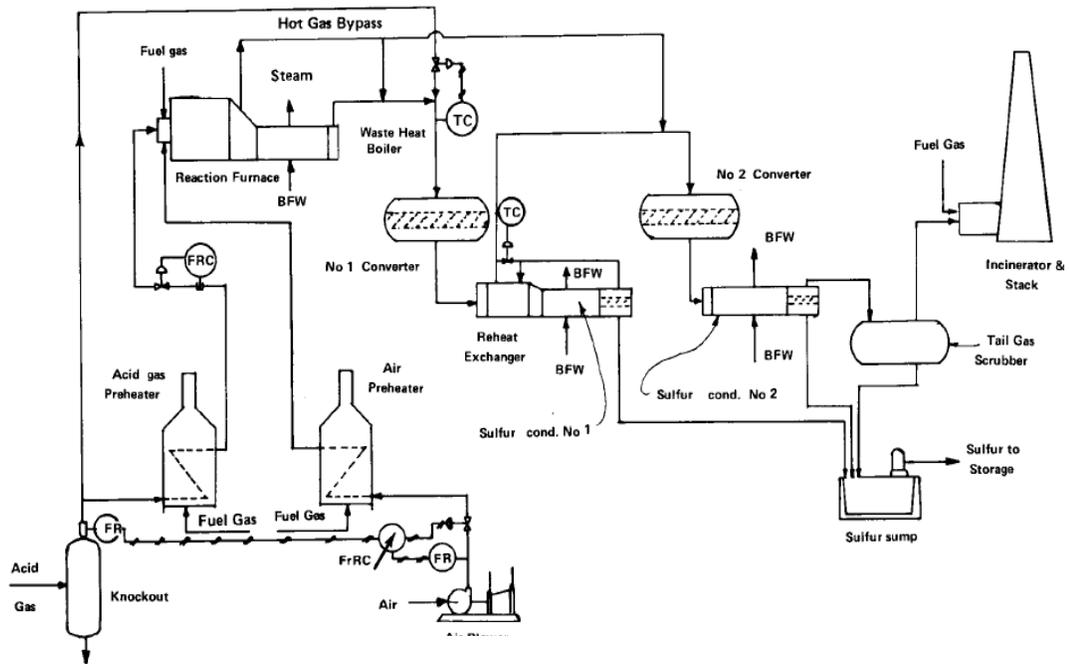


Figura 1.2.4 Proceso a con precalentamiento del aire y gas ácido.



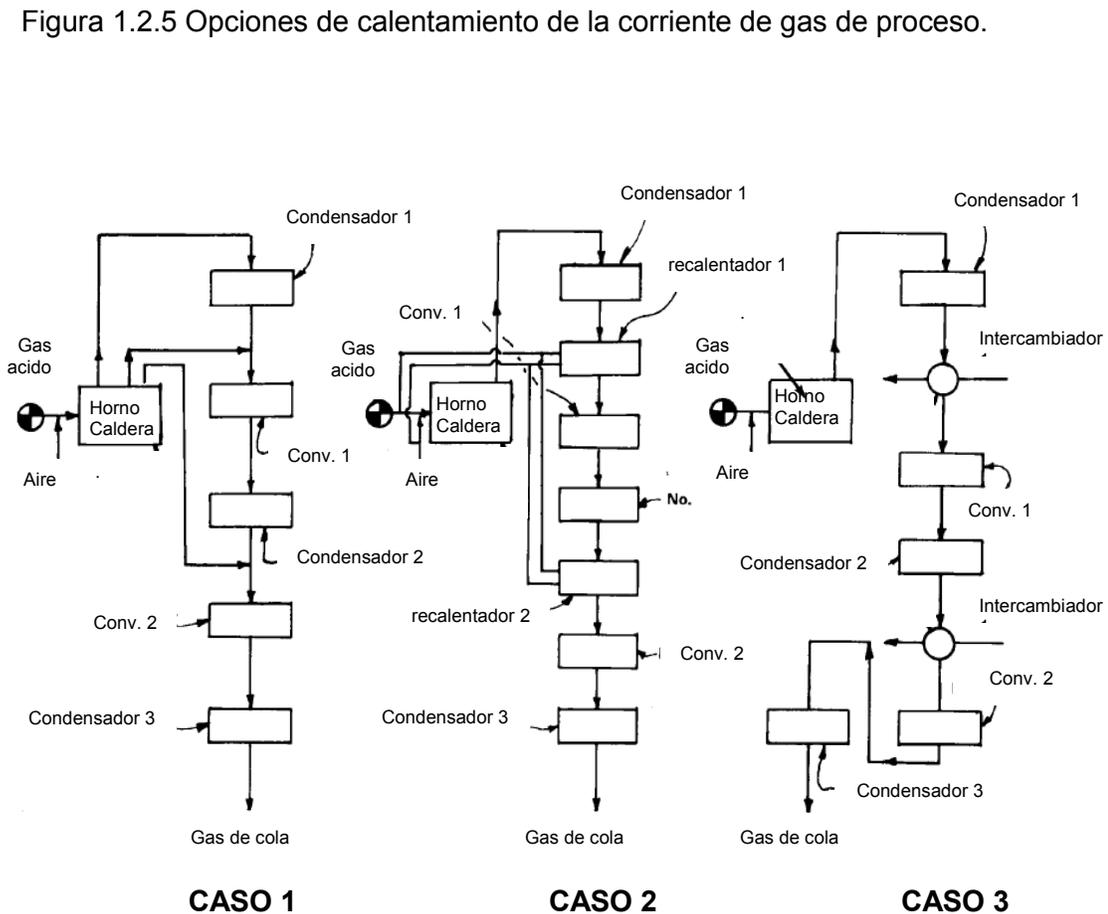
### 1.2.4. Opciones de calentamiento del gas de proceso.

Un criterio de diseño importante en la elección del proceso Claus es el procedimiento mediante el cual la mezcla gaseosa se lleva a la temperatura de diseño antes de ingresar a los convertidores catalíticos. En la figura 1.2.5 se muestran estos métodos adicionales (ref.7).

El caso 1 corresponde al "By pass caliente", método en el que el gas frío proveniente de los condensadores es mezclado y calentado con una corriente de gas caliente que proviene de uno de los pasos de la caldera.

El caso 2 corresponde al uso de quemadores en línea, uno antes de cada convertidor catalítico, que oxidan una parte del gas ácido que se desvía de la corriente de alimentación y una vez mezclado con el gas de proceso alcanzan la temperatura óptima de ingreso a los reactores catalíticos. Este caso corresponde al de la planta recuperadora de azufre de la Ref. "Ing. Antonio Dovalí Jaime" de Salina Cruz, Oaxaca.

El caso 3 corresponde al uso de equipos de intercambio de calor, el calentamiento se lleva a cabo con vapor.



---

Los tres métodos de recalentamiento dan como resultado recuperaciones globales de azufre ligeramente diferentes, cada método muestra ciertas ventajas dependiendo de circunstancias particulares.

El caso 1 tiene como inconveniente que presenta una ligera disminución en la conversión que los otros dos casos, esto debido al paso de una fracción con mayor % de H<sub>2</sub>S a (proveniente de la caldereta) a la entrada a cada reactor.

Por ejemplo, el caso 2 requiere de tres quemadores en línea adicionales, que requieren control, para obtener una alta eficiencia y flexibilidad cada quemador se equipa con controles de flujo y relacionadores de aire-gas ácido, esta instrumentación mas todas las líneas auxiliares hacen más costoso al caso 2 que al caso 1.

El caso 3 es el que requiere de mayor inversión de capital. Se requiere del suministro de un servicio, pero es un proceso más fácil de controlar y provee mejores rendimientos ya que a través del mismo la relación H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> es continua.

Existe un caso 4, no ilustrado aquí, que requiere de mayor inversión de capital, utiliza intercambiadores gas-gas ubicados entre los condensadores y los convertidores, que tienen velocidades de transferencia de calor muy bajas y requieren de grandes áreas de contacto. El proceso es complejo ya que requiere diseñar los convertidores para que sus temperaturas de salida satisfagan los requerimientos de precalentamiento, por lo cual se observa muy poca flexibilidad para trabajar a bajas cargas y con fluctuaciones importantes en la concentración de H<sub>2</sub>S, casos en los que se requerirá calentamiento auxiliar (ref.7).

### **1.2.5. Variaciones del proceso Claus.**

El propósito de esta sección es mostrar las opciones tecnológicas y desarrollos sobre el proceso Claus modificado y que tienen como objetivo efectuar la máxima recuperación de H<sub>2</sub>S de las corrientes de gas ácido y que son opciones para el cumplimiento de la normatividad ambiental vigente para la operación de unidades recuperadoras de azufre (SRU's).

#### **1.2.5.1. Procesos Claus oxigenados.**

Existen diversas variantes del proceso Claus para manejar cargas con bajo contenido de H<sub>2</sub>S o bien cargas con grandes variaciones en la concentración y flujo de H<sub>2</sub>S, se describen las siguientes tecnologías:

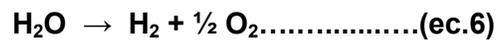
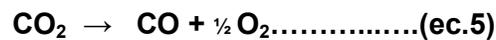
- Quemador multipropósito con oxígeno Lurgi.
- Proceso COPE.
- Proceso BOC.

Cabe señalar que estas variaciones no incrementan la eficiencia de recuperación de azufre del proceso, pero permiten el manejo de cargas de contenido variable provenientes de múltiples unidades tratadoras de gas o con otros contaminantes (ref.9).

---

### Quemador multipropósito con oxígeno Lurgi.

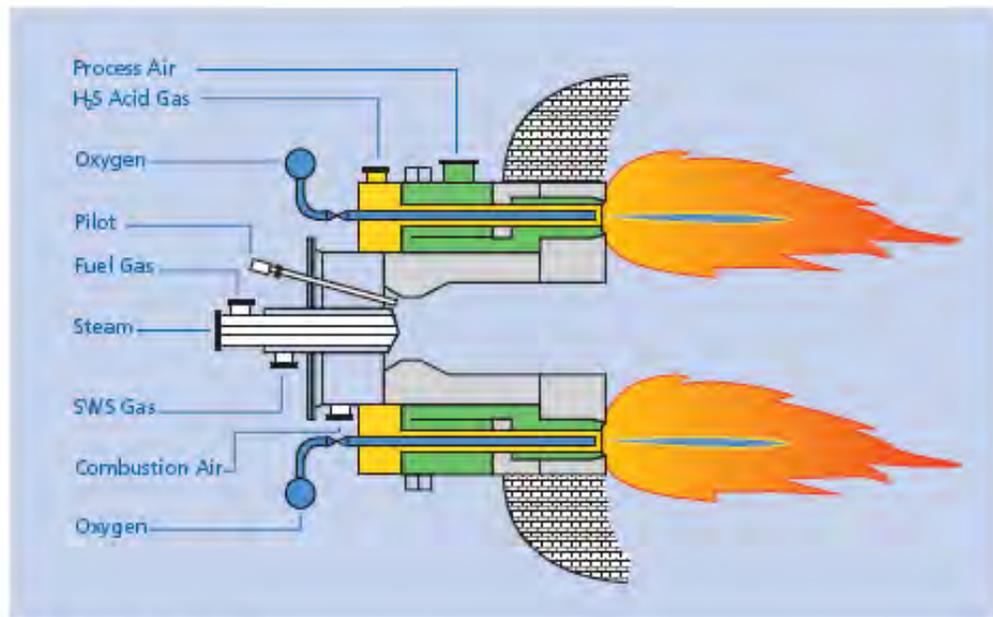
La variante en este tipo de quemador es que puede funcionar con aire, aire con oxígeno o solo oxígeno. Como se ve en la figura 1.2.6 Lo que ocurre es la combustión de parte del gas ácido con alta concentración de oxígeno y a muy alta temperatura en el centro de la flama. En estas condiciones se llevan a cabo otras reacciones; primero el  $H_2S$  se descompone en hidrógeno y azufre bimolecular  $S_2$  directamente, la formación de agua se reduce (ec.4). De manera simultánea el dióxido de carbono se reduce a monóxido de carbono y oxígeno (ec.5) y el agua a hidrógeno y oxígeno (ec.6). El oxígeno liberado reaccionará con más  $H_2S$  para formar más  $SO_2$  de acuerdo a (ec.2) como se describió en la reacción Claus.



Las reacciones descritas son altamente endotérmicas y le dan control a la temperatura del convertidor térmico, además del efecto envolvente de la flama producto de la mezcla aire gas ácido que tiene menor temperatura.

Este quemador también está diseñado para el quemado de gas amoniacal (gas ácido con contenido de amoniaco) y efectúa la completa combustión del amoniaco sin consumo adicional de energía, el cual requiere de temperaturas superiores a  $1300^\circ$  para asegurar su destrucción (ref.9).

Figura 1.2.6 Quemador multipropósito Lurgi.



---

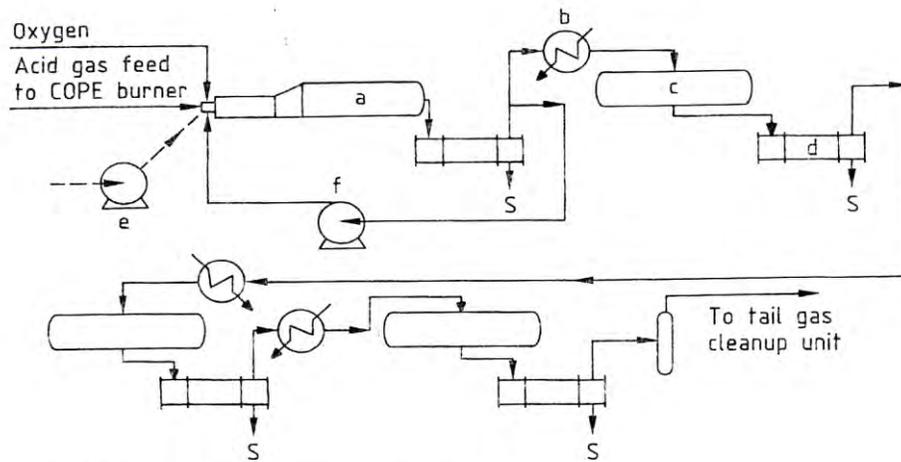
## El proceso COPE.

Es un proceso diseñado por Air Products & Chemicals Allentown y Goar Allison & Associates para Conoco y tiene como objetivo el manejo de cargas muy variables. Ver figura 1.2.7

En este proceso es posible operar con oxígeno puro, el nivel de enriquecimiento de oxígeno puede sostenerse debido a que parte de la corriente de gases de reacción es reciclada mediante un soplador para mantener la temperatura dentro de márgenes seguros en el convertidor térmico (ref.10).

El reciclo de inertes, principalmente de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y vapor de agua, así como productos de reacción es la parte más importante del control de este proceso, ya que además de controlar la temperatura del convertidor catalítico, incrementa la caída de presión en el horno, caldera y primer condensador, las etapas subsiguientes manejan menores caídas de presión debido a la disminución de flujos (ref.9 y 11).

Figura 1.2.7 Unidad de recuperación de azufre COPE.

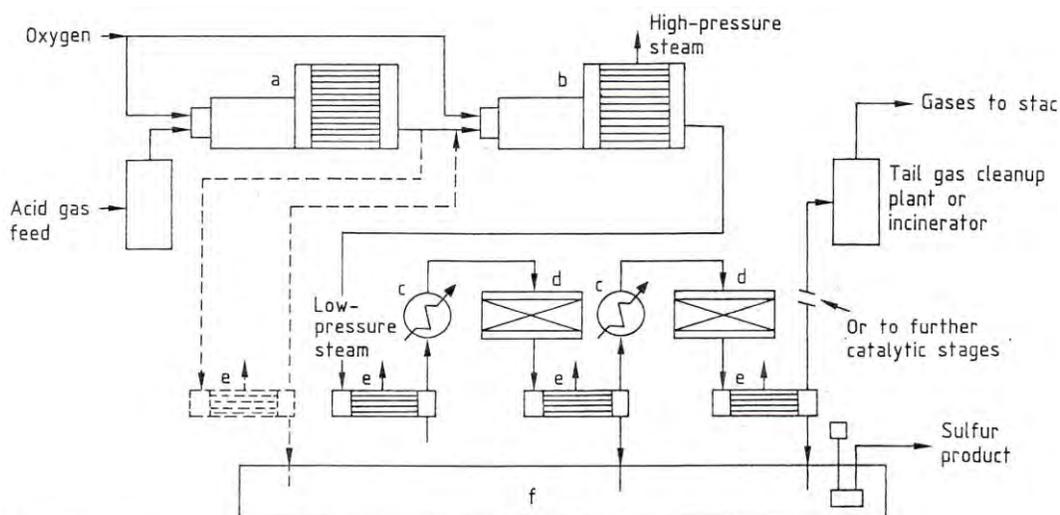


## El proceso BOC.

Creado por la empresa Shipley de West Yorkshire, se caracteriza por efectuar la combustión del  $H_2S$  en dos etapas, cuando se efectúa la modificación de una planta existente se añade un nuevo horno de reacción, caldereta y condensador. Ver figura 1.2.8

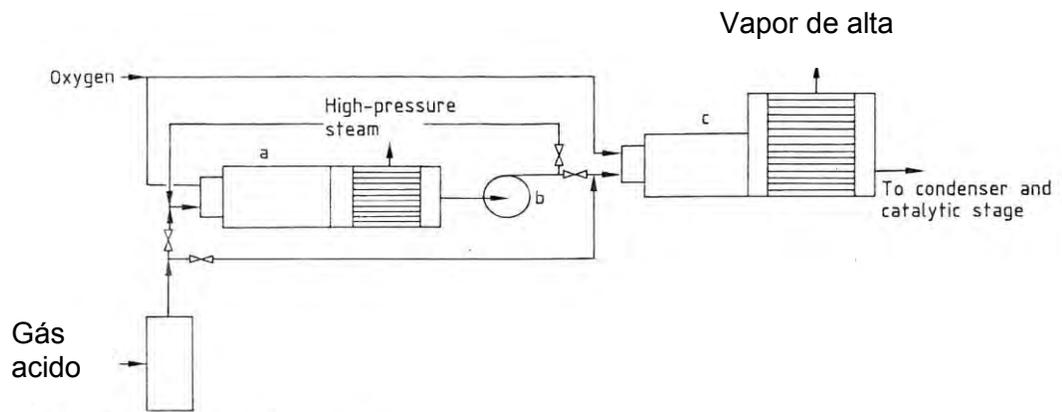
Los beneficios son que se elimina el nitrógeno presente el aire que se introduce de manera normal en un proceso Claus incrementando notablemente la capacidad de diseño.

Figura 1.2.8 Unidad de recuperación de azufre BOC. Proceso de doble combustión.



Para procesos nuevos la configuración se muestra en la figura 1.2.9, en la que al diseño claus se añade un convertidor térmico lateral, que puede operar incluso con oxígeno puro, una pequeña parte de la carga de gas ácido se quema en el horno principal del proceso Claus se quema el  $H_2S$  con oxígeno en condiciones ligeramente subestequiométricas. La temperatura de flama se controla eliminando parte del calor de reacción en la caldereta y reciclando una fracción del gas de proceso que al pasar al siguiente horno completa la relación  $H_2S/SO_2$  necesaria para la reacción de Claus, así como el control de temperatura en el quemador lateral.

Figura 1.2.9 Unidad de recuperación de azufre BOC. Proceso de quemador lateral.



---

### 1.2.5.2. Procesos que incrementan la recuperación de H<sub>2</sub>S.

Se describen los siguientes procesos cuyo objetivo es maximizar la conversión a azufre elemental el H<sub>2</sub>S presente en el gas ácido:

#### Procesos de oxidación selectiva.

- Proceso Súper Claus 99
- Proceso Súper Claus 99.5
- Proceso de recicló Selectox.

#### Procesos de que operan bajo el punto de rocío.

- Proceso Sulfreen.
- Proceso Hydrosulfreen.
- Proceso Carbo sulfreen.
- Proceso CBA.
- Proceso MRCR.

#### Procesos en gases de cola.

- Proceso SCOT y super SCOT.
- Proceso Sulften.
- Proceso ELSE.
- Proceso BSR/Selectox.

#### Procesos en gases de cola reducidos.

- Proceso Wellman-Lord.
- Proceso Clintox.

#### 1.2.5.2.1. Procesos de oxidación selectiva.

##### Oxidación selectiva. Proceso Súper Claus 99.

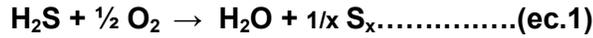
En la sección anterior se vio el uso de oxígeno para mejorar la tecnología Claus, la oxidación selectiva se basa en el uso de catalizadores mejorados. Desarrollado por las compañías alemanas Comprimó y VEG-Gansnstiut en colaboración con la Universidad de Utrecht este proceso incrementa la recuperación de azufre a >99%. Se caracteriza por el uso de un catalizador selectivo en la última etapa de un proceso Claus convencional. Ver fig. 3.2.10 Este proceso hace a un lado las desventajas del proceso Claus convencional como el requerimiento de control preciso de la relación aire/gas ácido y la formación de COS y CS<sub>2</sub> en la flama que requieren hidrolizarse en el primer convertidor catalítico. Incorpora un control de relación aire/gas ácido, menos sensible y más flexible.

El catalizador empleado en la tercera etapa catalítica es más selectivo para efectuar la conversión de H<sub>2</sub>S directamente a azufre elemental, que la reacción intermedia de conversión de H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub>. Consiste en un soporte y óxidos metálicos es térmicamente estable y tiene buena resistencia mecánica. Tiene área superficial >20m<sup>2</sup>/g. comparado con el catalizador Claus convencional del orden de 300 a 325 m<sup>2</sup>/g.

El proceso inicia con la operación subestequiométrica del horno, se buscan re-

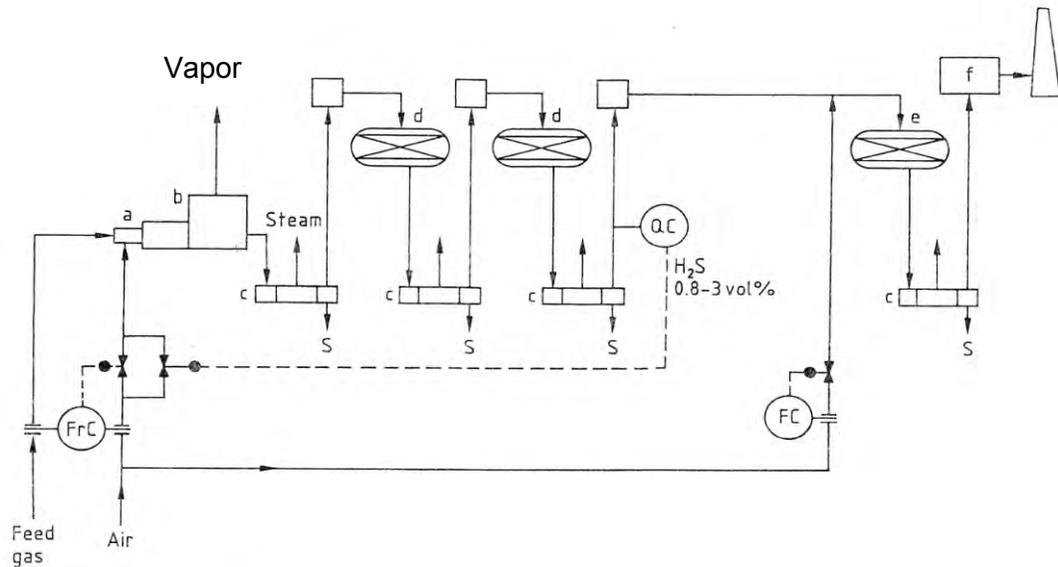
laciones  $H_2S/SO_2$  mayores que 2, se logra introduciendo menos aire que en un proceso Claus convencional, esto para obtener una concentración molar de 0.8% de  $H_2S$  y 0.05% de  $SO_2$  en la salida del condensador de la segunda etapa catalítica ( $R_{H_2S/SO_2} = 16$ ).

Antes de ingresar al reactor selectivo, el gas de proceso se mezcla con aire adicional, este catalizador promueve la siguiente reacción:



Más del 85% del  $H_2S$  se transforma directamente a azufre y se forma una pequeña cantidad de  $SO_2$  (ref. 12).

Figura 1.2.10 Proceso Súper Claus 99.



**Oxidación selectiva. Proceso Súper Claus 99.5.**

Derivado del Súper Claus 99, adiciona un reactor de hidrogenación, previo al reactor de oxidación selectiva. Ver figura 1.2.11.

La sección del horno y convertidores Claus se operan de manera convencional manteniendo una relación  $H_2S/SO_2 = 2$ , controlada por el analizador reubicado en la salida del condensador de la segunda etapa catalítica. El reactor de hidrogenación convierte las especies que contienen azufre, como  $SO_2$ , COS y  $CS_2$  a  $H_2S$  y son enfriadas antes de ingresar al reactor de oxidación selectiva.

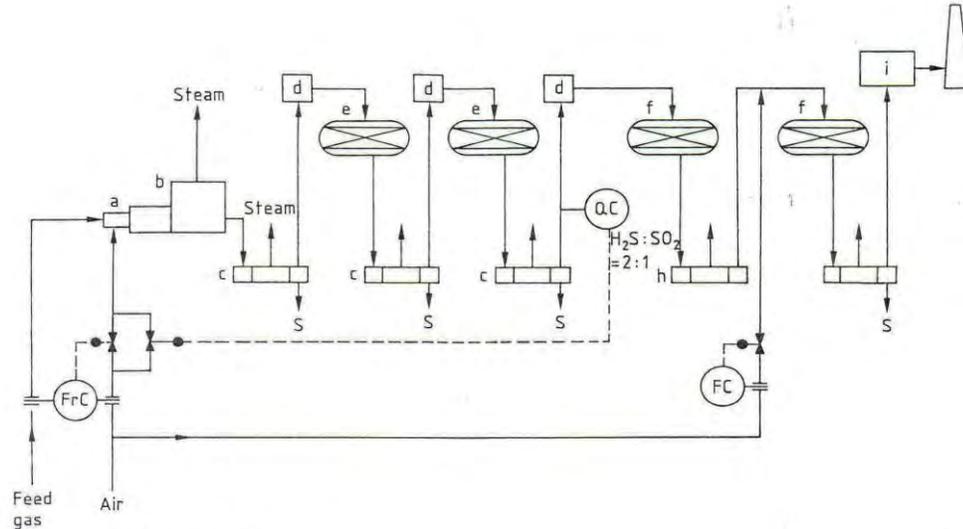
El control de la relación aire/gas ácido es menos riguroso que en un proceso Claus, ya que la adición de aire al reactor de oxidación selectiva compensa estas desviaciones. La recuperación total de azufre es del orden de 99.2 a 99.7%, dependiendo de la eficiencia de la etapa selectiva (ref.12).

**Oxidación selectiva. Proceso de reciclo Selectox.**

Proceso desarrollado por Ralph M. Parsons Company y UNOCAL (Union Oil of

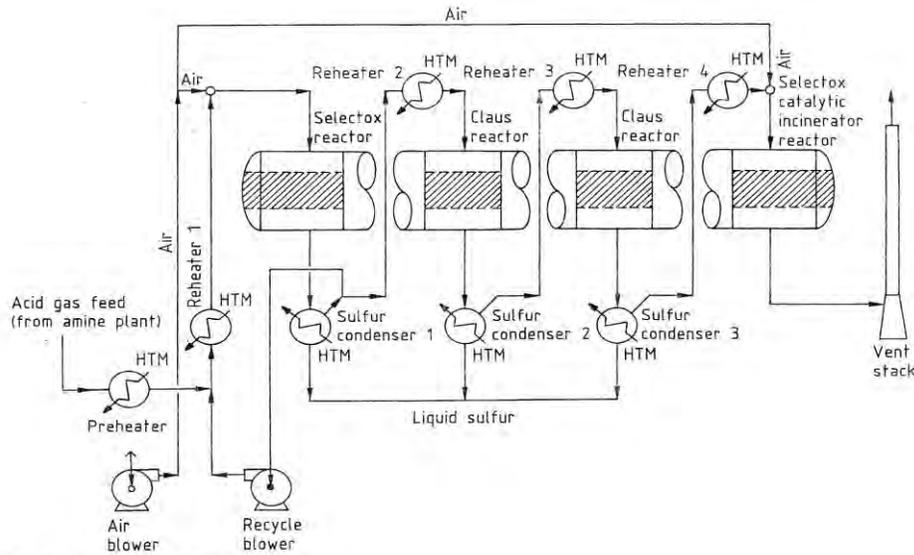
California). Diseñado para corrientes con menos del 40% de contenido de  $H_2S$ . Es un proceso catalítico que elimina la necesidad de quemar un tercio del  $H_2S$  en un horno. El gas de carga es mezclado con gas de proceso reciclado y pos-

Figura 1.2.11. Proceso Súper Claus 99.5.



teriormente mezclado con aire en las proporciones de un proceso Claus convencional. La mezcla entra al primer reactor y en los primeros centímetros de la cama catalítica ocurre la oxidación selectiva de  $H_2S$  a  $SO_2$ , en el resto de la cama catalítica ocurre la reacción de Claus. Los gases efluentes del primer convertidor se dividen, una parte se recicla a la entrada de carga para controlar la temperatura del reactor Selectox y el resto se envía a dos o tres convertidores catalíticos Claus. La recuperación global del proceso es de 94-97 % (ref.13).

Figura 1.2.12. Proceso de reciclo Selectox.



### 1.2.5.2.2. Procesos que operan bajo el punto de rocío.

La recuperación de azufre bajo el esquema convencional del proceso Claus está limitada por la temperatura de operación en las etapas catalíticas. Entre mas baja sea esta temperatura la conversión obtenida será mayor.

Sin embargo, operar los convertidores a temperaturas menores a la del punto de rocío de la mezcla implica la absorción de azufre elemental en los poros del catalizador, el cual tiene que ser regenerado después de cierto tiempo.

Los procesos denominados operantes bajo el punto de rocío, pueden considerarse una extensión del proceso Claus convencional, ya que solo usan de modo favorable el equilibrio a menores temperaturas.

Estos procesos son cíclicos ya absorben el azufre formado en el catalizador y este se regenera cuando la actividad catalítica disminuye sensiblemente. Estos procesos comenzaron a desarrollar en los años 70's, en los 90's alcanzaron tasas de recuperación de 99 a 99.9 % de azufre (ref.14).

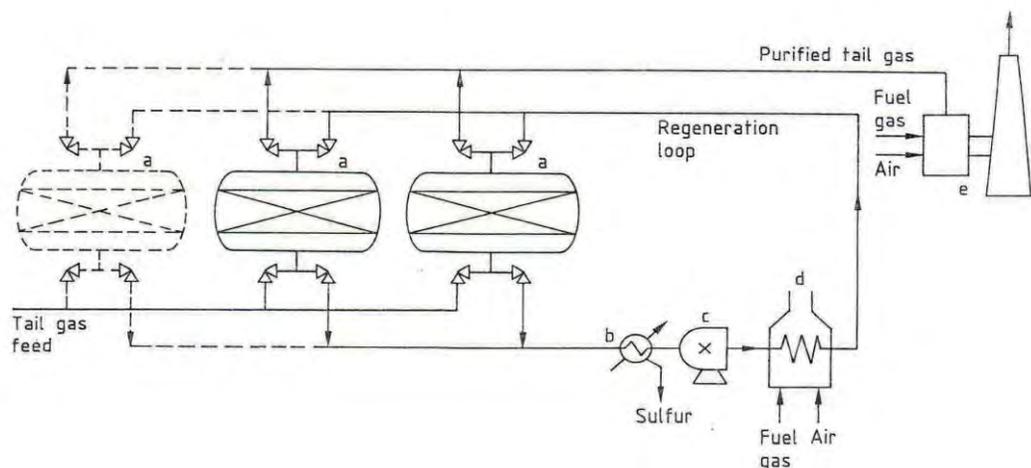
A continuación se describen tres versiones del proceso Sulfreen y los procesos CBA y MCRC.

#### Bajo el punto de rocío. Proceso Sulfreen.

La tecnología Sulfreen fue desarrollada por Lurgi y Elf Aquitaine, es una extensión del proceso Claus, en donde el  $H_2S$  y  $SO_2$  residuales presentes en el gas de cola, reaccionan en un lecho catalítico a temperaturas menores al punto de rocío del azufre. A temperaturas del orden de 125-150°C la recuperación de azufre es del orden de 99.5%. Ver figura 1.2.13.

El catalizador de este proceso es alúmina como en el proceso Claus, para la regeneración se emplea gas de proceso o bien gases de incinerador recirculados. El diseño puede emplear dos o tres convertidores (ref. 15).

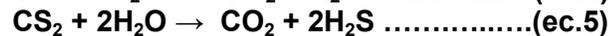
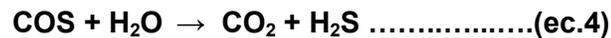
Figura 1.2.13. Proceso Sulfreen.



**Bajo el punto de rocío.** Proceso Hydrosulfreen.

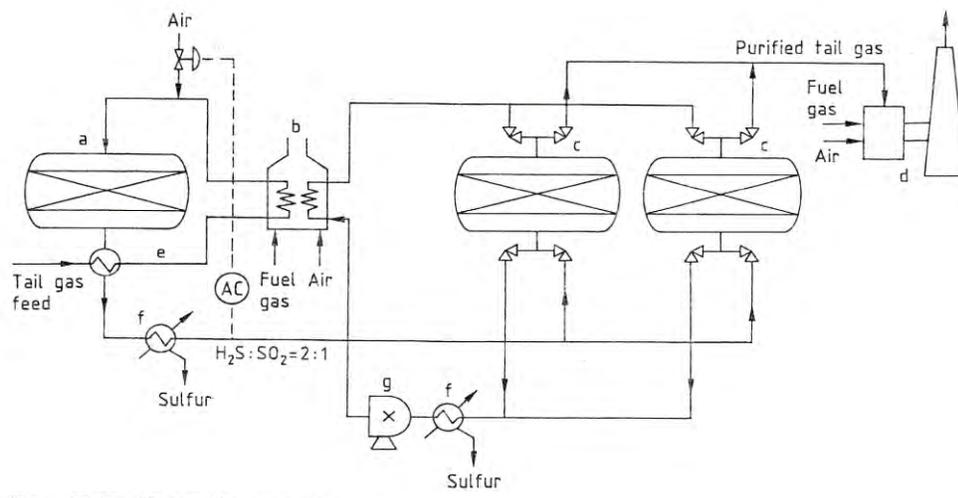
Este proceso supera las limitaciones de Sulfreen debidas a la presencia de COS y CS<sub>2</sub> presentes en el gas de cola. El proceso se complementa con un tratamiento catalítico que convierte estos contaminantes en H<sub>2</sub>S antes de ingresar al reactor Sulfreen. Los rendimientos son una recuperación global de azufre del orden de 99.5 a 99.7%. Ver figura 3.2.14.

Las reacciones de son las siguientes:



Estas reacciones se llevan a cabo sobre un catalizador de hidrólisis/oxidación selectiva que contiene óxido de titanio a una temperatura de 200 a 250°C. El incremento de temperatura es del orden de 50°C debido a la exotermicidad de las reacciones. Para ajustar la relación H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> y maximizar la operación de Sulfreen se inyecta aire en la entrada al reactor.

Figura 1.2.14. Proceso Hydrosulfreen.



---

**Bajo el punto de rocío. Proceso Carbo Sulfreen.**

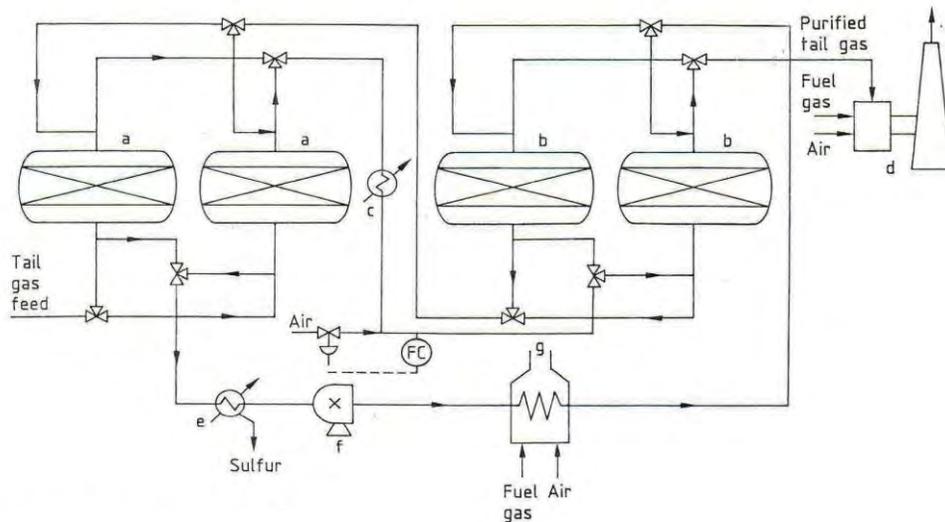
Como primer paso en el proceso Carbo Sulfreen se hace reaccionar el SO<sub>2</sub> remanente con H<sub>2</sub>S en exceso, el objetivo es obtener gas prácticamente libre de SO<sub>2</sub>, esta etapa corresponde al diseño Sulfreen.

La segunda parte del proceso convierte el H<sub>2</sub>S remanente a azufre elemental por oxidación directa. Ver figura 1.2.15.



Los reactores de la segunda etapa contienen carbón activado, la alimentación se efectúa a 125°C y se alimenta aire para efectuar la oxidación. La regeneración de la alumina sulfreen y el carbón activado se lleva a cabo con gases de proceso recirculados. El rendimiento es una recuperación global de azufre del orden de 99.97% (ref. 16).

Figura 1.2.15 Proceso Carbo sulfreen.



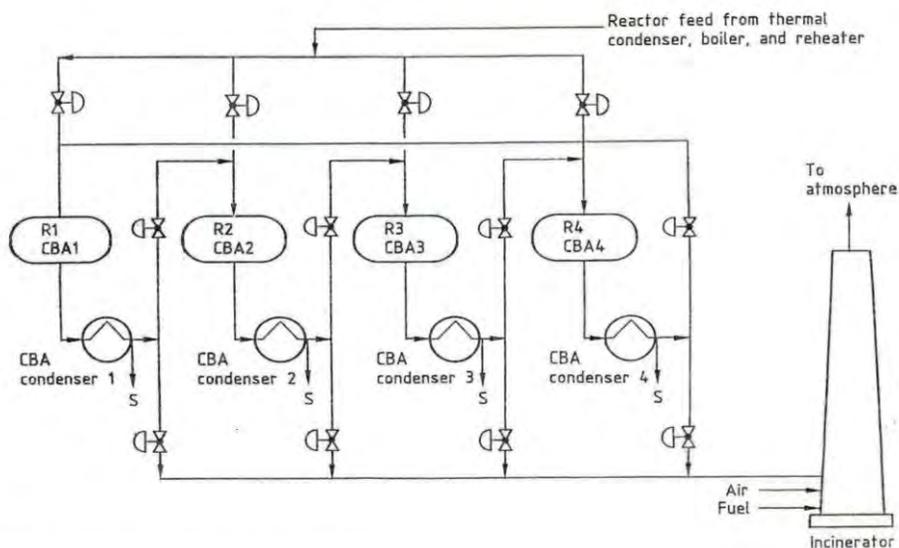
---

### Bajo el punto de rocío. Proceso CBA.

Proceso creado por Amoco, en Alberta Canadá, este proceso ofrece rendimientos del orden de 98 a 99.5% de recuperación de azufre. Ver figura 1.2.16.

Consiste en una o dos reactores CBA (Cold Bed Absorption), mientras uno opera a bajas temperaturas y absorbe azufre en el catalizador, el otro está en proceso de regeneración. La regeneración se lleva a cabo con gases calientes de proceso para desorber el azufre. La configuración mostrada solo emplea el conjunto horno-caldereta-condensador del proceso Claus convencional y es la carga al diagrama mostrado. El reactor Claus es operado a alta temperatura para hidrolizar el COS y CS<sub>2</sub>.

Figura 1.2.16 Proceso CBA.



### Bajo el punto de rocío. Proceso MRCCR.

Proceso creado por Delta Projects de Canadá, fue creado en 1980 y existen versiones de tres y cuatro reactores. El rendimiento alcanzado es de 99.0 y 99.5% de recuperación de azufre para las configuraciones de 3 y 4 reactores respectivamente. Ver figuras 1.2.17-18 y 19.

Se muestra la secuencia de operación de un proceso de cuatro reactores que consiste de tres etapas operativas (ref.17).

Figura 1.2.17. Proceso MRCR. Etapa 1.

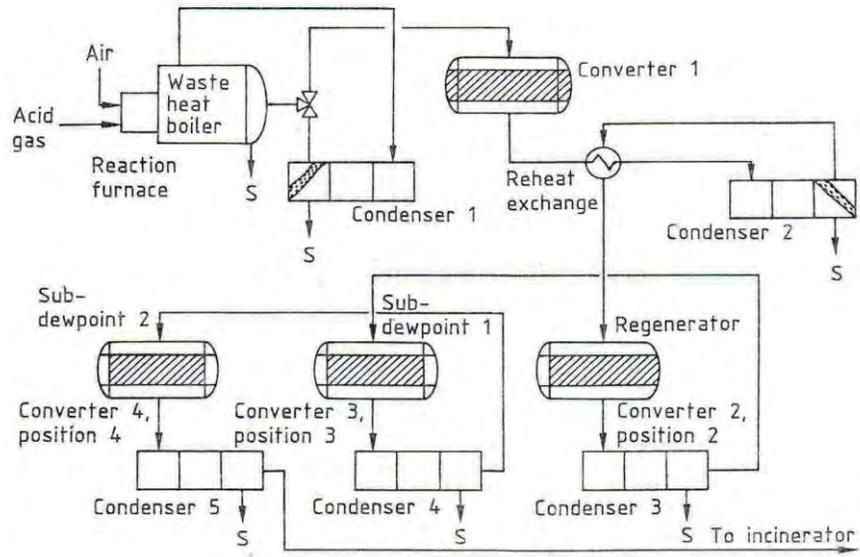


Figura 1.2.18. Proceso MRCR. Etapa 2.

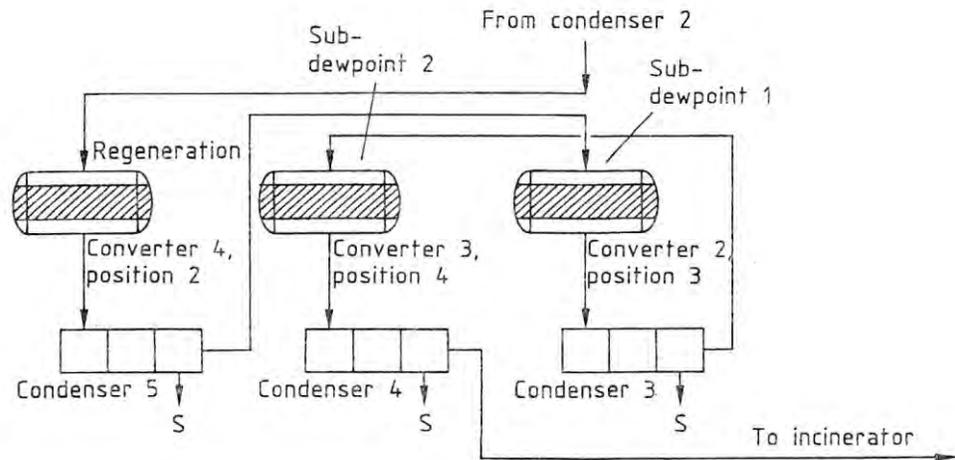
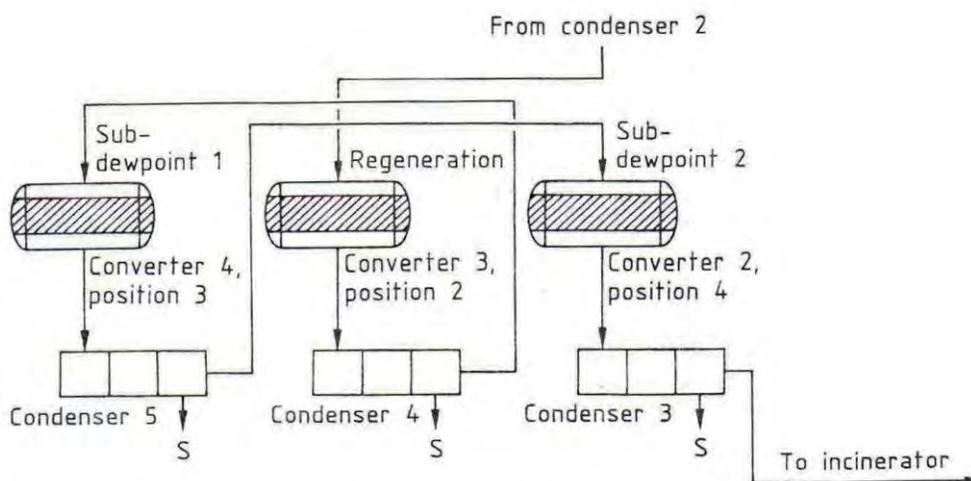


Figura 1.2.19. Proceso MRCR. Etapa 3.



### 1.2.5.2.3. Procesos en gases de cola.

#### Procesos en gases de cola. Proceso SCOT.

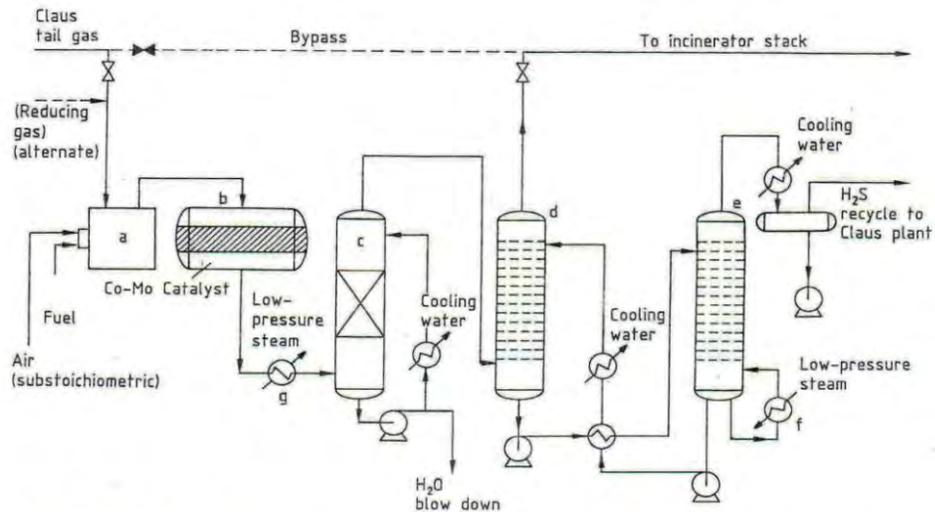
El proceso SCOT (Shell Claus Off-gas Treating) se introdujo en 1970 y transforma casi todos los compuestos del gas de cola de la unidad Claus ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ) en  $\text{H}_2\text{S}$ , sobre un catalizador (Co-Mo o Ni-Mo) a una temperatura en el rango 280 a 300°C. El gas de cola del proceso Claus se calienta en línea con un recalentador que también puede producir gas reductor ( $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ ) mediante el quemado subestequiométrico de combustible, la otra opción de calentamiento es el intercambio gas-gas con la corriente de gases del incinerador. Ver figura 1.2.20.

El gas del reactor se enfría primero en un generador de vapor de baja y luego en una torre de apagado, en la cual la mayor parte del agua es condensada y enviada a tratamiento de aguas amargas.

El gas de proceso es enviado a un absorbedor con amina, donde se efectúa la absorción selectiva de  $\text{H}_2\text{S}$ , la mayor parte del  $\text{CO}_2$  es desalojado con un contenido de 250 a 500 mL/m<sup>3</sup> de  $\text{H}_2\text{S}$  y enviado al incinerador.

La amina es regenerada por agotamiento con vapor y la corriente de gas concentrada es recirculada a la carga del proceso Claus (ref.18).

Figura 1.2.20. Proceso SCOT.



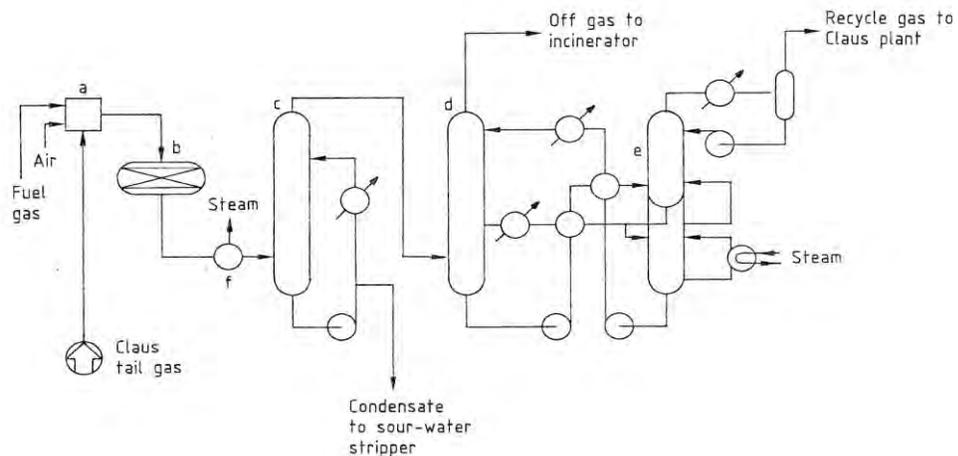
a) Quemador en línea b) reactor SCOT c) Torre de quench d) absorbedor SCOT e) regenerador SCOT f) reboiler g) calentador

### Procesos en gases de cola. Proceso súper SCOT

El proceso súper SCOT se desarrolló para alcanzar una concentración de  $10\text{mL/m}^3$  en el gas de cola.

El cambio principal es que el agotamiento de la amina se lleva a cabo en dos etapas, lo cual permite tener dos soluciones de amina a diferente temperatura que se alimentan al absorbedor, permitiendo un ahorro de 30% de energía y aprovechar más el flujo de amina para reducir el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas de cola (ref. 19).

Figura 1.2.21. Proceso súper SCOT.

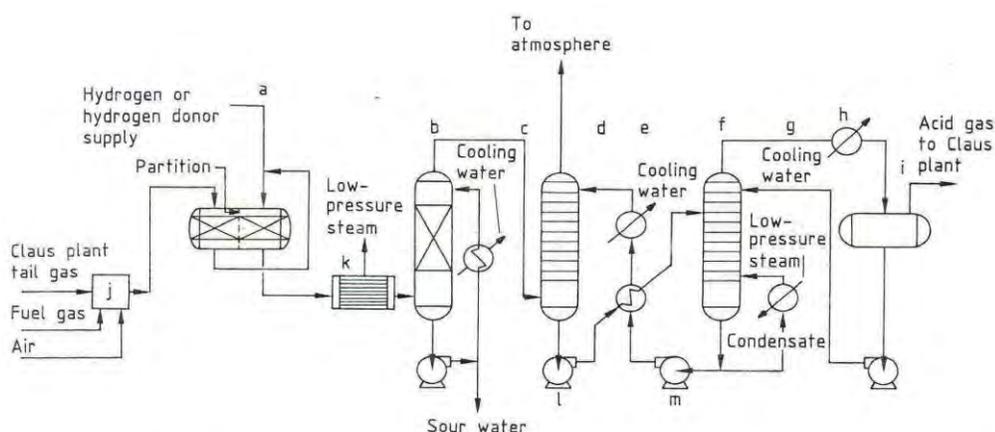


#### 1.2.5.2.4. Procesos en gases de cola reducidos.

##### Procesos en gases de cola reducidos. Proceso Sulften.

Proceso diseñado por Ford, Bacon y Union Carbide, el cual reduce el contenido de  $H_2S$  en el gas de cola a menos de  $10 \text{ ml/m}^3$  en el gas de venteo. El proceso consiste de dos secciones; reacción y absorción-desorción, Ver figura 1.2.22.

Figura 1.2.22. Proceso Sulften.



Sección de reacción SULFTEN

Sección de absorción – desorción SULFTEN

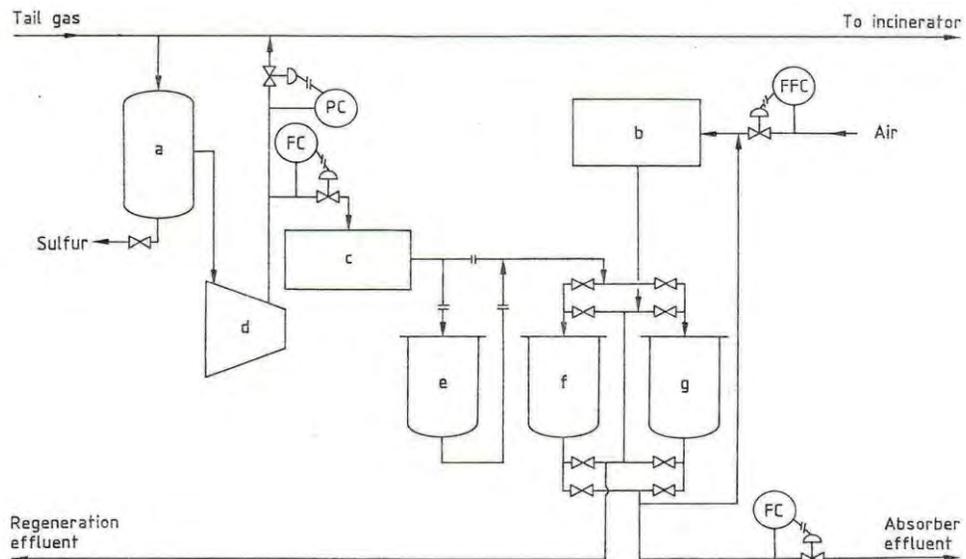
En el reactor la primera zona corresponde a la hidrólisis de  $CS_2$  y  $COS$ , previo calentamiento de la carga, la segunda zona corresponde a las reacciones de hidrogenación, para lo cual se inyecta una corriente de hidrógeno.

Los gases de reacción pasan a un condensador para generar vapor de baja presión y una torre de apagado para la remoción del vapor de agua. En la sección de absorción y desorción se utiliza una amina selectiva al  $H_2S$ , el gas venteado de la torre agotadora se recircula a la entrada de carga al proceso Claus (ref. 20).

##### Procesos en gases de cola reducidos. Proceso ELSE.

Proceso desarrollado por Amoco (Extremely Low Sulfur Emissions) Ver figura 1.2.25. provee una recuperación global de azufre del 99.98%. El proceso emplea dos reactores, uno opera mientras el otro permanece en regeneración. Opera a  $595^\circ C$ , donde los compuestos de azufre son convertidos a  $H_2S$ , el cual es absorbido por  $ZnO$  (ref. 21).

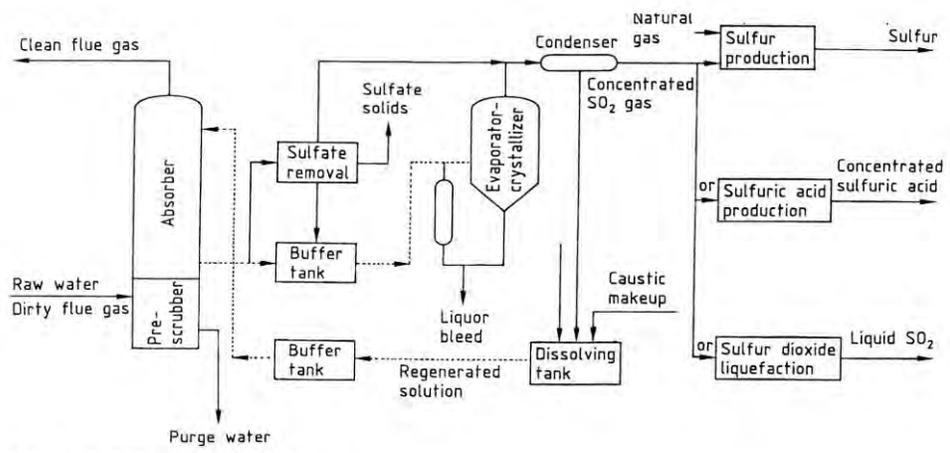
Figura 1.2.23. Proceso ELSE.



**Procesos en gases de cola reducidos. Proceso Wellman-Lord.**

El proceso Wellman-Lord se desarrollo en estados Unidos en los años 60's y se caracteriza por remover  $\text{SO}_2$  muy diluido de la corriente de gas de cola, enriquecerlo en la sección de absorción. Se produce azufre por la reacción de Claus, ácido sulfúrico concentrado y  $\text{SO}_2$  líquido. Todos productos de alta pureza. Como absorbente utiliza sulfito de sodio (ref. 22).

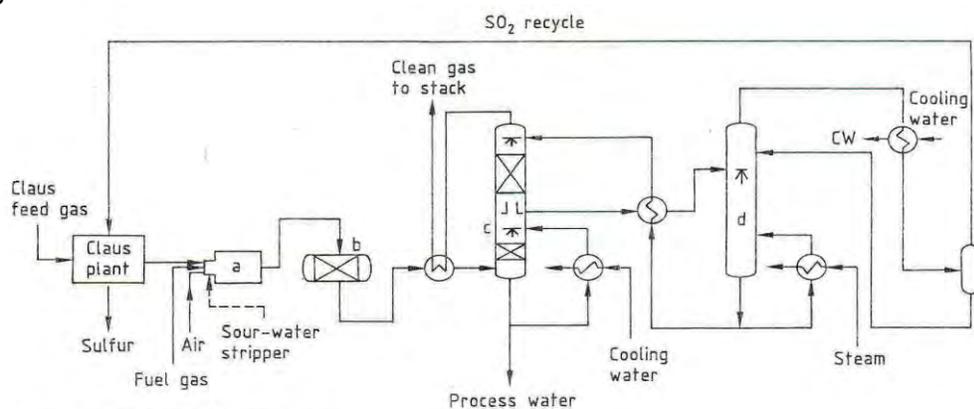
Figura 1.2.24. Proceso Wellman-Lord.



## Procesos en gases de cola reducidos. Proceso Clintox.

El proceso Clintox utiliza el gas de cola incinerado de la planta Claus convencional, el gas es enfriado generando vapor y/o agua de enfriamiento. El gas entra a un absorbedor con tres diferentes secciones, en la primera el gas se enfría a contacto directo con agua para remover el vapor de agua presente en el gas de proceso, en la segunda etapa el  $\text{SO}_2$  es removido por un secuestrante a menos de  $1\text{ml}/\text{m}^3$  en el gas a ventear. El gas purificado pasa a una tercera sección que es un segundo agotamiento con agua para remover las trazas del solvente. Ver figura 1.2.25.

Figura 1.2.25. Proceso Clintox.



El solvente se regenera en una segunda columna con vapor, en el domo se obtiene una corriente de mas de 85% de  $\text{SO}_2$  la cual es recirculada a la planta Claus, una de las diferencias mas importantes de este proceso es que utiliza solo absorción física. La recuperación global de azufre con este proceso es mayor a 99.9% (ref. 23).

---

**Capítulo 2**  
**Bases fisicoquímicas del proceso**  
**Claus**

## 2.1. Análisis del proceso.

### 2.1.1. Propiedades del azufre.

Se detalla en esta sección la naturaleza caprichosa del comportamiento del azufre en sus fases vapor, líquido y sólido. Situación fundamental a tener en cuenta para entender el comportamiento del proceso Claus.

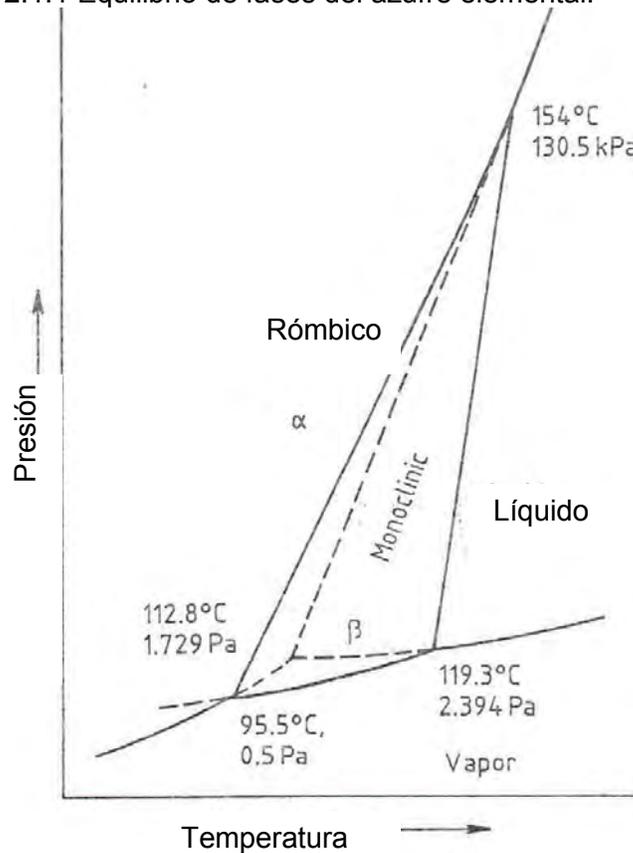
#### Generalidades.

El azufre es un elemento no metálico del grupo 16, con valencias que pueden ir de -2 a +6, el azufre elemental tiene diferentes formas alotrópicas, las cuales difieren en solubilidad, densidad, forma cristalina, volumen molar (en fase gas), conductividad térmica entre otras.

#### Equilibrio de fases.

La figura 2.1.1 muestra el equilibrio entre fases del azufre, donde se pueden apreciar algunas de las especies mas abundantes que se pueden encontrar en la fase sólida, como son las formas cristalinas;  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\pi$ .

Figura 2.1.1 Equilibrio de fases del azufre elemental.



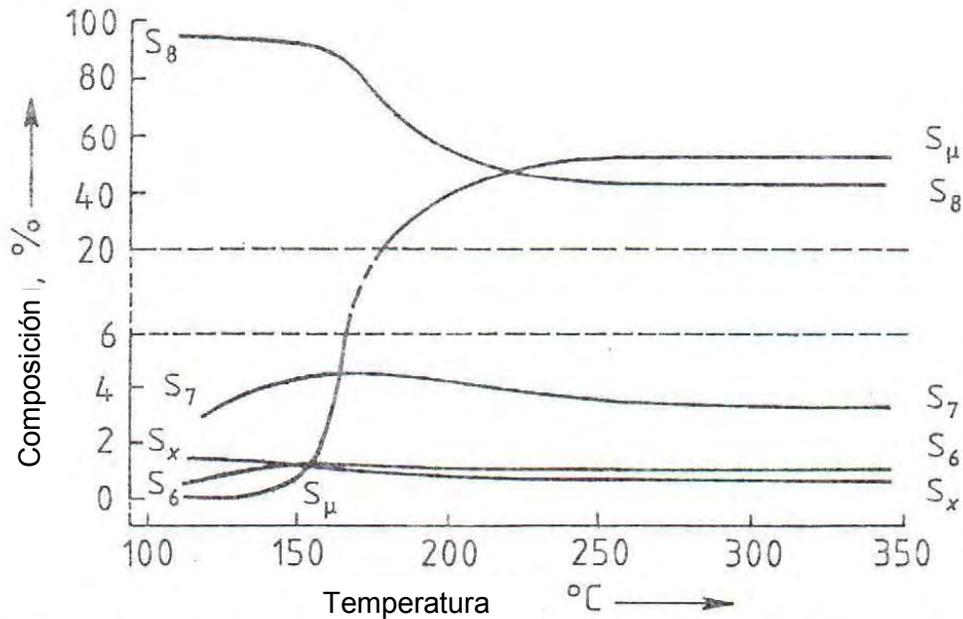
La forma cristalina rómbica  $\alpha$  es la más común en el azufre sólido y que presenta un color amarillo pálido, es estable hasta  $95^\circ\text{C}$ , donde comienza a transformarse en la forma  $\beta$ . La forma monoclinica cristalina  $\beta$  ocurre en forma de cristales de forma de aguja y es estable hasta el punto de fusión ( $119.3^\circ\text{C}$ ). Es casi incolora y se convierte lentamente a la forma cristalina  $\alpha$  enfriando por debajo de  $95.5^\circ\text{C}$ .

Existen otras formas como la  $\gamma$  y de tipo cristalino monoclinico (no se muestra en la figura) es parecida a la forma  $\beta$ , pero es meta estable y de color amarillo más intenso.

La forma  $\mu$  es amorfa y existe en la fase líquida a  $160^\circ\text{C}$  y es la responsable del incremento de viscosidad tan notorio a esta temperatura.

La forma  $\pi$  es producida por la fusión a  $119.3^\circ\text{C}$  de la forma cristalina  $\alpha$ , lo cual corresponde al punto de fusión ideal, sin embargo el punto de fusión del azufre también varía, tras unas horas el punto de fusión decrece a  $114.5^\circ\text{C}$ , el punto de fusión natural. En la figura 3.3.1 se observa más de un punto de fusión. Esta forma es insoluble en disulfuro de carbono y consiste probablemente de cadenas de  $\text{S}_6$  y  $\text{S}_7$ .

Figura 2.1.2 Equilibrio de especies en la fase líquida.



El equilibrio de especies presentes en la fase líquida tampoco es simple, en la figura 2.1.2 se observa la dependencia del equilibrio de especies en función de la temperatura y se observan principalmente las especies  $S_8$ ,  $S_7$  y  $S_6$ , así como el azufre- $\mu$ .

En la figura 2.1.3 se observa el equilibrio de especies en la fase gas, se muestran las especies más abundantes, sin embargo se conocen alótropos del azufre de 2 hasta 12 moléculas en fase gas.

Estas variaciones en la composición determinan el comportamiento extraño de las propiedades del azufre, como se describe mas adelante.

Figura 2.1.3 Equilibrio de especies de azufre en la fase gas.

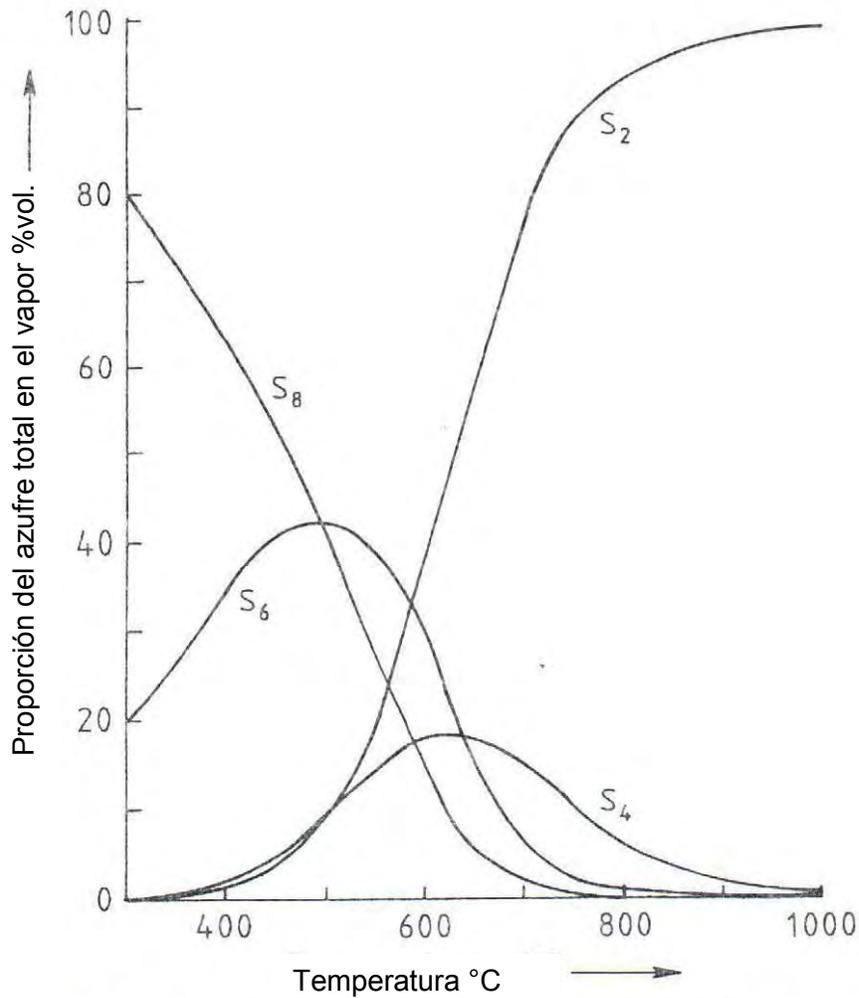


Tabla 2.1.1 Especies conocidas de azufre en fase sólida y líquida.

Name	Synonyms	Molecular species	Designation used in this review
$\alpha$ (alpha)	Rhombic, orthorhombic, Muthmann's I	Cycloocta-S	Orthorhombic- $\alpha$
$\beta$ (beta)	Monoclinic I, Muthmann's II, prismatic	Cycloocta-S	Monoclinic- $\beta$
$\gamma$ (gamma)	Monoclinic II, Muthmann's III, nacreus, mother-of-pearl, Gernez	Cycloocta-S	Monoclinic- $\gamma$
$\delta$ (delta)	Monoclinic III, Muthmann's IV, $\gamma$ -monoclinic	Cycloocta-S	Allotropes of $S_8$
$\epsilon$ (epsilon)	Engel, Aten, rhombohedral, monoclinic Engel	Cyclohexa-S	Rhombohedral
$\zeta$ (zeta)	5th monoclinic, Korinth	Cycloocta-S	Allotrope of $S_8$
$\eta$ (eta)	4th monoclinic, Korinth	Cycloocta-S	Allotrope of $S_8$
$\theta$ (theta)	Tetragonal, Korinth	Cycloocta-S	Allotrope of $S_8$
$\iota$ (iota)	Erämetsä	Cycloocta-S	Allotrope of $S_8$
$\kappa$ (kappa)	Erämetsä	Cycloocta-S	Allotrope of $S_8$
$\lambda$ (lambda)		Cycloocta-S	Cycloocta- $S_8$
$\mu$ (mu)	(a) Insoluble (b) Polymeric	Catenapoly-S	Solid or liquid Polymeric-S
$\nu$ (nu)	$\mu$	Mixture	Solid polymeric
$\xi$ (xi)	Triclinic, Korinth	Cycloocta-S	Allotrope of $S_8$
$o$ (omicron)	Erämetsä	Cycloocta-S	Allotrope of $S_8$
$\pi$ (pi)	(a) Aten, Erämetsä (b) Catenaocta-S	Ring mixture	Frozen liquid
$\rho$ (rho)	Aten, Engel	Cyclohexa-S	Cyclohexa-S
$\tau$ (tau)	Erämetsä	Cycloocta-S	Allotrope of $S_8$
$\phi$ (phi)	Fibrous	Mixture	Fibrous
$\varphi$ (phi)	Fibrous, plastic	Polycatena-S	Fibrous
$\chi$ (chi)	Plastic	Mixture	Polymeric
$\psi$ (psi)	Fibrous	Mixture	Fibrous
$\omega$ (omega)	Insoluble, white, Das supersublimation	Mixture	Polymeric
m	Triclinic	Cycloocta-S	Allotrope of $S_8$
n	$\mu$		Solid Polymeric
Aten	See $\epsilon$ , $\rho$	Cyclohexa-S	Rhombohedral
Braun	See $\mu$	Mixture	Solid, Polymeric
Engel	See $\epsilon$ , $\rho$	Cyclohexa-S	Rhombohedral
Korinth	See $\xi$ , $\eta$ , $\theta$ , $\zeta$	Cycloocta-S	
Muthmann	See $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$	Cycloocta-S	
Schmidt	See orthorhombic- $S_{12}$	Cyclododeca-S	
Amorphous	$\omega$ , $\mu$	Mixture	Solid, polymeric
Cubic	High pressure cubic plastic		High pressure forms
Fibrous	$\psi$ , $\phi$ , phase II	Catenapoly-S	Fibrous
Insoluble	"Crystex," super-sublimated	Mixture	Insoluble
Laminar	Phase I, white, $\omega$ , $\mu$ , $\chi$	Catenapoly-S	Laminar
Metallic	High pressure metallic	?	High pressure forms
Photosulfur	Insoluble	?	Photosulfur
Black	(a) Skjerven (b) Rice, Schenk	?	Quenched liquid
Brown	Maltsev	Mixture	Trapped vapor
Green	Rice	Mixture	Trapped vapor
Orange	Erämetsä		
Purple	Rice	Mixture	Trapped vapor
Red	(a) Rice (b) Erämetsä	Mixture	Trapped vapor
Violet	Rice	Mixture	Trapped vapor
E, F, G	Erämetsä's red	Mixture	Allotrope of $S_8$
I, K, L, M	Orange		

**Viscosidad.**

La viscosidad del azufre se muestra en la figura 2.1.4, donde se observa que en su punto de fusión tiene una viscosidad del orden de 15 centipoise a 246 °F. (118.8°C) y como ocurre en los líquidos su viscosidad decrece a medida que aumenta la temperatura, con un mínimo de 7.5 centipoise para una temperatura de 316°F. (158°C), de aquí en adelante el incremento de viscosidad es de tipo escalón para un máximo para una temperatura de 187°C y viscosidad del orden de 80,000 centipoise, en esta condición el azufre es de color rojo oscuro, el incremento de temperatura lleva nuevamente a una disminución de la viscosidad progresiva hasta alcanzar el punto de ebullición. Este fenómeno se atribuye a que los anillos del alótropo S<sub>8</sub> se rompen formando radicales, los cuales a la temperatura de 160°C alcanzan la concentración necesaria para la polimerización espontánea y formar azufre-μ, cuando la temperatura se incrementa las cadenas de polímero μ se rompen, lo cual produce la disminución de la viscosidad (ref. 28).

La formación de azufre- μ se ve favorecida por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas y paradójicamente el azufre que contiene impurezas presenta una menor viscosidad al condensar que el azufre puro, debido a que las impurezas evitan la formación de cadenas más grandes de azufre- μ.

La viscosidad del azufre se reduce notablemente por la presencia de H<sub>2</sub>S. Ver figura 4.2.7.

**Capacidad calorífica.**

La capacidad calorífica del azufre líquido también se ve afectada por el cambio abrupto en la composición molecular del azufre elemental a 160°C, se observa en la figura 2.1.5 el punto de inflexión correspondiente a 160°C.

**Molecularidad promedio.**

En la figura 2.1.6 se muestra el cambio en el número de moléculas promedio en la fase gas y líquido a condiciones críticas, esto ocurre debido a la ínter conversión de especies de azufre en cada fase y que es función de la temperatura, las especies de azufre y por lo tanto modifican el punto de rocío de la mezcla gaseosa. Del mismo modo afecta la densidad de la fase líquida como se muestra en la figura 2.1.7.

No menos compleja resulta la fase sólida, en la tabla 2.1.1 se muestran las especies conocidas y en la figura 2.1.8 se muestran algunas de las formas de las moléculas de azufre donde se observan hasta moléculas de 20 átomos.

Figura 2.1.4 Viscosidad del azufre líquido.

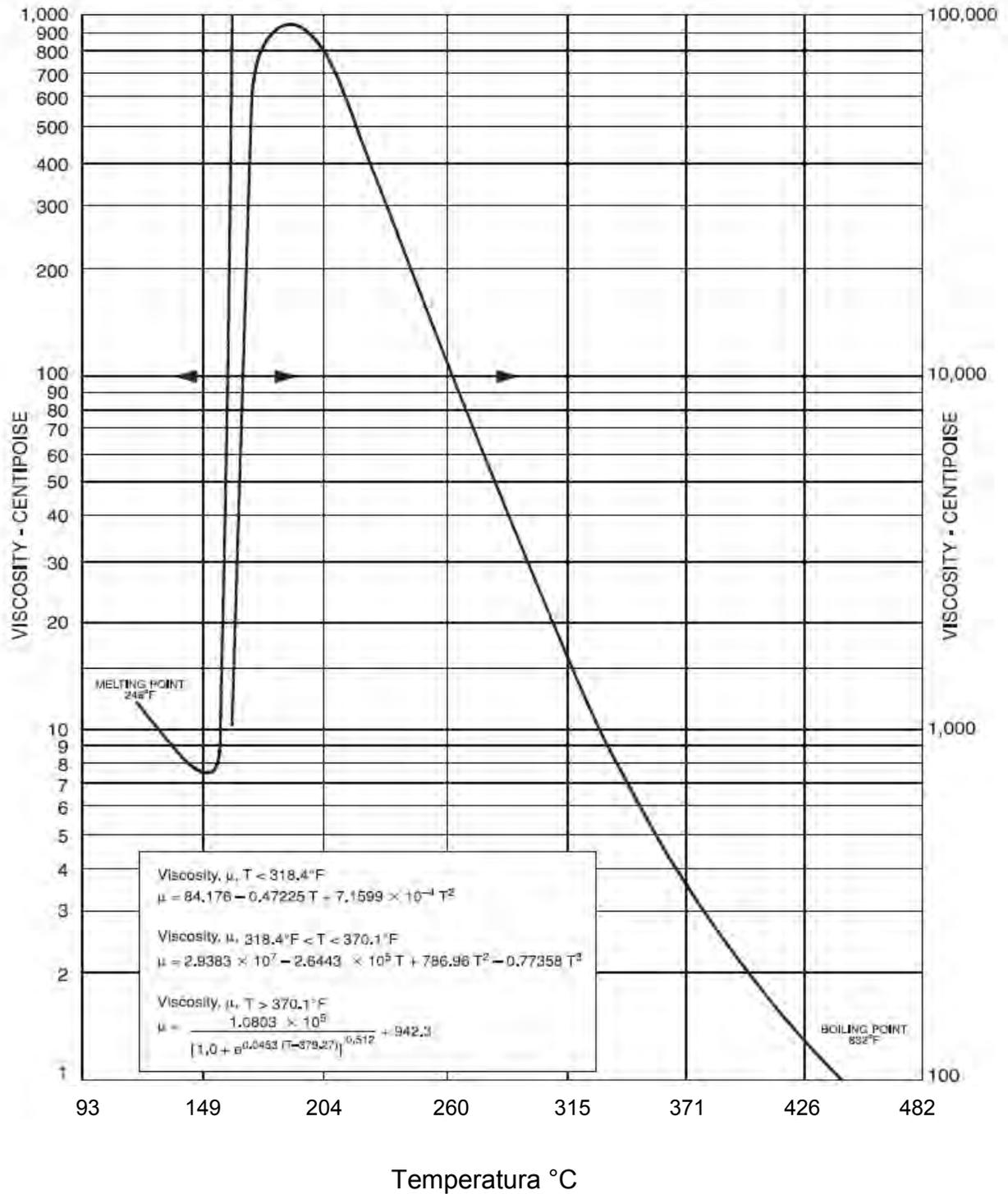


Figura 2.1.5 Capacidad calorífica del azufre líquido.

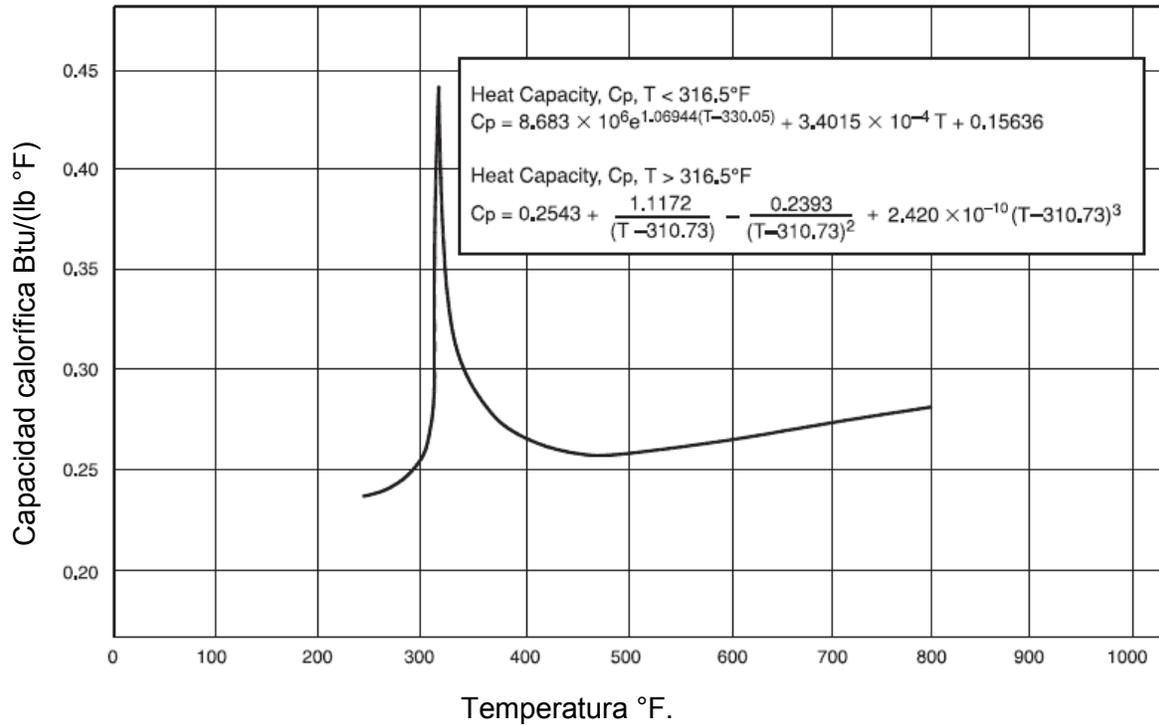


Figura 2.1.6 Número de moléculas promedio del azufre elemental en el punto crítico.

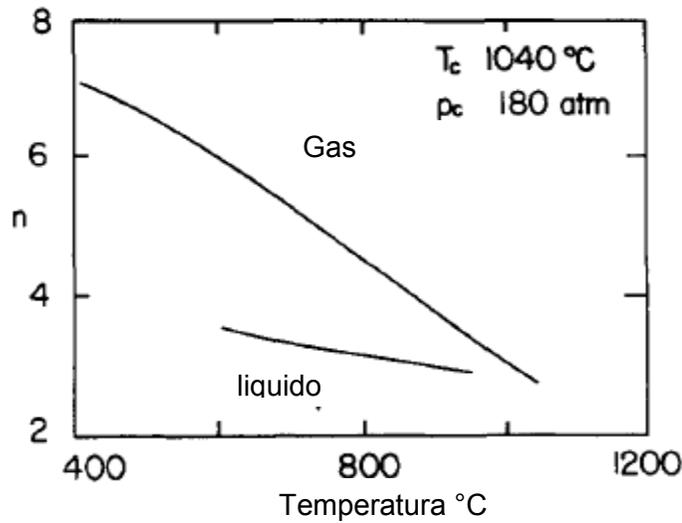


Figura 2.1.7 Densidad del azufre líquido.

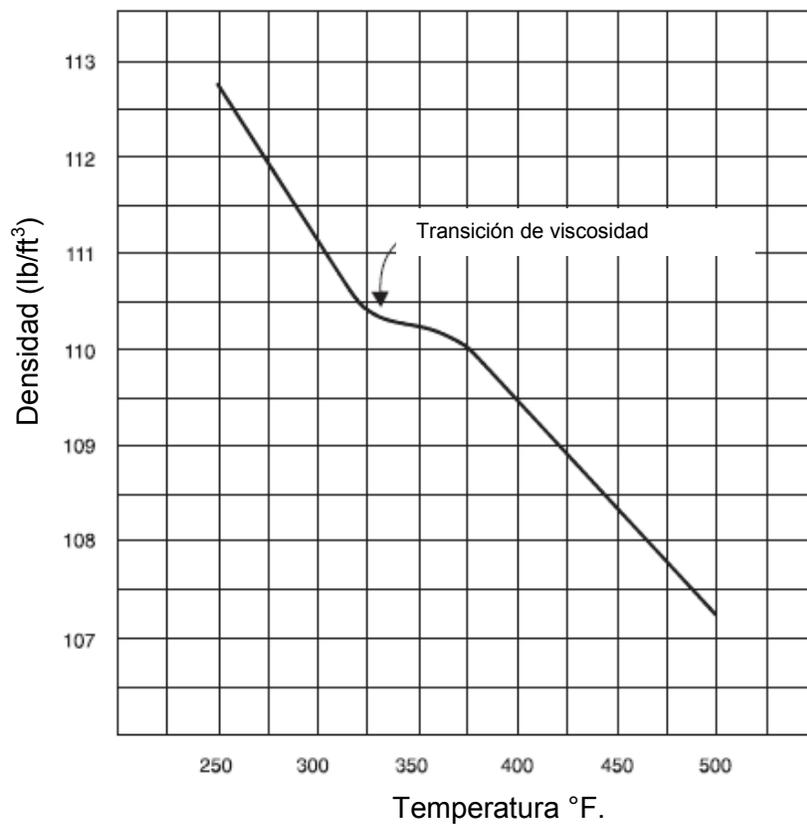
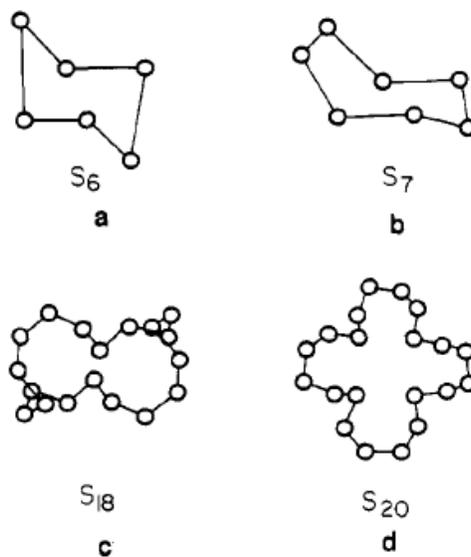


Figura 2.1.8 Algunas formas de moléculas de azufre sólido.



**2.1.2. Cinética de la reacción de Claus.**

La medida y correlación de las velocidades de reacción para las especies como el H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y alótropos del azufre en los reactores Claus representa un problema experimental complejo. A continuación se describen algunos trabajos cuyo objetivo era hallar una expresión para la velocidad de cambio en la reacción de Claus. Los primeros trabajos comenzaron en la universidad de Alberta, Canadá en 1965. En esa época el único trabajo fiable disponible era el realizado por Gamson y Elkins (ref. 3). Hasta mediados de los años setenta se realizaron diferentes trabajos empleando como catalizador bauxita y alúmina activada, el intervalo de trabajo estaba entre 483-563 K (209-289°C), se empleaba un reactor diferencial a presión constante de 830 mmHg. Las expresiones obtenidas para la velocidad de reacción fueron:

$$-r_{H_2S} = k_0 \exp (-7,440/RT) (p_{H_2S} p_{SO_2}^{0.5}) / (1+ b p_{H_2O}) \dots\dots\dots(\mathbf{ec.7})$$

b = constante.

En este trabajo los valores de conversión obtenidos estaban lejos de los valores de equilibrio. Posteriormente, usando un método de fotometría infrarroja y alúmina como catalizador se obtuvo la siguiente expresión:

$$-r_{H_2S} = k_0 \exp (-7,440/RT) (p_{H_2S} p_{SO_2}^{0.5}) / (1+ b p_{H_2O})^2 \dots\dots\dots(\mathbf{ec.8})$$

En esta expresión la constante b coincidía con la de la primera expresión. La similitud de ambas expresiones, obtenidas con diferentes catalizadores justificaba su uso con propósitos de diseño.

Burns y colaboradores (1974) proponen la siguiente expresión de primer orden, independiente del catalizador;

$$-r_{H_2S} = k C_{H_2S}$$

De la cual empleando la ecuación de Thiele-Wheeler se obtenía la siguiente relación:

$$\text{Log (\% conversión)} = (4/S_v) (6 V_a k)^{1/2} (V/R) \dots\dots\dots(\mathbf{ec.9})$$

Donde:

- Sv = velocidad espacial del gas.
- Va = velocidad molecular media.
- V = volumen del poro del catalizador.
- R = diámetro de partícula del catalizador.
- k = constante de velocidad.
- C<sub>H<sub>2</sub>S</sub> = concentración de H<sub>2</sub>S.

La reacción fue comprobada sobre un reactor isotérmico con alúmina y bauxita a 520 K.

Kerr y colaboradores proponen una ecuación de segundo orden para la velocidad de reacción:

$$-r_{H_2S} = 24,148/V_a \exp(-2526/T) (X_{H_2S} X_{SO_2} + 1/(K X_{H_2O} X_{S_x})) \dots\dots\dots(\text{ec.10})$$

V<sub>a</sub> = velocidad lineal del gas.  
 X<sub>H<sub>2</sub>S</sub> = fracción mol de la especie.

El catalizador empleado era bauxita y alúmina, la prueba se efectuó en condiciones isotérmicas y condiciones similares a las de una planta industrial, los parámetros relevantes en los resultados fueron; concentración de reactantes en la entrada, concentración de productos en la salida, tiempo de residencia en el reactor, temperatura del gas y el grado de actividad del catalizador.

La energía de activación determinada a partir de los resultados obtenidos fue de 5.02 Kcal/gmol, este resultado coincide con los obtenidos por George (1974), de 5.5 Kcal/gmol, empleando como catalizador cobalto y molibdeno sobre alúmina y temperatura de 523 K en un reactor de lecho fijo, la ecuación obtenida es:

$$-r_{H_2S} = k p_{H_2S} / (1+0.1 p_{H_2O}). \dots\dots\dots(\text{ec.11})$$

**2.1.3. Equilibrio termodinámico de la reacción de Claus.**

La primera investigación intensiva de la termodinámica de la reacción de Claus se realizó en 1953 por Gamson y Elkins, los resultados de sus cálculos de equilibrio se muestran en la figura 2.1.9. Estos resultados están basados en los datos termodinámicos disponibles en esa época y que correspondían a determinaciones efectuadas en los años 1909 y 1937 considerando únicamente los alótropos; S<sub>2</sub>, S<sub>6</sub> y S<sub>8</sub>.

En trabajos efectuados por Berkowitz (1963) se confirmó la existencia de más formas alotrópicas del azufre, se hallaron formas de S<sub>n</sub> en la fase gaseosa, donde podía tener valor de 2 hasta 12. Sin embargo aún reconociendo la existencia de múltiples formas del azufre en fase gas, muchos trabajos asumen el no considerar la presencia de todas las formas alotrópicas para efectos de cálculo del equilibrio ya que no tienen gran relevancia. Sin embargo para los cálculos del punto de rocío si se consideran debido a su gran influencia en el volumen molar.

A una temperatura fija el grado de reacción de la reacción directa es:

$$k_1 (p_{H_2S}) (p_{O_2})^{1/2} \dots\dots\dots(\text{ec.12})$$

A una temperatura fija el grado de reacción de la reacción reversible es:

$$k_2 (p_{S_x})^{1/x} (p_{H_2O})^{1/2} \dots\dots\dots(\text{ec.13})$$

donde k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub> son las constantes de velocidad para las dos reacciones a una temperatura dada.

Al tiempo que el ácido sulfhídrico y el oxígeno reaccionan, sus presiones parciales en la mezcla gaseosa decrecen, mientras que las presiones parciales de los productos; azufre gaseoso (S<sub>x</sub>) y vapor de agua se incrementan la velocidad de reacción de la reacción directa disminuye e incrementa la velocidad de reacción de la reacción reversible. Hasta alcanzar un punto en el cual ambas velocidades de reacción son iguales:

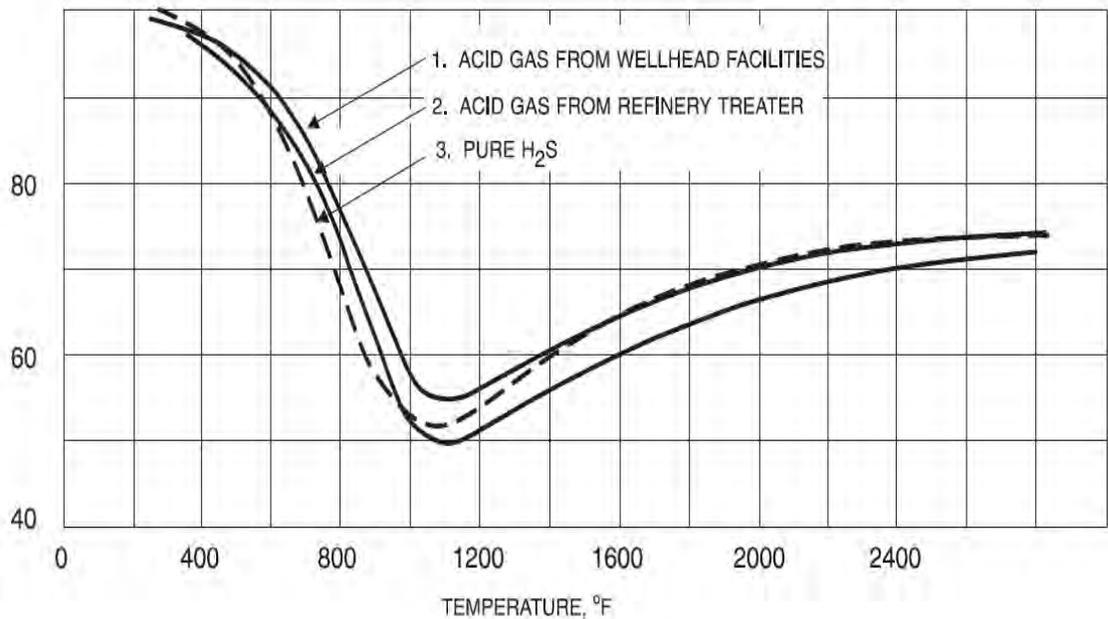
$$k_1(p_{H_2S}) (p_{O_2})^{1/2} = k_2(p_{S_x})^{1/x} (p_{H_2O})^{1/2} \dots\dots\dots(\text{ec.14})$$

Que puede expresarse:

$$k_1/ k_2 = K = (p_{S_x})^{1/x} (p_{H_2O})^{1/2} / (p_{H_2S}) (p_{O_2})^{1/2} \dots\dots\dots(\text{ec.15})$$

La relación;  $k_1/ k_2$  es La constante de equilibrio de la reacción global de Claus (K), los valores de  $k_1$  y  $k_2$  son altamente dependientes de la temperatura. El equilibrio de esta reacción se muestra en la figura 2.1.9 graficando la conversión de H<sub>2</sub>S a azufre contra la temperatura.

Figura 2.1.9 Equilibrio termodinámico de la reacción de Claus.



En 1963 Berkowitz publicó un trabajo donde explicaba la presencia de formas alotrópicas de azufre y que las moléculas podían contener desde 2 hasta 8 átomos de azufre, lo cual permitía explicar las variaciones ya observadas con anterioridad en la molecularidad promedio de los vapores de azufre que tomaban valores de 7.2 hasta 2. A continuación se detalla el sistema de reacciones en equilibrio detallado por Berkowitz y sus respectivas constantes de equilibrio. Parte de estos resultados se muestran en la figura 2.1.10.

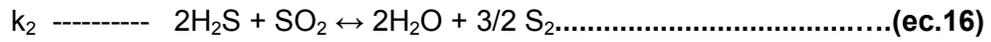
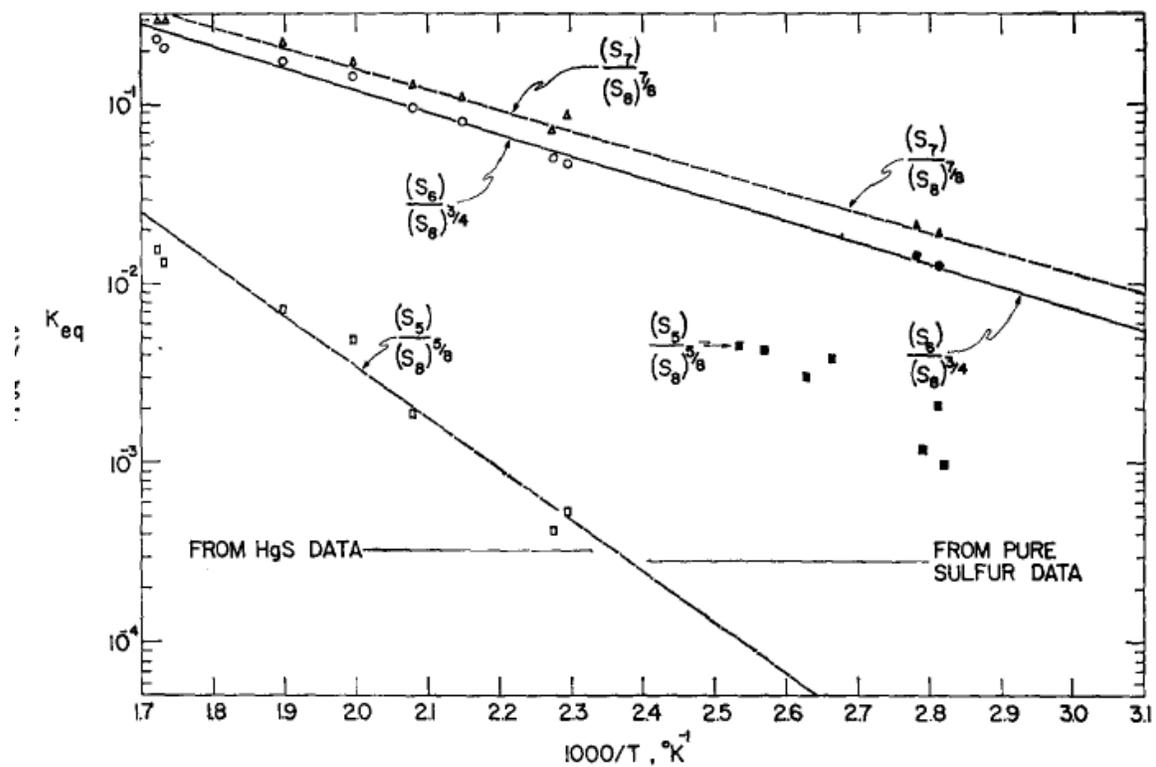


Figura 2.1.10 Logaritmo de la constante de equilibrio hallados por Berkowitz para especies alotrópicas de azufre (ref. 33).



A continuación se indican las correlaciones en función de la temperatura para las constantes de equilibrio de las reacciones implicadas en el equilibrio termodinámico (Helstrom y cols.1977).

$$k_2 = \exp [(-11,406.8-14.3313 T) / (1.9869 T)] \dots\dots\dots(\text{ec.23})$$

$$k_3 = \exp [(166.379 - 2E-4 T) - 101,190/T + 72,000 / T^2 - 7.66 \ln (T) ] / R ] \dots\dots(\text{ec.24})$$

$$k_4 = \exp [(56.708 - 6.667E-5 T - 282,281 / T + 24,000 / T^2 - 2.553 \ln (T)) / R ] ..(\text{ec.25})$$

$$k_5 = \exp [(55.749 - 6.667E-5 T - 29,874 / T + 24,000/ T^2 - 2.553 \ln (T) / R ] \dots\dots(\text{ec.26})$$

$$k_6 = \exp [(168.388 - 2E-4 T - 100,348 / T + 72,000 / T^2 - 7.66 \ln (T) ) / R ] \dots\dots(\text{ec.27})$$

$$k_7 = \exp [(12.26 - 1.667E-5 T - 6,615 / T + 6,000 / T2 - 0.6383 \ln (T) / R ] \dots\dots(\text{ec.28})$$

$$k_8 = \exp [(9,53 - 8.333E-6 T - 5,947 / T + 3,000 / T2 - 0.3192 \ln (T) / R ] \dots\dots\dots(\text{ec.29})$$

Donde: R = 1.9869 cal/mol K                      T = K

Estas expresiones se muestran graficadas en la figura 2.1.11.

El equilibrio termodinámico del sistema en equilibrio estudiado por Berkowitz puede expresarse en función de las presiones parciales de la siguiente forma:

$$k_2 = (p^0_{H2O})^2 (p^0_{S2})^{3/2} / [(p^0_{H2S})^2 (p^0_{SO2})] \dots\dots\dots(\text{ec.30})$$

$$k_3 = (p^0_{S2})^3 / (p^0_{S3})^2 \dots\dots\dots(\text{ec.31})$$

$$k_4 = (p^0_{S2})^2 / (p^0_{S4}) \dots\dots\dots(\text{ec.32})$$

$$k_5 = (p^0_{S2})^5 / (p^0_{S5})^2 \dots\dots\dots(\text{ec.33})$$

$$k_6 = (p^0_{S6}) / (p^0_{S8})^{3/4} \dots\dots\dots(\text{ec.34})$$

$$k_7 = (p^0_{S7}) / (p^0_{S8})^{7/8} \dots\dots\dots(\text{ec.35})$$

$$k_8 = (p^0_{S2})^4 / (p^0_{S8}) \dots\dots\dots(\text{ec.36})$$

Agrupando términos comunes en la ecuación de  $k_2$  se puede simplificar definiendo el valor A de acuerdo a la metodología propuesta por Gamson y Elkins (ref.3).

$$A = (p^0_{H2O})^2 / [(p^0_{H2S})^2 (p^0_{SO2})] \dots\dots\dots(\text{ec.37})$$

Entonces la constante de equilibrio de la reacción para el alótropo  $S_2$  se puede expresar como:

$$k_2 = A (p_{S_2}^0)^{3/2} \dots\dots\dots(\text{ec.38})$$

Con esta definición se puede despejar para cada constante la presión parcial correspondiente a cada alótropo de azufre:

$$p_{S_2}^0 = (k_2/A)^{2/3} \dots\dots\dots(\text{ec.39})$$

$$p_{S_3}^0 = ((p_{S_2}^0)^3/k_{S_3})^{1/2} \dots\dots\dots(\text{ec.40})$$

$$p_{S_4}^0 = (p_{S_2}^0)^2/k_{S_4} \dots\dots\dots(\text{ec.41})$$

$$p_{S_5}^0 = ((p_{S_2}^0)^5/k_{S_5})^{1/2} \dots\dots\dots(\text{ec.42})$$

$$p_{S_6}^0 = (p_{S_8}^0)^{3/4} k_{S_6} \dots\dots\dots(\text{ec.43})$$

$$p_{S_7}^0 = (p_{S_8}^0)^{7/8} k_{S_7} \dots\dots\dots(\text{ec.44})$$

$$p_{S_8}^0 = (p_{S_2}^0)^4 / k_{S_8} \dots\dots\dots(\text{ec.45})$$

La presión parcial ejercida por las especies de azufre será:

$$p_{S_x}^0 = p_{S_2}^0 + p_{S_3}^0 + p_{S_4}^0 + p_{S_5}^0 + p_{S_6}^0 + p_{S_7}^0 + p_{S_8}^0 \dots\dots\dots(\text{ec.46})$$

La presión correspondiente a las moles de azufre monoatómico será:

$$p_{S_1}^0 = 2p_{S_2}^0 + 3p_{S_3}^0 + 4p_{S_4}^0 + 5p_{S_5}^0 + 6p_{S_6}^0 + 7p_{S_7}^0 + 8p_{S_8}^0 \dots\dots\dots(\text{ec.47})$$

Y la presión total del sistema será igual a la suma de las presiones parciales de todas las especies presentes en la mezcla gaseosa:

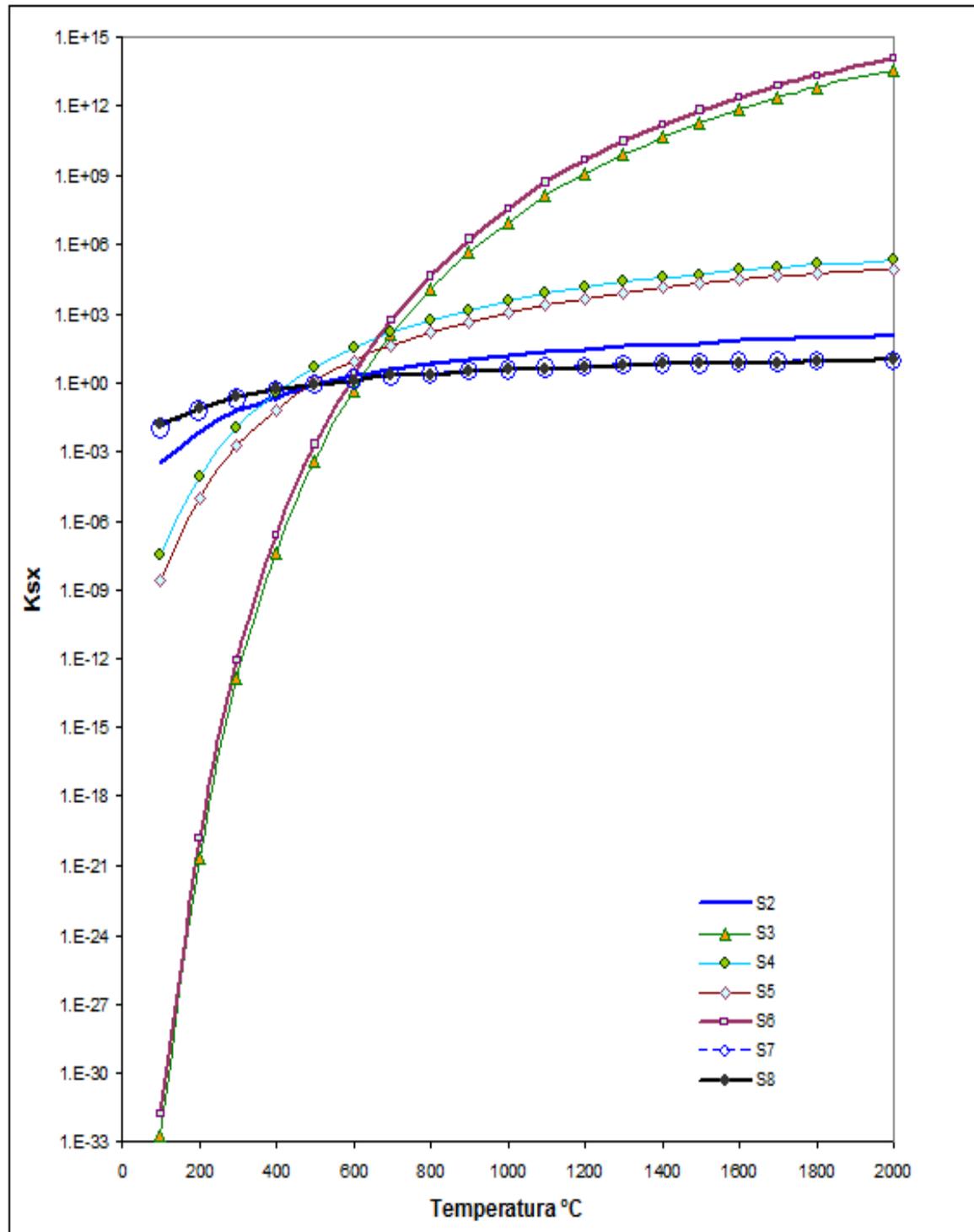
Presión total = P

$$P = p_{S_x}^0 + p_{SO_2}^0 + p_{H_2S}^0 + p_{H_2O}^0 + p_{CO_2}^0 + p_{HCS}^0 + p_{N_2}^0 + p_{COS}^0 + p_{CS_2}^0 \dots\dots\dots(\text{ec.48})$$

La conversión de H<sub>2</sub>S a azufre puede definirse como la presión parcial de especies de azufre (p<sub>Sx</sub><sup>0</sup>) dividida entre la presión parcial de todas las especies que contengan azufre en la mezcla gaseosa:

$$\% \text{ Conversión} = p_{S_x}^0 / (p_{S_x}^0 + p_{H_2S}^0 + p_{SO_2}^0) \dots\dots\dots(\text{ec.49})$$

Figura 2.1.11 Constantes de equilibrio para la reacción Claus.



El equilibrio termodinámico de la reacción de Claus se resuelve bajo los siguientes criterios:

Conocida la presión de operación, para cada temperatura a evaluar es posible conocer la presión parcial ejercida por las diferentes especies de azufre ( $p_{sx}^0$ ). Esto suponiendo un valor para la el parámetro A.

$A = f(\text{Temperatura, relación } H_2S/SO_2 \text{ inicial y conversión})$

La A supuesta debe cumplir las siguientes restricciones:

- Se debe cumplir el balance de materia en la entrada y salida del equipo en kilogramos.
- La presión parcial ejercida por las especies de azufre calculada por balance molar deberá ser igual a la calculada por constantes de equilibrio y la presión total del sistema, esta es la primer función objetivo.
- La A supuesta deberá ser igual a la A calculada por el equilibrio termodinámico a la conversión que haga cumplir la primera función objetivo. Esta es la segunda función objetivo.

Al cumplir esta restricciones queda resuelto el equilibrio termodinámico a la temperatura evaluada, ya que se conocerán; temperatura, conversión, presiones parciales, composiciones molares y flujos másicos en kilogramos.

Para trazar la curva de equilibrio termodinámico se deberán evaluar múltiples puntos en el rango de operación requerido.

La complicación en la solución del sistema se debe a que los moles totales de la mezcla varían en función de la conversión, temperatura, exceso de aire, composición del gas y principalmente al equilibrio de alótropos de azufre presentes en la fase gas, la cual también es función de la temperatura y esta variación depende de las condiciones particulares de la mezcla reactiva. Un ejemplo de esta variación en el número de moles se presenta para azufre puro a condiciones críticas en la figura 2.1.6.

Lo anterior impide aplicar un método numérico directo para la solución del sistema ya que se crea una “referencia circular” en lenguaje de Excel, que indica que la solución es base para los valores de entrada al sistema numérico. La solución a este problema se detalla en el capítulo 4, en el que se describe el funcionamiento del simulador.

#### 2.1.4. Estequiometría de la reacción de Claus.

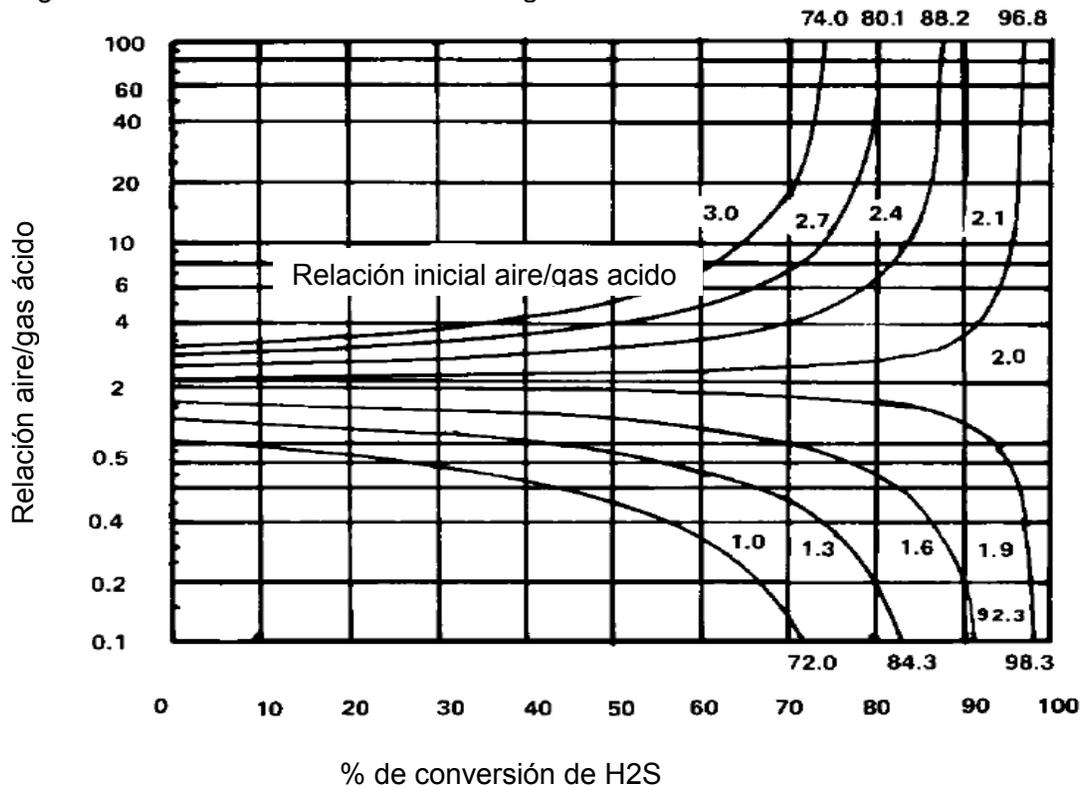
El control de la relación aire/gas ácido es vital para lograr la mayor eficiencia del proceso, en la estequiometría de la reacción de Claus queda claro que se requiere cumplir la relación  $H_2S/SO_2 = 2$ .

En la figura 2.1.12 se muestra una gráfica del efecto de la relación aire/gas ácido inicial y como las desviaciones limitan la conversión máxima posible. Cada curva de la gráfica representa una relación aire/gas ácido de entrada y se observa como debido al avance de la reacción, representado como

conversión las curvas se vuelven asintóticas y esto es debido a que no se mantiene la relación  $H_2S/SO_2$  y uno de los reactivos se vuelve limitante, con lo cual el valor de la relación  $H_2S/SO_2$  se hace muy pequeño o muy grande limitando el avance de reacción.

Esta gráfica corresponde a una composición de gas ácido dada y no puede tomarse como referencia para ningún otro proceso, pero las tendencias mostradas son válidas para cualquiera. Lo relevante es ver como decrece la conversión máxima posible en función del grado de desviación de la relación aire/gas ácido inicial. Por ejemplo para relaciones aire/gas ácido del orden de 1 ó 3 la conversión máxima posible ronda el 73% y eso bajo condiciones óptimas en el reactor.

Figura 2.1.12 Efecto de la relación aire/gas ácido.



### 2.1.5. El diagrama triangular.

Una forma de visualizar rápidamente los efectos de las desviaciones de la relación aire/gas ácido es mediante el uso del diagrama triangular. En el cual sus tres ejes están referidos a la concentración inicial de H<sub>2</sub>S. Los parámetros referidos a  $n^{\circ}H_2S$  son:  $n_{SO_2}$ ,  $n_S$ ,  $n_{H_2S}$ .

Una relación  $n_{SO_2} / n^{\circ}H_2S = 0.33$ , corresponde a la mezcla gaseosa ideal y por estequiometría llevaría a la conversión máxima; 100 %. Ver la figura 2.1.13, línea; operación ideal.

El uso de cualquier relación inicial diferente a este valor limitará por estequiometría la reacción a un tope que se determina mediante la gráfica, ver la línea; operación real. Esto indica que las desviaciones en la

alimentación de aire limitará la reacción por el efecto de que algunos de los dos reactivos; H<sub>2</sub>S ó SO<sub>2</sub> se vuelve limitante.

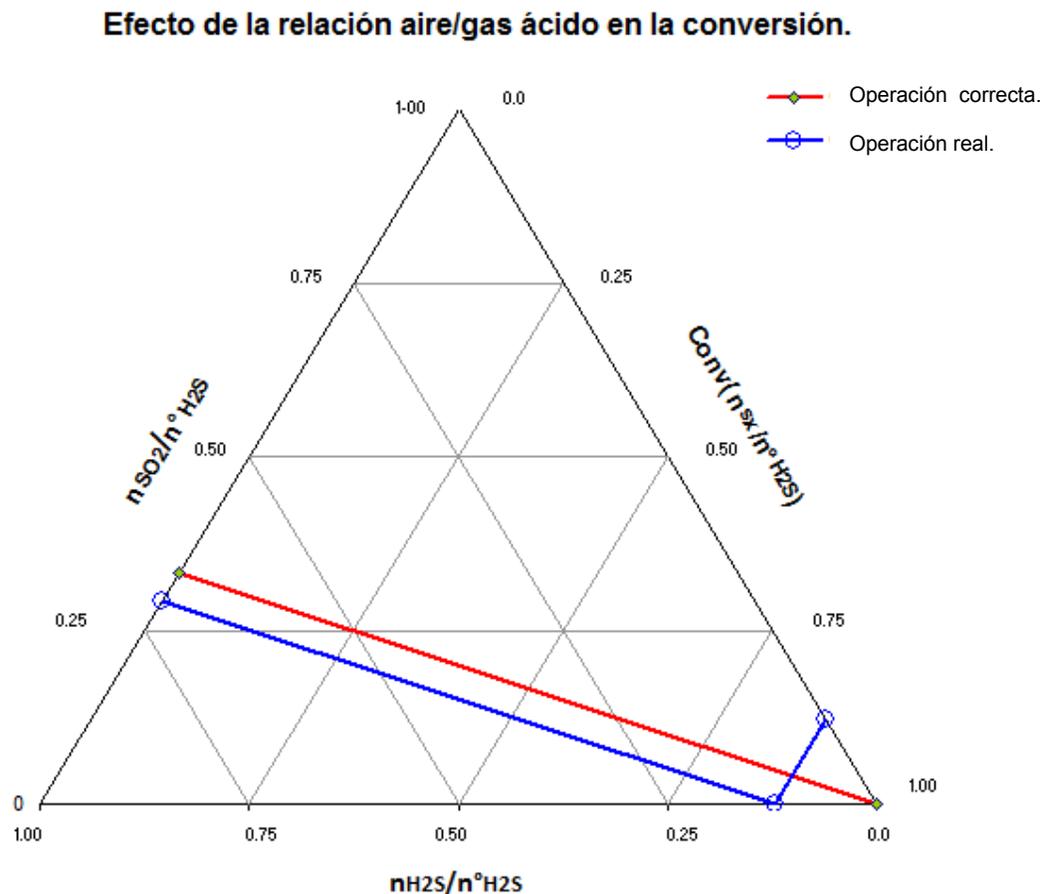
La conversión máxima posible se lee en el eje del lado derecho, mediante la proyección de la línea; operación real y corresponde directamente a la relación  $n_{H_2S}/n^{o}H_2S$ .

Es importante aclarar que la reacción de ningún modo alcanzará los valores de conversión máxima, ya que de manera natural esta se verá afectada por las limitantes del equilibrio termodinámico y la actividad remanente en cada reactor.

El diagrama triangular permite visualizar rápidamente mediante cálculos de estequiometría para conocer la relación  $n_{SO_2}/n^{o}H_2S$  antes de iniciar la reacción de Claus, las desviaciones que habrán en la operación.

Con el propósito de conocer estos valores rápidamente y que permitan el ajuste de la relación aire/gas ácido una vez conocido el análisis del gas ácido se desarrolló una hoja de cálculo denominada **CalculadoraClaus** que permita conocer rápidamente el relación aire/gas ácido correcta conociendo la composición del gas ácido. El uso de esta hoja se detalla en la sección 3.8.9.

Figura 2.1.13 Efecto de la relación aire/gas ácido.



### 2.1.6. Control del proceso.

En el proceso Claus, debido a que la cantidad de gas ácido a manejar depende de las condiciones de operación de las unidades de endulzamiento de gas y de la carga que reciban de las diversas plantas que envían gases derivados del proceso de refinación, y el flujo de carga no es controlado. Sin embargo durante un arranque o un paro de emergencia parte o todo el flujo de gas puede ser enviado al flare (quemador elevado).

Para los quemadores del reactor térmico y los recalentadores de gas de proceso, se efectúa la medición de flujo de gas ácido y el flujo de aire que se alimenta en relación a la cantidad de  $H_2S$  presente en el gas ácido (% volumen). El control de la relación de flujos se ajusta función de la medición de la relación  $H_2S/SO_2$ , medida en los gases de cola y que debe ser igual a 2.

Se efectúan determinaciones analíticas diarias de la composición del gas ácido de carga a la planta y la relación  $H_2S/SO_2$  en el gas de cola, pero resultan una mera referencia de poca utilidad para el control del proceso, sin embargo ante la falla del analizador en línea de relación  $H_2S/SO_2$  son las únicas herramientas de control disponibles además de las referencias cualitativas que el manual de operación de la SRU indican sobre la calidad y coloración de la pluma de la chimenea del incinerador, pero que dependen aun más de la visión, buen juicio y experiencia del operador.

### 2.1.7. Analizadores de relación $H_2S/SO_2$ .

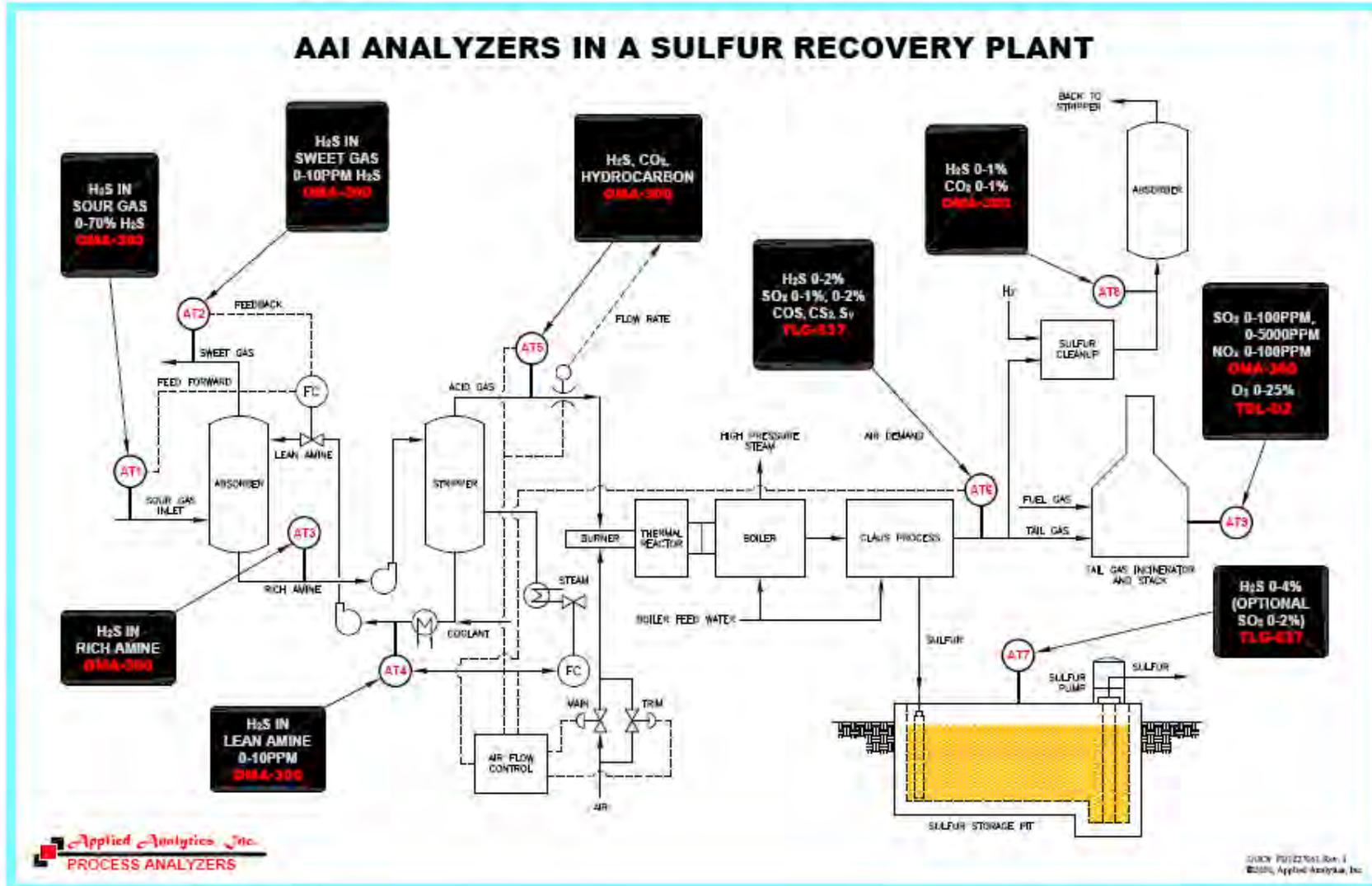
En las secciones 2.1.4 -5 y 6 se ha enfatizado la importancia del analizador en línea de relación  $H_2S/SO_2$ . La tecnología usada para la determinación de la relación  $H_2S/SO_2$  consiste en un espectrofotómetro de absorción de radiación ultravioleta, a través del muestreador se hace pasar el haz de luz ultravioleta que de la fuente se conduce mediante un cable de fibra óptica y por el mismo medio es conducido al espectrofotómetro. La señal es analizada y el instrumento tiene capacidad para determinar la concentración de  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $S_x$ ,  $CO_2$ , hidrocarburos,  $COS$  y  $CS_2$ . En la sección de anexos se muestra la información técnica de dos proveedores de espectrofotómetros en línea para estas aplicaciones.

En la figura 2.1.14 se muestra la ubicación de los analizadores en línea disponibles hoy día para el control del proceso Claus y Girbotol.

Para el servicio en la salida de gas de cola de unidades de recuperación de azufre el instrumento determina la concentración de  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $S_x$  (vapor),  $COS$  y  $CS_2$ . Con los dos primeros componentes calcula la relación  $H_2S/SO_2$ , misma que envía al sistema de control de relación aire/gas ácido para autorregularse.

La determinación de azufre vapor en el gas de cola provee información de la eficiencia del condensador final de azufre y la determinación de  $CS_2$  y  $COS$  son medidas directas de la eficiencia del primer reactor para efectuar la hidrólisis de los mencionados compuestos y que al incrementar su concentración reducen la recuperación global de azufre.

Figura 2.1.14 Ubicación de analizadores en línea en el sistema girbotol-recuperadora de azufre.



En la figura 2.1.14 también se observan las aplicaciones en las unidades girbotol, donde se tiene capacidad para determinar  $H_2S$  e hidrocarburos en la salida de gas ácido, determinaciones de gran impacto en la operación de las unidades de recuperación de azufre, principalmente el contenido de hidrocarburos que puede causar severos daños al reactor térmico. Y por otro lado minimizar la concentración de hidrocarburos en la salida de gas ácido de las unidades girbotol representa evitar la pérdida económica generada por la emisión de hidrocarburos en el gas ácido.

### 2.1.8. Reacciones secundarias.

Además de la reacción de Claus, el proceso tiene una gran cantidad de reacciones secundarias que se describen en la tabla 2.1.2. Algunas ocurren solo en el convertidor térmico y otras en los reactores catalíticos o ambos.

En el convertidor térmico ocurren numerosas reacciones y si se incluyen las especies intermedias de radicales libres se obtiene una inmensa cantidad de reacciones, sin embargo se listan solo algunas de las más importantes. En las reacciones de oxidación normalmente se consume todo el oxígeno presente debido a que estas reacciones son muy rápidas, el  $H_2S$  es fácilmente oxidado y compite eficientemente por el  $O_2$  con otros combustibles. Algunos contaminantes del gas ácido requieren condiciones especiales para que puedan desintegrarse, por ejemplo el amoníaco requiere temperatura y tiempo de residencia mas altos.

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

En el caso del  $H_2$  es importante comentar que parte del mismo se forma a partir del  $H_2S$  sin embargo no es recomendable la presencia de hidrógeno en el gas ácido, ya que el hidrógeno se recombina con el azufre en fase vapor para formar  $H_2S$  y se ha observado que un rápido enfriamiento de la corriente de gases del reactor térmico evita la reacción anterior.

En la tabla 2.1.2 se indican las reacciones de formación y destrucción de  $COS$  y  $CS_2$ .

La formación de  $CS_2$  es atribuible a la presencia de hidrocarburos en el gas ácido lo cual hace deseable controlar en el mínimo nivel los hidrocarburos en el gas de carga. El  $COS$  es producido por reacciones entre el  $CO$  y el azufre en fase vapor, altas concentraciones de  $COS$  están fuertemente ligadas a la operación con alta concentración de  $CO$ . La concentración de  $CS_2$  es dependiente de la temperatura de flama en el reactor térmico ya que se favorece la reacción de hidrólisis.

Las reacciones de hidrólisis se deben llevar a cabo en el primer reactor catalítico, cuando se eleva la temperatura del gas de proceso con intercambiadores que usan vapor. Se busca operar en el rango de 250 a 280°C para favorecer las reacciones de hidrólisis, los reactores 2 y 3 se busca operarlos con una diferencial de 10°C sobre la temperatura de rocío para maximizar la recuperación de azufre.

Tabla 2.1.2 Reacciones secundarias en el proceso Claus.

No. Algunas de las reacciones que ocurren en el reactor térmico.

- 1)  $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{HS}$
- 2)  $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{HS} + \text{H}$
- 3)  $\text{H} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{HS} + \text{H}_2$
- 4)  $\text{HS} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO} + \text{OH}$
- 5)  $\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HS}$
- 6)  $\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 7)  $\text{SO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$
- 8)  $\text{O} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{OH} + \text{SH}$
- 9)  $\text{SO} + \text{SO} \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_2$
- 10)  $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{S}_2$
- 11)  $\text{HS} + \text{HO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}$
- 12)  $\text{S} + \text{O} \leftrightarrow \text{SO}$
- 13)  $\text{S} + \text{S} \leftrightarrow \text{S}_2$
- 14)  $\text{SO}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{SO}_3$
- 15)  $\text{SO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$
- 16)  $\text{SO}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

No. Reacciones que ocurren en los reactores térmico y catalíticos.

- 17)  $\text{HC's} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 18)  $\text{CO} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$
- 19)  $\text{CH}_4 + \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 20)  $2\text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 \leftrightarrow 2\text{COS} + 3\text{O}_2$
- 21)  $\text{CO} + \text{S} \leftrightarrow \text{COS}$
- 22)  $\text{CH}_4 + 2\text{S}_2 \leftrightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
- 23)  $2\text{CO} + \text{S}_2 \leftrightarrow \text{CS}_2 + \text{CO}_2$
- 23)  $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 25)  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$
- 26)  $2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{HCN} + 2\text{O}_2$
- 27)  $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$
- 28)  $2\text{HCN} \leftrightarrow \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2$

No. Reacciones que ocurren en los reactores térmico y catalíticos.

- 29)  $3\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{S}$
- 30)  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3/2 \text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 31)  $3\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 3/2 \text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 32)  $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}_1$
- 33)  $\text{S}_1 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
- 34)  $2\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_2$
- 35)  $\text{S}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2$
- 36)  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 37)  $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Tabla 2.1.2 Reacciones secundarias en el proceso Claus.

No. Reacciones donde intervienen CO y H<sub>2</sub>

- 38)  $\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 39)  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 40)  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
- 41)  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- 42)  $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{SO}_2$
- 43)  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow 1/2 \text{S}_2 + \text{H}_2$
- 44)  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
- 45)  $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + \text{S}_2$
- 46)  $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- 47)  $\text{H}_2 + 1/2 \text{S}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$

## No. Reacciones donde interviene el COS

- 48)  $2\text{CH}_4 + 3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{COS} + 1/2 \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 49)  $2\text{CO}_2 + 3\text{S}_1 \rightarrow 2\text{COS} + \text{SO}_2$
- 50)  $\text{CS}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{COS}$
- 51)  $2\text{S}_1 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{CO} + \text{SO}_2$
- 52)  $\text{CO} + \text{S}_1 \rightarrow \text{COS}$
- 53)  $\text{CH}_4 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 54)  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{S}$
- 55)  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$
- 56)  $\text{COS} + \text{CO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + 2\text{CO}_2$
- 57)  $\text{COS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{S}$
- 58)  $\text{COS} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2$
- 59)  $\text{COS} \rightarrow \text{CO} + 1/2 \text{S}_2$

No. Reacciones donde interviene el CS<sub>2</sub>

- 60)  $\text{C} + 2\text{S}_1 \rightarrow \text{CS}_2$
- 61)  $\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$
- 62)  $\text{CH}_4 + 4\text{S}_1 \rightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
- 63)  $\text{CH}_4 + 2\text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
- 64)  $\text{CO}_2 + 3\text{S}_1 \rightarrow \text{CS}_2 + \text{SO}_2$
- 65)  $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{S}_2 \rightarrow 2\text{CS}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$
- 66)  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{S}_2 \rightarrow 3\text{CS}_2 + 4\text{H}_2\text{S}$
- 67)  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
- 68)  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{CH}_4$
- 69)  $\text{CS}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{S}_2$
- 70)  $\text{CS}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{S}_2$

### 2.1.9. Análisis gráfico del proceso Claus.

En la figura 2.1.16 se representan las etapas principales del proceso Claus, con excepción de los recalentadores de gas de proceso, la numeración corresponde a las notas de la gráfica conversión contra temperatura.

1. Curva de equilibrio termodinámico de la reacción de Claus en el reactor térmico, evaluada en el rango completo de temperaturas de proceso.
2. Curva de equilibrio termodinámico evaluada a la presión correspondiente al reactor 1, temperatura y composición resultante de la mezcla del gas proveniente del condensador 1 y recalentador 1.
3. Curva de equilibrio termodinámico evaluada a la presión correspondiente al reactor 2, temperatura y composición resultante de la mezcla del gas proveniente del condensador 2 y recalentador 2.
4. Curva de equilibrio termodinámico evaluada a la presión correspondiente al reactor 3, temperatura y composición resultante de la mezcla del gas proveniente del condensador 3 y recalentador 3.
5. Línea de operación del reactor térmico inicia a conversión cero, ver figura 2.1.15 y la temperatura calculada de mezcla del gas ácido y aire, concluye sobre la línea de equilibrio termodinámico a la conversión correspondiente que cierra el balance térmico de la reacción.
6. Línea de operación de la caldera de recuperación de calor y el primer condensador, la caldereta inicia en donde termina la línea de carga y se desplaza a la izquierda, aquí ocurre la reacción reversible de Claus (ec.3) y lleva la conversión de azufre al punto mínimo de la curva de equilibrio termodinámico. La conversión se mantiene y ocurre el descenso de temperatura hasta las condiciones de salida del condensador, donde también condensa el azufre elemental en fase gas.
7. Línea de operación del reactor catalítico. Inicia con el desplazamiento hacia la derecha, originado por el incremento de temperatura causado por la adición de los gases de combustión del recalentador, esto modifica también la composición de la mezcla y origina una pérdida de conversión catalítica global ya que se adiciona un flujo de gas ácido a la corriente original, este efecto se observa aun más en la entrada a los reactores 2 y 3. la línea concluye en el punto de la curva de equilibrio que satisface el balance de materiales y de energía de la reacción de Claus.
8. Línea de condensación de azufre que representa específicamente para la composición del gas que entra al reactor catalítico y sus cambios de composición debidos al aumento en la conversión, la temperatura correspondiente de condensación capilar de azufre. Esto indica el diferencial de temperatura a la que se opera el reactor del punto de condensación y es referencia para ajustes operacionales que aumenten la conversión catalítica y disminuyan el consumo de vapor cuando se utilizan intercambiadores o bien recalentadores que quemen gas combustible.

Figura 2.1.15 representación gráfica del proceso Claus.

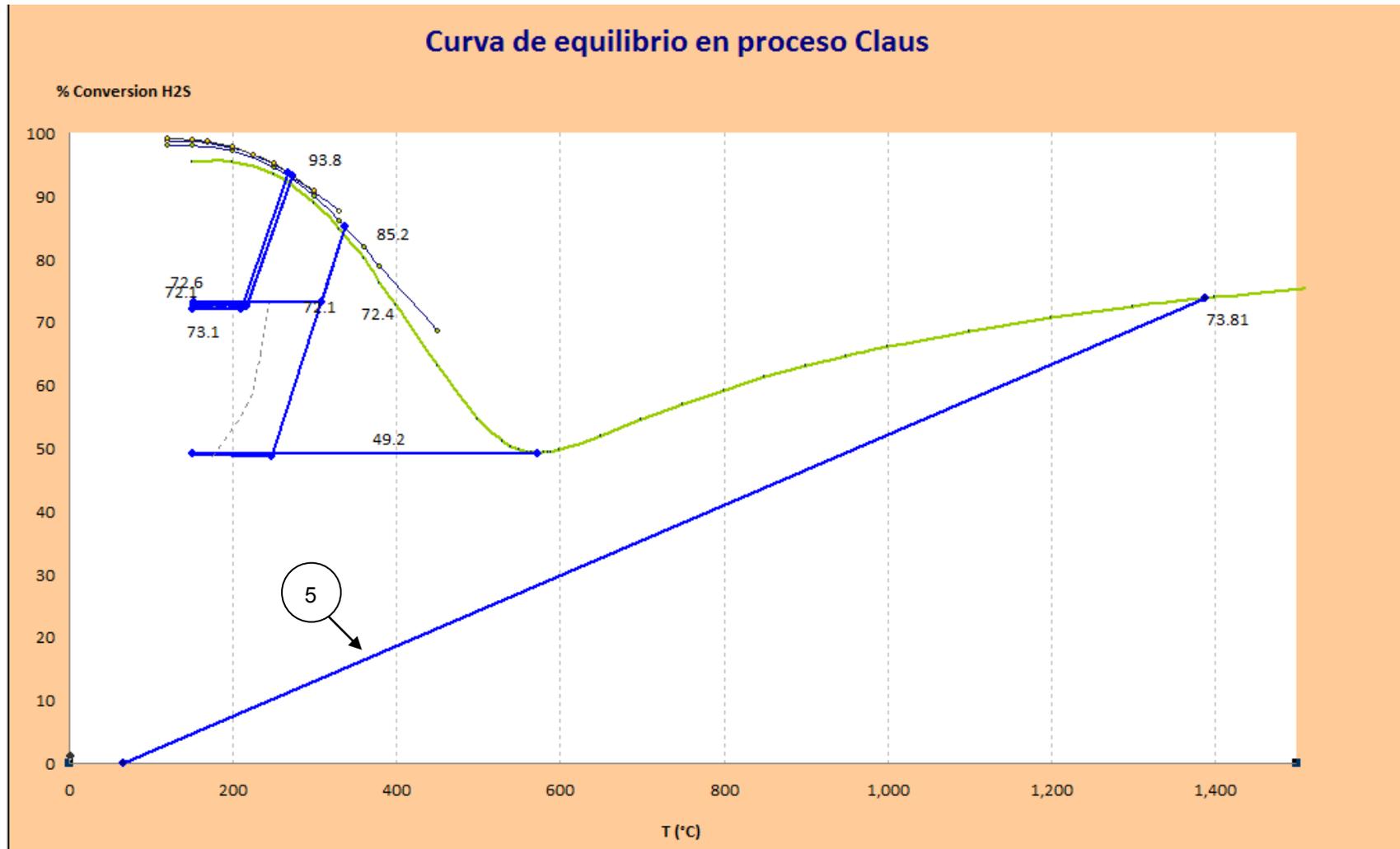
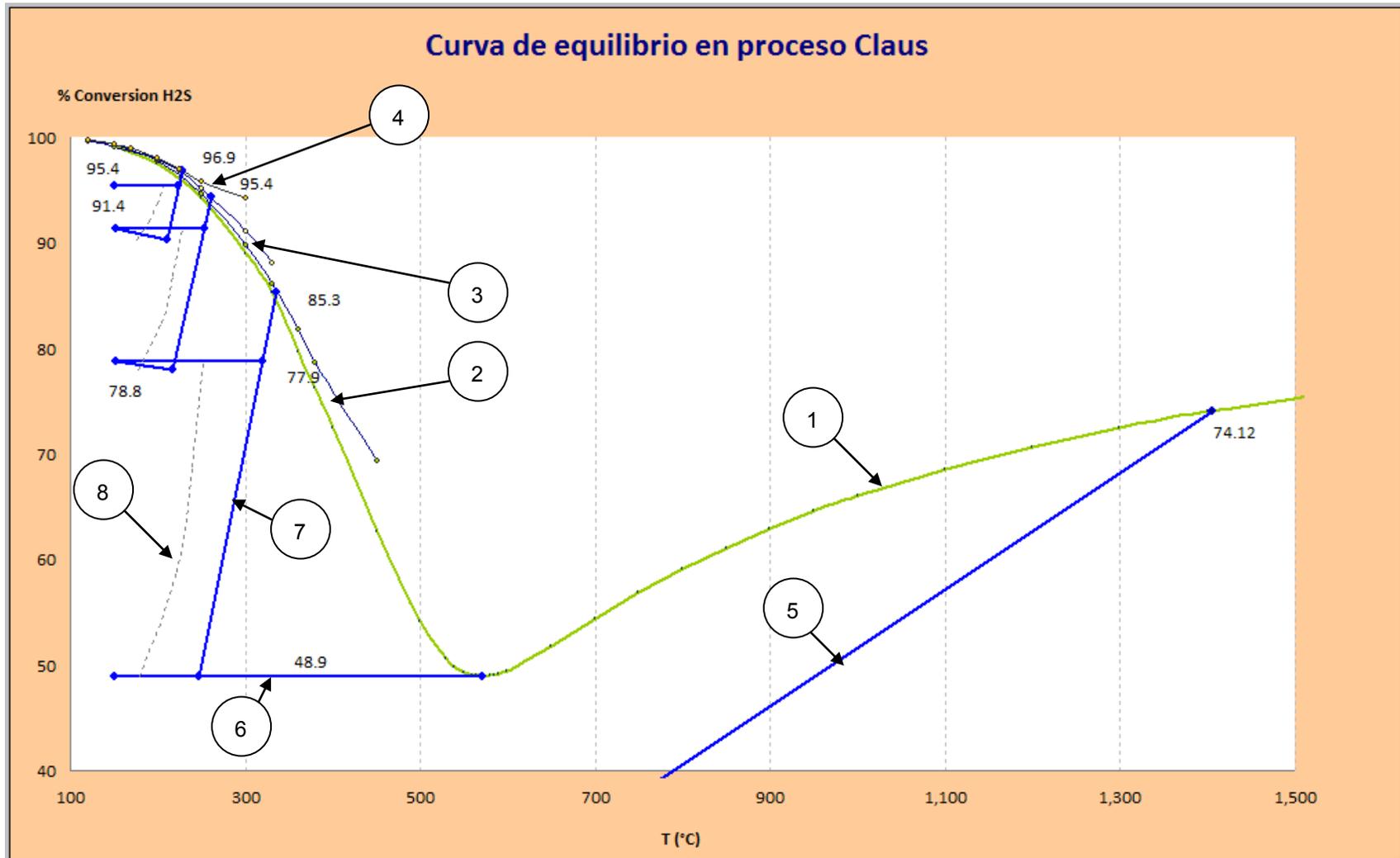


Figura 2.1.16 Representación gráfica del proceso Claus.



## 2.2. Catalizadores de la reacción de Claus.

### 2.2.1. Catálisis.

La catálisis es un fenómeno natural en el que interviene una especie que permite efectuar la transformación química por un camino diferente.

Las reacciones catalíticas se dividen en homogéneas y heterogéneas, esta clasificación no se refiere a la forma en que se modifica el mecanismo de reacción, sino a la cantidad de fases presentes en la reacción.

En los procesos homogéneos la reacción se lleva a cabo en solo una fase, bien sea líquida o gaseosa. Por lo tanto catalizador como reactivos se hallan íntimamente mezclados.

En los procesos heterogéneos la reacción se lleva a cabo en varias fases y tiene lugar en la capa límite. Los casos más simples son un catalizador sólido que interactúa con una fase líquida o gaseosa. En estos casos el transporte de materia de la fase líquida o gaseosa a la superficie del catalizador es de vital importancia.

No existe una base teórica para la selección del catalizador óptimo para ningún proceso catalítico sin tener que recurrir a la experimentación. El catalizador es seleccionado mediante un proceso de prueba y eliminación (ref.8).

Es posible en algunos casos establecer los mecanismos de reacción, pero de ningún modo los conceptos e ideas pueden generalizarse.

En los procesos heterogéneos la difusión y adsorción tienen gran peso, las moléculas reactivas deben fluir desde la fase gaseosa y alcanzar la superficie de contacto del catalizador, lo mismo deben hacer los productos pero en sentido inverso.

El proceso en la superficie de contacto comienza con la adsorción de la molécula. Se asume que solo se adsorben las moléculas adecuadas a la naturaleza de los centros activos del catalizador.

### 2.2.2. Catalizadores de la reacción Claus.

Los catalizadores empleados en la reacción Claus han de tener alta actividad, resistencia mecánica y baja desactivación. En la actualidad se emplean varios materiales con estas características como son; carbones activos, zeolitas, óxidos de hierro, óxidos de aluminio, bauxita y alúmina activada. Las alúminas activadas son modificadas a menudo con metales de los grupos VI, VIII, IX y X. Actualmente se incrementa el uso de óxido de titanio con alúmina debido a su alta actividad.

La composición química, la porosidad y especialmente el diámetro de poro juegan un papel muy importante en la actividad del catalizador. Los carbones activos se caracterizan por tener gran actividad, pero baja selectividad y la presencia de vapor de agua disminuye su actividad, razón por la cual son poco utilizados (ref.8).

La investigación ha conducido al uso de zeolitas en la reacción de Claus, las zeolitas presentan gran actividad y selectividad, sin embargo la presencia de agua provoca la reducción de la acidez de Lewis y la zeolita tiende a desactivarse (ref.8).

La obtención de azufre a partir de gases combustibles y de refinerías puede catalizarse mediante:

- Catalizadores soportados en alúmina, así como óxidos de aluminio activados y con metales de los grupos VI, VIII, IX y X como promotores.
- Carbones activos, coques y semi coques, los cuales pueden estar promovidos por metales de los grupos VI, VIII, IX y X.
- Zeolitas naturales y sintéticas.
- Óxidos de titanio y Zirconio.

### 2.2.3. Qué es la alúmina?

La alúmina es óxido de aluminio, muy abundante en la naturaleza, casi siempre en forma de hidróxidos impuros, compuestos principales de los minerales; bauxita y laterita. La mayor parte se refina mediante el proceso Bayer, para la remoción de impurezas como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , generando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina) producto con 99.5% de pureza. Su principal impureza es  $\text{Na}_2\text{O}$  (ref. 9).

Los numerosos productos derivados del proceso Bayer se muestran en la figura 2.2.1, Aproximadamente el 90% de la alúmina producto se utiliza en la producción de aluminio metal, el resto tiene una infinidad de aplicaciones tales como relleno en retardantes de flama, preparación de compuestos de aluminio, pigmentos, adsorbentes, catalizadores, cerámicas, refractarios y abrasivos. Se describirán brevemente los principales grupos de productos; geles y alúminas activadas.

#### Hidróxidos de aluminio.

Se describen brevemente debido a que son la materia prima para la producción de alúminas activadas, el uso de letras griegas para la denominación de los hidratos de aluminio fue introducido por la compañía ALCOA en 1930 y es ahora la denominación convencional.

Se denominan geles al hidróxido de aluminio amorfo o principalmente amorfo, se obtienen de soluciones de sales de aluminio, aluminatos alcalinos. Los geles tienen un comportamiento anfótero, en soluciones de pH intermedio su solubilidad es muy baja, sin embargo un ligero cambio en el pH causa sobresaturación y la consecuente precipitación.

La forma cristalizada del trihidróxido de aluminio ( $\alpha$ -alumina trihidrate) es conocida como gibsita o hidrargilita y es el principal componente de las bauxitas tropicales, este hidrato tiene como aplicaciones; relleno para retardantes al fuego, plásticos y paneles de construcción. Cuando el hidrato se somete al fuego se descompone endotermicamente, liberando agua lo cual actúa como barrera al fuego.

El trihidróxido de alumina cristalizado ( $\beta$ -alumina trihidrato), mejor conocido como bayerita rara vez se encuentra en la naturaleza, pero se sintetiza fácilmente. A pesar del nombre, no es un producto del proceso Bayer y su principal aplicación es la generación de  $\eta$ -alumina para la fabricación de catalizadores.

#### Alúminas activadas.

Las alúminas activadas son ampliamente utilizadas en la adsorción y catálisis, donde su gran área superficial, estructura de poros y química juegan un papel muy importante.

Las aluminas activadas se obtienen a partir de varias alúminas hidratadas mediante calentamiento controlado, a modo de eliminar prácticamente toda el agua de composición.

**Tipo 1.**

Es la forma mas antigua creada por Bayer,  $\alpha$ -trihidrato, durante la precipitación de gibsita a partir de soluciones de  $\text{NaAlO}_2$ , una pequeña cantidad de gibsita se deposita en las paredes del recipiente de precipitación donde forma una ligera incrustación. Este producto se remueve periódicamente, se muele y tamiza al tamaño de grano deseado, ver Figura 2.2.2. Se activa por calentamiento a aproximadamente 673 K con una corriente de aire que remueve el vapor liberado durante la activación. El análisis por difracción de rayos X indica la presencia de  $\gamma/\eta$  – alumina con pequeñas cantidades de bohemita. Este producto contiene 0.9% de  $\text{NaO}_2$ , algunos cientos de ppm de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{FeO}_3$ . Tiene un área superficial de  $250\text{m}^2/\text{g}$ . El diámetro de poro es de  $10\ \mu\text{m}$ . Los procesos de producción de alúminas se han perfeccionar para generar alúminas activadas de forma esférica o cilíndrica, el área superficial de estos productos no es uniforme ya que algunos poros son mas grandes que otros y el área superficial esta en el rango de  $300$  a  $500\ \text{m}^2/\text{g}$  (ref. 9).

**Tipo 2.**

La bauxitas activadas tienen propiedades similares a las de la alumina activada Tipo 1. se obtienen a partir de la activación térmica de bauxitas con contenido de alumina en forma de gibsita (ref. 9).

**Tipo 3.**

Otro tipo de alumina activada se obtiene mediante una rápida activación del hidrato de Bayer a 673-1073 K. Durante este proceso la formación de bohemita y sus productos de descomposición se reducen notoriamente. La salida es básicamente una alumina amorfa de características  $\gamma/\eta$  – alumina. Se pueden obtener esferas y otras formas de diferentes tamaños mediante la aglomeración y rehidratación de esta alumina. Después de la rehidratación el volumen de poro y dureza de la alumina de incrementan notablemente. La última etapa de la manufactura consiste en la reactivación mediante la exposición a gases con temperatura de 673 K. El producto final tiene una pérdida de 2 a 6% en peso después de la activación, área superficial de  $300$  a  $350\ \text{m}^2/\text{g}$ . En la figura 2.2.2 se muestran los poros y cristales de este tipo de alumina (ref. 9).

**Tipo 4.**

Los geles de alumina sirven como materia base para la producción de alúminas activadas. Estos geles se producen normalmente a partir de soluciones de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y amoniaco, o a partir de  $\text{NaAlO}_2$  y un ácido, o bien  $\text{NaAlO}_2$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , los cuales producen las correspondientes sales. El precipitado se lava y seca para formar una torta que contiene de 8 a 20 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El análisis por difracción de rayos X indica la presencia de pseudobohemita. Esta torta puede ser extrudida para formas cilindros o bien rehidratarse para mediante un proceso de esperado – secado formar partículas de 5 nm de diámetro, el polvo activado puede aglomerarse en esferas o comprimirse en pellets, estos productos tienen una pequeña cantidad de  $\text{SiO}_2$ , y 2 a 3% de  $\text{SO}_3$  (ref. 9).

Figura 2.2.1 Productos derivados de la bauxita

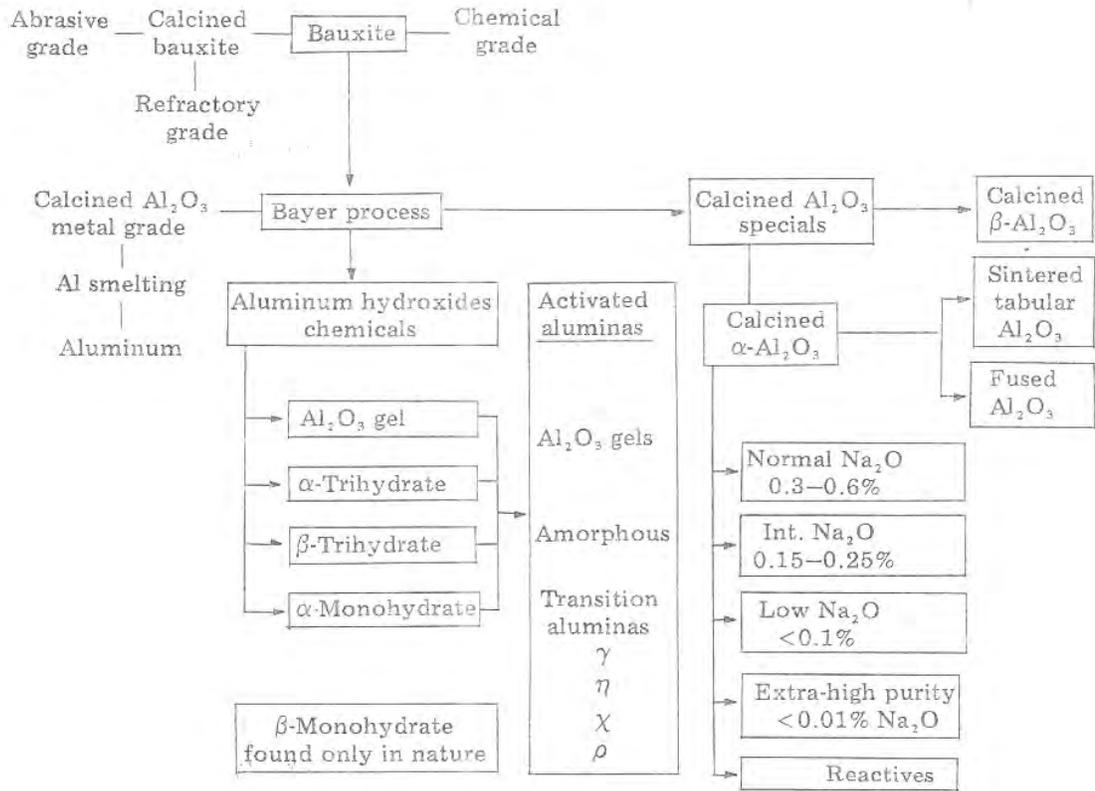
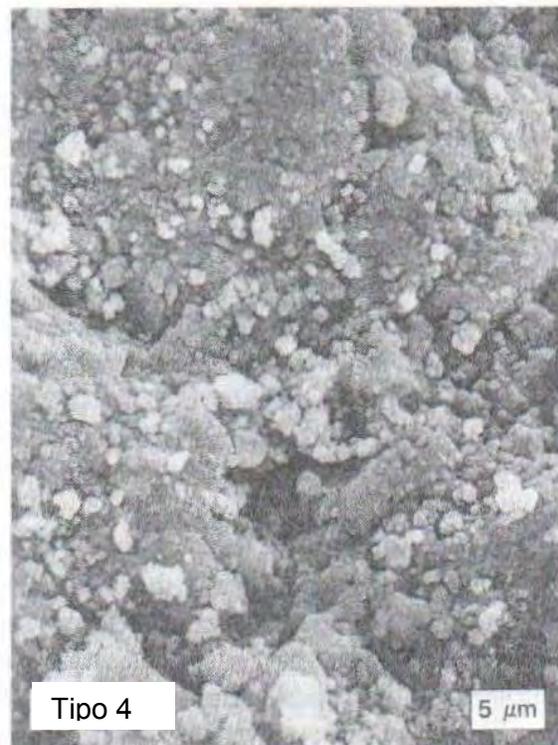


Figura 2.2.2 Micro estructura de algunos tipos de alúmina.



#### 2.2.4. Usos de la alúmina activada.

Se mencionan a continuación los usos más relevantes de la alúmina activada.

##### **Como adsorbente.**

Tiene gran uso como adsorbente para el secado de gases y líquidos, debido a su gran afinidad por el agua, por lo cual se utiliza en contracorriente para el secado de hidrocarburos, amoníaco, Ar, He, gasolina, kerosina, olefinas, se utiliza también en la cromatografía de gases y separación de moléculas complejas como proteínas y vitaminas (ref. 9).

##### **Como catalizador.**

La mayor aplicación es sin duda en los convertidores catalíticos de la reacción de Claus, debido a la creciente relevancia de la remoción del H<sub>2</sub>S de los gases amargos de refinерías y al volumen de catalizador empleado en los años 70's inició la sustitución de la bauxita por  $\gamma/\eta$  – alumina para cumplir los estándares permisibles de contaminación del aire.

Se utiliza también como catalizador para la deshidratación de alcoholes e isomerización de olefinas. (ref. 9).

##### **Como soporte para catalizador.**

En las siguientes aplicaciones el rol de la alúmina es básicamente soporte para otro tipo de catalizadores, por su estructura porosa, costo moderado y resistencia mecánica le proveen su gran demanda.

El tratamiento de destilados del petróleo para la eliminación de azufre, nitrógeno y oxígeno en presencia de hidrógeno es una de la principales aplicaciones donde la alúmina sí interactúa con Ni-Mo ó Co-Mo. Así también la reformación catalítica de naftas donde provee soporte al costoso catalizador Pt y cuyo objetivo es incrementar el octanaje de las gasolinas mediante la generación de compuestos aromáticos. También se aplica con CrO<sub>3</sub> para la síntesis de mono y di olefinas. Los catalizadores para craqueo también contienen alúminas, las zeolitas tipo Y son el elemento catalítico, pero debido a su alto costo se incrustan d un 3 a 25% en alúminas, el objetivo en este caso es producir gasolinas a partir de residuales del fraccionamiento del petróleo. También se utilizan como soporte del platino para los convertidores catalíticos en automóviles y transformar el monóxido de carbono en CO<sub>2</sub> y agua. (ref. 9).

#### 2.2.5. Catalizadores base alumina mejorados.

Existen diversos catalizadores alternos a la alúmina activa para la operación de los procesos de recuperación de azufre, se detallan algunos de los productos de Axens Catlysts & Adsorbents:

CR Alúmina de macroporos.

Su uso es en procesos convencionales Claus modificados y en procesos que operan bajo el punto de rocío, se utiliza para procesos donde solo se busca la conversión del H<sub>2</sub>S a azufre y con baja caída de presión, su precio es muy bajo.

DR Medio de soporte activo.

Comercialmente se dispone de esferas de soporte activas para la alúmina activada convencional, con lo cual se logra incrementar la eficiencia. El medio de soporte activo sustituye a las esferas inertes que incrementan la actividad global.

CR 3S Alúmina de ultra macroporos.

Empleado en procesos de tratamiento de gas de cola como Sulfreen, CBA y MRC, el gran volumen de los macroporos que exhibe diámetros mayores a  $1\mu$ , que favorecen la hidrólisis de  $CS_2$ , un parámetro relevante de estos catalizadores es el contenido controlado de  $NaO_2$  en el rango de 1500 a 2500 ppm.

CRS 31 Cataliza la reacción Claus e hidrólisis de COS,  $CS_2$ .

Consiste de alúmina adicionada con óxido de titanio metal muy caro que eleva mucho su costo, está diseñado para el máximo rendimiento de unidades de recuperación de azufre. Mejora la resistencia a la sulfatación, incrementa la hidrólisis de COS y  $CS_2$ .

S-7001 Catalizador con  $TiO_2$  como base.

Esta denominación del producto es de UOP, estos catalizadores son producidos a partir de la anatasa, una de las tres formas naturales de mineral en las que se presenta el óxido de titanio. Este catalizador es llamado titania y el más resistente al envejecimiento que los catalizadores que utilizan alúmina. Tienen una gran actividad para las reacciones de hidrólisis de COS y  $CS_2$  por lo cual generalmente se recomienda su uso en el primer reactor catalítico, ya que permite operar a menor temperatura, minimiza la presencia de COS y  $CS_2$  e incrementa la conversión catalítica global por la disminución de la temperatura de entrada. Este catalizador es significativamente más costoso que la alúmina activada y se emplea preferentemente en los esquemas de operación por debajo del punto de rocío y de oxidación selectiva.

### **2.2.6. Desactivación del catalizador.**

La operación eficiente del catalizador es vital para obtener los rendimientos deseados en cualquier proceso catalítico. A continuación se listan las principales causas de desactivación de la alúmina activada, catalizador de la reacción de Claus, las cuales pueden ser de dos tipos; desactivación o bloqueo de sitios activos del catalizador:

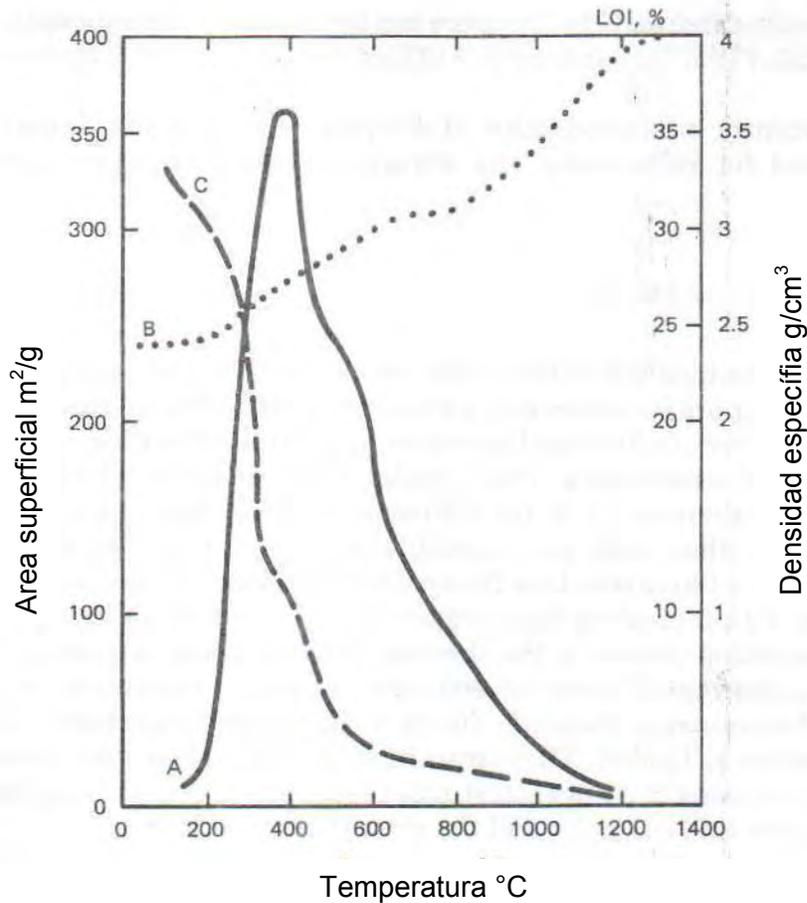
- Sinterización.
- Envejecimiento.
- Condensación de azufre.
- Obstrucción por carbón.
- Sulfatación.

#### **2.2.6.1. Sinterización.**

Una de las principales causas de desactivación por pérdida de área superficial del catalizador son los periodos en que se aplica el procedimiento de regeneración de catalizador, previos a un paro programado, esto a causa de elevaciones de

temperatura mayores a 538°C, periodos en los que ocurre el fenómeno de sinterización del catalizador. Lo cual se puede explicar mediante la figura 2.2.3 en la que se observa la variación del área superficial de la alúmina activada en función de la temperatura, este fenómeno es progresivo y no es reversible una vez que se cruza el punto de máxima área superficial, llevar a alúmina a temperaturas superiores a 538°C conlleva la pérdida irreparable del área superficial del catalizador y pérdida de eficiencia del proceso (ref.24).

Figura 2.2.3 Variación del área superficial de la alúmina activada en función de la temperatura.



**2.2.6.2. Envejecimiento.**

El envejecimiento del catalizador es la pérdida gradual de área superficial, es irreversible e inevitable, pero puede prolongarse la vida activa de un catalizador mediante una cuidadosa operación y control del proceso. El envejecimiento consiste en la pérdida continua de área debido a la atrición, y exposición a cambios bruscos de temperatura, los poros de diámetro reducido (30 a 50 Å) se transforman en poros de mayor diámetro (600 a 1200 Å). Lo cual elimina los micro y macro poros. Ambos tamaños de poro son importantes, por un lado los micro

poros son responsables de la actividad catalítica, mientras que los macro poros son conductos de reactivos hacia los sitios activos (ref. 31).

**2.2.6.3. Condensación de azufre.**

Este es un fenómeno de obstrucción de sitios activos. Normalmente el primer reactor se opera con temperatura de entrada de 350°C con el objeto de garantizar la hidrólisis del CS<sub>2</sub> y COS, por lo cual este está muy lejos de sufrir el efecto de condensación capilar, sin embargo en los reactores 2 y 3 se busca operar a la mínima temperatura, por lo menos unos 10°C arriba de la temperatura de rocío, con objeto de incrementar la conversión de H<sub>2</sub>S, debido a que operando a menor temperatura aumenta la conversión, así lo determina el equilibrio termodinámico de la reacción de Claus.

La pérdida de actividad de la alúmina por condensación de azufre, se origina aún a temperaturas menores a las correspondientes al punto de rocío de la mezcla gaseosa, esto debido a un efecto de capilaridad que ocurre en los poros del catalizador, generando el efecto de condensación a temperaturas superiores a las esperadas en un proceso normal de condensación.

Lord Kelvin detectó que la presión de vapor de un líquido contenido en un tubo capilar es menor que el valor normal predicho para la sustancia en una superficie libre. Para el caso de la evaporación en un capilar parcialmente lleno con un líquido:

$$d = -4\gamma V \cos(\theta) / (RT \ln (p/p^0)) \dots\dots\dots(\text{ec.50})$$

Dónde:

- d = diámetro del capilar (cm.)
- γ = tensión superficial del líquido (dinas/cm)
- θ = ángulo de contacto del menisco (grados)
- V = volumen molar del líquido (cm<sup>3</sup>/mol)
- R = constante universal 8.314 x 10<sup>7</sup> (erg/mol/K)
- T = temperatura absoluta (K)
- p = presión parcial del gas a condensar en el capilar (mmHg)
- p<sup>0</sup> = presión de vapor normal del líquido (mmHg)

Esta ecuación provee las bases para estimar los tamaños de poro óptimo de los catalizadores, mediante la técnica de desorción de nitrógeno (ref. 29).

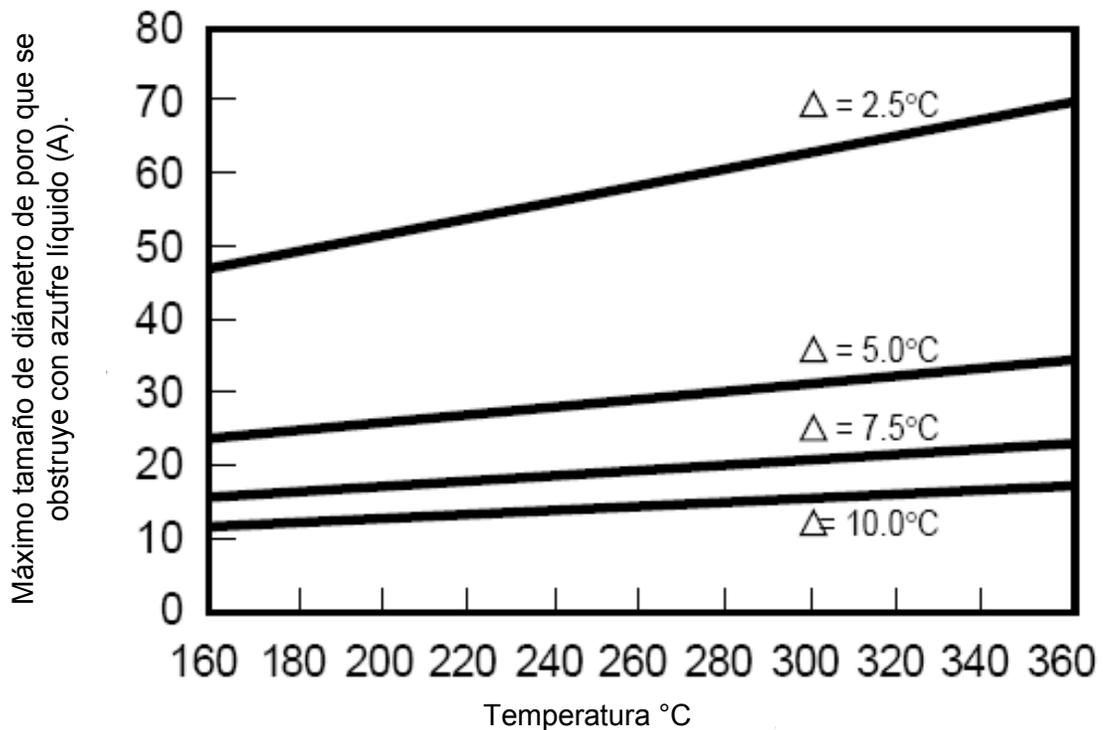
Para tomar en cuenta la histéresis en la isoterma de adsorción en poros de sólidos, Cohan propuso que en la condensación (adsorción) los poros se llenan de manera radial, pero para el fenómeno de evaporación (desorción) los poros se vacían verticalmente (ref30). Sin embargo la naturaleza de la histéresis esta totalmente resuelta, aunque algunos datos experimentales soportan este mecanismo. Asumiendo que este mecanismo aplica en la condensación de azufre en los poros de la alúmina activada se tiene la siguiente expresión:

$$d = -2 \gamma V \cos\theta / (RT \ln (p/p^0)) \dots\dots\dots(\text{ec.51})$$

Esta ecuación aplica para catalizadores donde los poros son por lo menos cuatro veces más grandes que el diámetro de la molécula del líquido, suficientemente grande para que el líquido forme solo un pequeño menisco en el capilar.

Para la condensación de azufre la ecuación anterior aplica para poros con diámetro al menos de 15 A de diámetro. El rango superior no está claramente identificado pero muy probablemente excede el tamaño de poros que presenten actividad catalítica significativa (ref. 32).

Figura 2.2.4 Condensación de azufre en poros del catalizador, en función de los grados de operación sobre la temperatura de rocío.



La distribución de tamaño de poros de la mayoría de los catalizadores comerciales es de 40 A, en base a la gráfica anterior se observa que el rango de operación adecuado es de 5 a 10 ° C por arriba del punto de rocío de la mezcla gaseosa, por lo cual un catalizador con poros de mayor diámetro podrá operar con un a menor diferencial de temperatura sobre el punto de rocío.

**2.2.6.4. Obstrucción por carbón.**

Este fenómeno obstruye el acceso de reactivos a los sitios activos del catalizador, generalmente ocurre en la parte superior de la cama de catalizador, ya que es en esta zona donde además del carbón, otras impurezas del proceso, así como óxidos de hierro y carbón. El carbón se origina por la destrucción del CS<sub>2</sub> y no causan una desactivación importante debido a su baja concentración, el efecto más notable es por el incremento en la caída de presión, los depósitos de carbón en forma cristalizada o de alquitrán son mas perjudiciales, ya que cubren la superficie del catalizador<sup>(ref. 32)</sup>.

#### **2.2.6.5. Sulfatación.**

Se origina por la combustión deficiente en el horno o recalentadores, ya en pobres condiciones parte del oxígeno alcanzará a pasar a los reactores catalíticos donde el oxígeno reacciona con el azufre y SO<sub>2</sub> adsorbidos en la superficie del mismo, generando SO<sub>3</sub>, el cual sulfata el metal del catalizador inutilizando los sitios activos.

La sulfatación es un proceso reversible y puede remediarse con la planta en operación, llevando la temperatura de los reactores 60 a 80°C por arriba de la temperatura normal de operación, después se procede a alimentar una corriente reductora (rica en H<sub>2</sub>S) esto es, con déficit de oxígeno y finalmente regresar a las condiciones normales de operación.

Los procedimientos de regeneración con aire indicados en el manual de operación de la planta garantizan condiciones para la rápida sulfatación del catalizador.

---

## **Capítulo 3**

### **Diseño del simulador.**

### 3 Diseño del simulador.

#### 3.1. Objetivos del simulador.

El modelo de simulación creado en el presente trabajo tiene los siguientes objetivos:

- Reproducir las condiciones de operación de la planta de azufre No.2.
- Determinar de manera diaria en base a datos promedio de operación, la producción de azufre, conversión catalítica, recuperación global de azufre y emisión de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera.
- Determinar áreas de oportunidad en la operación y diseño de la planta en base a las condiciones de operación actuales.
- Efectuar la evaluación a través del tiempo de cada uno de los reactores catalíticos y determinar gráficamente la tendencia a la desactivación de cada uno de los lechos catalíticos, con el propósito de programar oportunamente el reemplazo del catalizador y mantener el porcentaje de recuperación de azufre objetivo.
- Evaluar la operación de los reactores catalíticos a la temperatura más baja posible que permita maximizar la conversión de  $\text{H}_2\text{S}$  a azufre elemental y efectuar la hidrólisis de  $\text{CS}_2$  y  $\text{COS}$ .
- Determinar el gradiente de temperatura a la que operan los reactores catalíticos sobre la temperatura de rocío y evitar el fenómeno de condensación capilar en el catalizador.
- Coadyuvar en base a las propuestas de mejora al cumplimiento de la norma oficial mexicana NOM-148-SEMARNAT-2006, relativa a los límites mínimos de conversión de ácido sulfhídrico a azufre en plantas como la que nos ocupa.

#### 3.2. Proceso a simular.

En la figura 3.2.1 se muestra el esquema de proceso de la planta recuperadora de azufre No. 2 de Salina Cruz, Oaxaca. La cual consta de dos trenes con capacidad de 40 TPD de azufre. El proceso es de paso directo y como medio de calentamiento para calentar la corriente de proceso antes de ingresar a los reactores utiliza recalentadores a fuego directo que queman gas ácido.

El proceso consta de tres etapas catalíticas y un reactor térmico asociado a una caldereta de recuperación de calor que opera a 20  $\text{Kg/cm}^2$ . en el lado vapor, los condensadores 1, 2, y 3 operan como generadores de vapor de baja presión, el condensador 4 precalienta el agua de calderas.

Debido a que el simulador de proceso manejará datos de ambos trenes de producción de manera independiente pero en el mismo ambiente de cálculo se detalla la nomenclatura de equipos de proceso a emplear, que será solo una.

El catalizador empleado en los reactores catalíticos es alúmina activada, la planta cuenta con un patio de azufre, donde se envían los excesos en caso que la fosa de azufre esté llena.

Los condensadores cuentan con una malla eliminadora de niebla para evitar el fenómeno de arrastre de vapor o formación de nieblas.

El control de proceso se efectúa mediante relacionadores de flujo de gas ácido y aire alimentados al reactor térmico y a cada recalentador. El ajuste de la relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$

se efectúa mediante un analizador de la relación indicada ubicado en la salida del coalescedor posterior al último condensador de azufre, la señal de este analizador ajusta el flujo de aire alimentado al reactor térmico mediante una válvula de control adicional que alimenta aire al reactor térmico de manera independiente al control de relación de flujos.

En la tabla 3.2.1 se muestra la nomenclatura empleada para identificar a los equipos de proceso, debido a que el simulador puede trabajar con información de ambos trenes de proceso y para evitar confusiones, se optó por denominar a los equipos de manera genérica y no por su TAG de proceso.

La planta de azufre No. 2 de la refinería “Ing. Antonio Dovalí Jaime” está constituida por dos trenes de producción de azufre con equipos en común de acuerdo a la configuración que se muestra en la figura 3.2.1, el proceso inicia con el tanque separador de gas ácido, común a ambos trenes, y es un recipiente cilíndrico horizontal que tiene una bota en la parte inferior cuyo objetivo es separar los líquidos que pudiera traer consigo la carga al proceso, los líquidos son retornados a límite de batería para su tratamiento en otras instalaciones.

El gas ácido libre de líquidos orgánicos es alimentado al horno o reactor térmico de cada tren, este equipo es cilíndrico y horizontal, recubierto de ladrillo refractario por el interior, donde ocurre la reacción de Claus, ya descrita en el punto 1.1 de manera inmediata está conectado a una caldera de recuperación de calor, al quemador del horno se alimentan aire y gas ácido, el aire de proceso se toma de la atmósfera y suministrado mediante sopladores en la proporción requerida para cumplir la relación  $H_2S/SO_2$ . y efectuar la combustión de una tercera parte del  $H_2S$  alimentado. El gas pasa a la caldera de recuperación de calor y posteriormente al condensador No.1 en donde se retira el azufre elemental producido en el reactor térmico. Hasta este punto se describe lo correspondiente al proceso Claus elemental, la modificación al proceso consiste en la adición de tres etapas catalíticas para efectuar la recuperación del azufre aún presente en los gases de salida del primer condensador.

Es condición de diseño que los gases de proceso ingresen al primer reactor a  $248^\circ C$  para efectuar la hidrólisis de  $CS_2$  y  $COS$ , para lo cual se cuenta con un recalentador de gas de proceso, que al igual que el horno deberá quemar un tercio del  $H_2S$  que se ingrese al quemador como medio de calefacción y adición al flujo de gas de proceso. En el reactor catalítico se dispone de alúmina activada como catalizador que promueve a baja temperatura la reacción de Claus, la reacción es exotérmica y los productos de reacción deben enfriarse en un segundo condensador para retirar en fase líquida el azufre elemental producido. Aunque la reacción de Claus presenta conversiones mayores a menor temperatura, el paso de los gases de combustión al segundo reactor requiere incrementar la temperatura para evitar que al incrementar la concentración de azufre, producto de la reacción y del mismo modo su presión parcial, se presente la condensación del azufre en los poros del catalizador y su desactivación.

Por lo anterior se repite el esquema del recalentador, reactor catalítico y condensador dos veces, los gases de salida son monitoreados mediante un analizador continuo de relación  $H_2S/SO_2$  el cual efectúa los ajustes necesarios en el aire alimentado al proceso para mantener la relación referida en 2.

De los cuatro condensadores de azufre la fase líquida es retirada mediante sellos barométricos que por pendiente derraman el azufre producto a una fosa de almacenamiento.

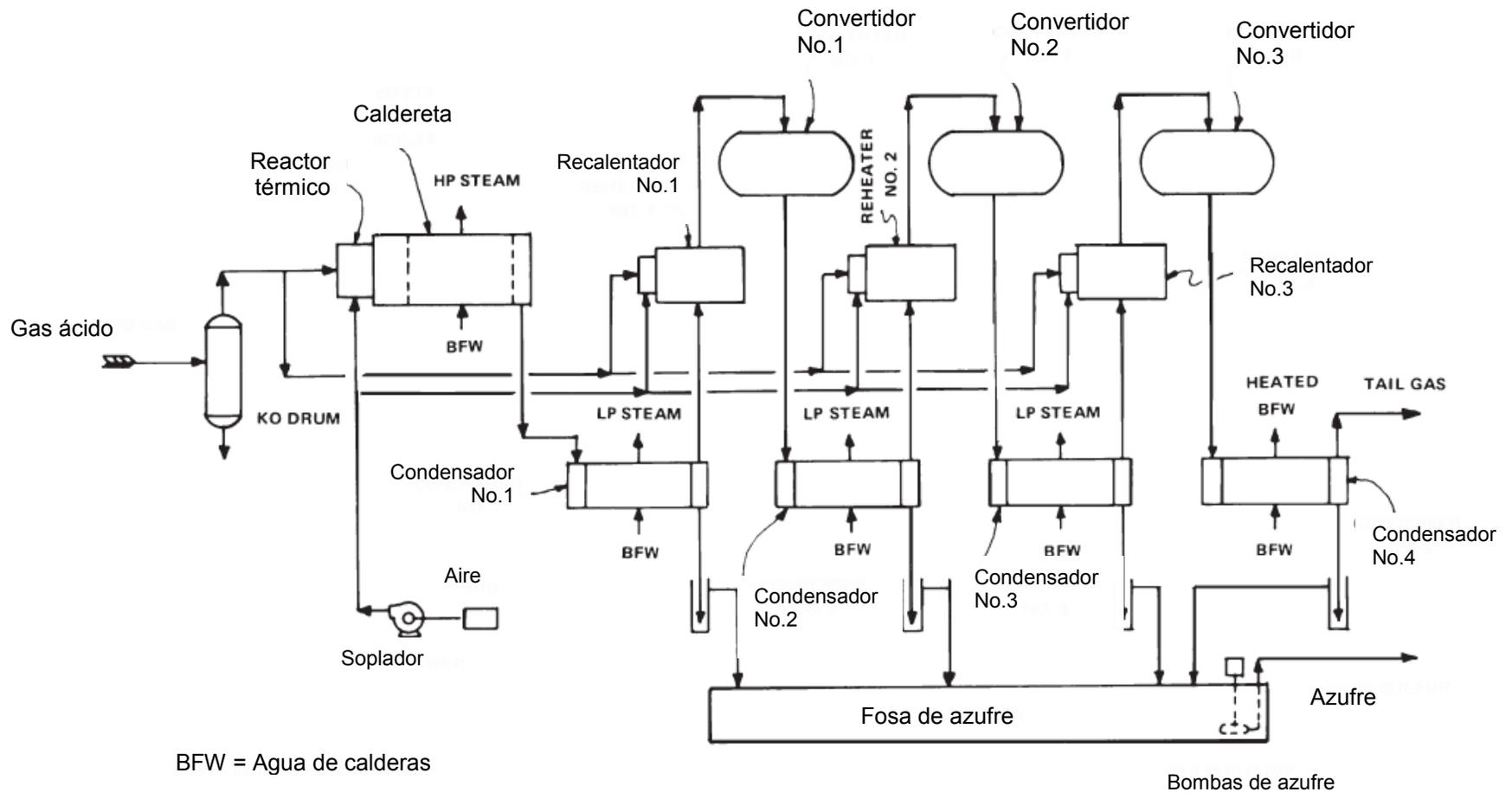
Por último, el gas de cola aun con contenido de  $H_2S$  y  $SO_2$  es enviado al incinerador, donde con gas combustible se efectúa la combustión de los contaminantes

remanentes y transformación a SO<sub>2</sub>, para ser enviados a la atmósfera mediante una chimenea de 50 metros para facilitar su dispersión.

Tabla 3.2.1 Nomenclatura empleada en el simulador.

Nomenclatura usada en el simulador de proceso.		* (equipo común ambos trenes)
Simulador	Tren 1	Tren2
Separador	101-V	*
Bomba de agua amarga	101-P/PA	*
Soplador	101-K/KA/KB	*
Reactor térmico	101-R	201-R
Caldereta	101-EX	201-EX
Condensador 1	102-EX	202-EX
Recalentador 1	102-H	202-H
Reactor 1	101-R	201-R
Condensador 2	103-EX	203-EX
Recalentador 2	103-H	203-H
Reactor 2	102-R	202-R
Condensador 3	104-EX	204-EX
Recalentador 3	104-H	204-H
Reactor 3	103-R	203-R
Condensador 4	105-EX	205-EX
Fosa de azufre	101-L	101-L
Bomba de azufre	102-P	202-P
Coalescedor	102-V	202-V
Incinerador	101-H	*

Figura 3.2.1 Esquema de simulación del proceso Claus, planta de azufre No.2 a condiciones actuales.



### 3.3. Consideraciones.

- El modelo puede calcular el equilibrio en un rango de presión de 1 a 2 atmósferas, por lo cual los gases son considerados como ideales.
- La composición del gas de proceso contempla la existencia de vapor de agua, bióxido de carbono, hidrocarburos como metano, propano y butano en cualquier proporción.
- Las combustiones de hidrocarburos y  $H_2S$  se consideran instantáneas en los recalentadores y reactor térmico debido a la gran velocidad de reacción, teniendo prioridad la combustión de hidrocarburos.
- La etapa del reactor térmico se considera adiabática, del mismo modo en los recalentadores.
- En el horno de reacción y los recalentadores no se alcanza el equilibrio termodinámico, por lo cual se utilizan correlaciones empíricas obtenidas de medidas experimentales.
- Las etapas catalíticas se consideran adiabáticas y en ellas si se considera que se alcanza el equilibrio.
- En la caldereta de recuperación de calor ocurre la reacción reversible de Claus.
- En la caldereta de recuperación de calor y condensadores ocurre el fenómeno de interconversión de especies de azufre.
- No ocurre reacción química en los condensadores y tuberías de proceso.
- Para el cálculo del equilibrio termodinámico y punto de rocío se consideran los alótropos  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $S_7$  y  $S_8$ .
- El modelo no opera con relaciones aire/gas ácido mayores a 4, en estas condiciones no existe el equilibrio termodinámico.

### 3.4. Datos requeridos para la simulación.

A continuación se listan los datos de operación requeridos para efectuar la simulación del proceso Claus de la planta de azufre No.2.

El análisis de composición del gas ácido se efectúa diariamente y está disponible a través del sistema de datos del laboratorio de Petróleos Mexicanos (SICOLAB) y el sistema PI.

Tabla 3.1.1 Datos de operación requeridos para la simulación.

	Temperaturas (°C)	Flujos	Presiones (Kg/cm <sup>2</sup> <sub>man</sub> )
CORRIENTE	Gas ácido	Aire a reactor térmico	Entrada a horno
	Aire de proceso	Gas ácido a horno	Entrada a caldereta
	Salida de la caldereta	Aire a recalentador 1	Entrada a reactor 1
	Salida condensador 1	Gas ácido a recalentador 1	Entrada a reactor 2
	Entrada a reactor 1	Aire a recalentador 2	Entrada a reactor 3
	Salida reactor 1	Gas ácido a recalentador 2	
	Salida condensador 2	Aire a recalentador 3	
	Entrada a reactor 2	Gas ácido a recalentador 3	
	Salida reactor 2		
	Salida condensador 3		
	Entrada a reactor 3		
	Salida reactor 3		
	Salida condensador 4		

**Datos de laboratorio de composición del gas ácido.**

Componente (%volumen)
H2S
H2O
CO2
Metano
Etano
Propano
Hidrógeno

**3.5. Herramientas de simulación.**

La simulación del proceso Claus de recuperación de azufre de la planta No.2 se llevó a cabo completamente en Excel de Microsoft Versión 1997-2003 y requiere de la instalación del complemento “Interpolación”.

Las herramientas de cálculo empleadas de Excel son básicamente tres; macros, la función buscar objetivo y spline del complemento de interpolación. Así como diversas funciones lógicas.

Este programa puede correr en cualquier versión más avanzada de Excel, siempre y cuando se tenga instalado el complemento de interpolación.

El disco de instalación del programa incluye el complemento de interpolación, mismo que deberá instalarse en C/archivos de programa, una vez instalado, en la barra de herramientas de Excel, ingresar a “complementos” y seleccionar “XlXtrfun” en la casilla de verificación correspondiente, a continuación indicar “aceptar” para activar el complemento de interpolación.

El simulador emplea hipervínculos y botones de acción ligados a macros para efectuar la operación a través de un menú, bien identificado en cada uno de los módulos, que permiten al usuario efectuar de manera sencilla la operación del simulador y recorrer cada uno de los módulos.

### 3.6. Arquitectura del simulador.

En la figura 3.1 se muestra el esquema de simulación del proceso de azufre No.2, en el que se describe a través de 18 módulos el proceso de simulación, cada módulo corresponde a una hoja de cálculo de Excel del libro "Simulador azufre SC".

En el cuadro correspondiente a cada módulo de la figura 3.1 se incluye en la parte inferior y entre paréntesis el nombre de la hoja de cálculo a la cual corresponde dicho módulo.

Las flechas en el diagrama indican el flujo principal de información, datos de proceso básico para efectuar el cálculo de la siguiente etapa.

Los módulos ubicados en el recuadro de línea punteada reciben información de todos los módulos de cálculo, por lo cual no se indican los flujos de información.

- El programa consiste de una hoja de entrada denominada "MENU" a partir de la cual se puede ingresar directamente a la sección de simulación o bien a los módulos de presentación de resultados.
- Previo a la operación del simulador se debe efectuar la captura de datos de operación y laboratorio en el módulo "Captura", el cual está diseñado para recibir información de la hoja de cálculo del sistema PI de la refinería que se emite de manera diaria y acumulada por mes.
- El proceso de cálculo inicia con la selección de una fecha para análisis de la operación de la planta en el módulo "Datos".
- El siguiente módulo "horno", resuelve el equilibrio en el reactor térmico y calcula los balances en la caldereta de recuperación de calor y el condensador 1.
- Los módulos "Rec1", "Rec2", "Rec3", se resuelven de manera consecutiva y efectúan el cálculo del equilibrio termodinámico de estos equipos y estiman las composiciones y temperatura de salida. Estos módulos son idénticos, difieren en la entrada de datos de proceso; flujo de gas ácido y aire.
- Los módulos "react1", "react2", "react3", estos módulos se resuelven de manera consecutiva son similares pero operan a diferentes presiones, diferentes flujos y composiciones. En el inicio de cada módulo se calcula la composición de la mezcla de gases, composición y temperatura, además en cada uno se resuelve el correspondiente condensador y se calcula la masa de azufre condensado.
- Una vez concluido el proceso de cálculo se presenta el módulo "Graph", que muestra las curvas de equilibrio y líneas de operación del proceso y curva de temperatura de rocío.
- A partir del módulo se puede ir al módulo "Graph3" que presenta gráficas adicionales para cada equipo principal indicando las presiones parciales de azufre y su temperatura de rocío.
- Del mismo modo se puede navegar entre los demás módulos donde se presentan los resultados de la simulación del proceso "Resultados", tras el análisis de los resultados se dispone de un botón de acción que permite almacenar los datos validados en el módulo "histórico" y por último, con la información validada, ver el módulo "Graph2" que muestra las tendencias en la actividad remanente de los catalizadores.

En la tabla 3.6.1 se detallan las principales operaciones efectuadas por cada módulo del simulador de proceso

Figura 3.6.1 Esquema del simulador de proceso Claus, planta de azufre No.2 a condiciones actuales SulfUNAM1.

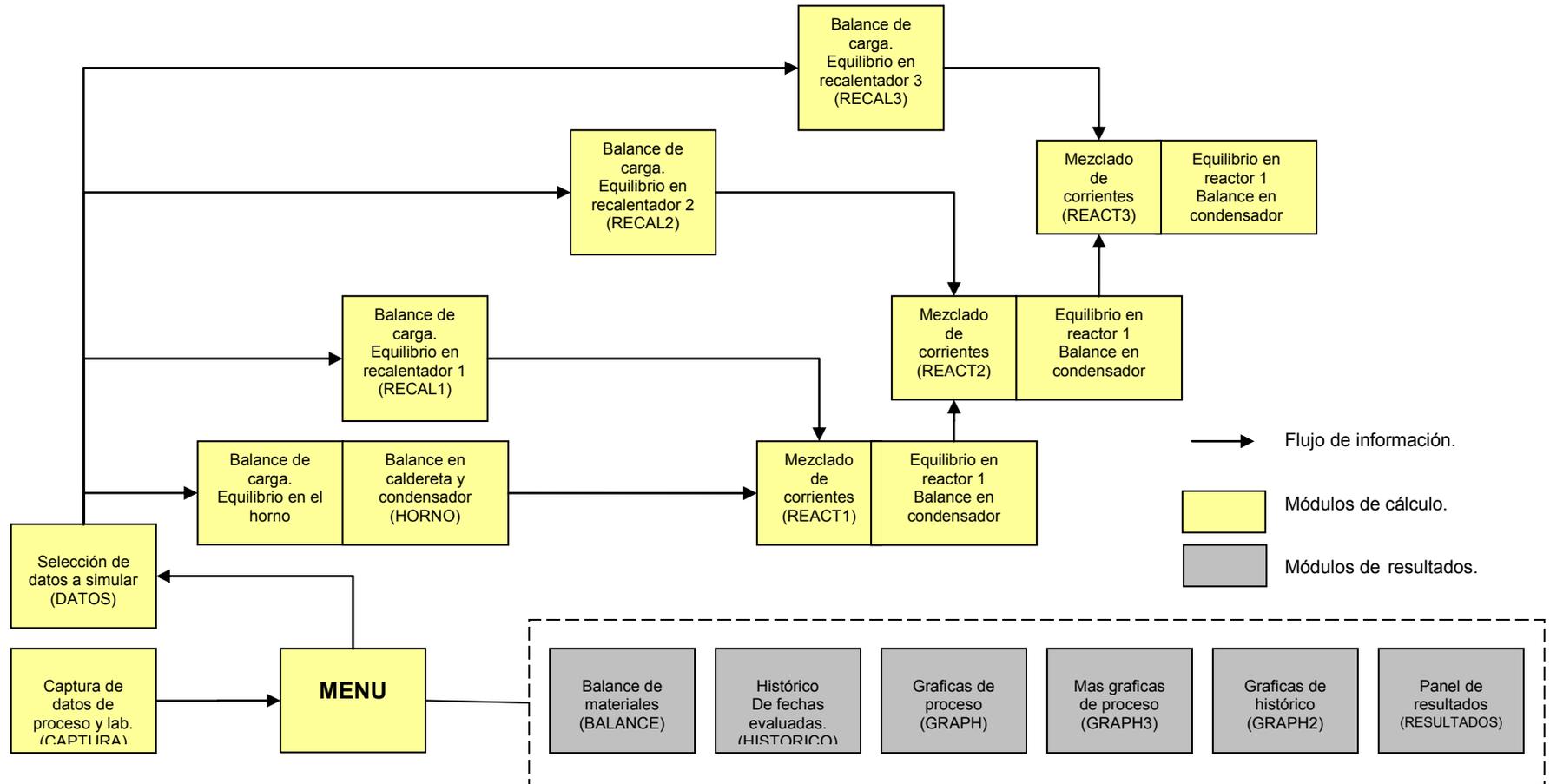


Tabla 3.6.1. Descripción de los módulos del simulador de proceso.

Modulo	Nombre	Descripción de las operaciones realizadas.
1	MENU	Permite acceder a los módulos de simulación o consulta de estado de catalizadores, datos históricos o resultados de simulación.
2	Datos	Modulo de selección de tren y fecha a analizar. Carga automáticamente los datos disponibles de la fecha seleccionada. Envía mensajes de alerta por valores fuera de rango. Presenta inmediatamente el cálculo del exceso de aire en el horno y cada recalentador.
3	Resultados	Son datos correspondientes a la simulación en turno. Presenta las temperaturas de proceso, las compara con las calculadas para cada reactor y los datos de diseño. Reporta los rendimientos; toneladas por día de azufre producido, toneladas de azufre emitido a la atmósfera. Actividad remanente en cada reactor. Conversión catalítica total. Recuperación global de azufre. Relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> inicial en cada equipo. TPD condensado en la caldereta y cada condensador. ΔT sobre el punto de rocío en la caldereta y cada reactor.
4	Graph	Son gráficas resultados de la simulación en turno. Presenta la grafica de equilibrio del convertidor térmico y los reactores 1, 2 y 3, con las correspondientes líneas de operación del horno, caldereta, reactores y condensadores, indica en cada etapa catalítica la conversión obtenida. Presenta la sección de los reactores 2 y 3 ampliada para mayor detalle. Presenta la grafica de la temperatura de operación de cada equipo y la correspondiente a la temperatura de rocío. Presenta la gráfica de la relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> inicial en cada equipo. Presenta la gráfica de TPD acumuladas a lo largo del proceso, comparada contra las TPD en proceso en la fase gas.

Tabla 3.6.1. Descripción de los módulos del simulador de proceso.

Modulo	Nombre	Descripción de las operaciones realizadas.
5	Graph2	Son gráficas que muestran las tendencias del histórico. Se muestra para cada tren; la actividad remanente de cada reactor, la relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> inicial en cada reactor, la emisión en TPD de SO <sub>2</sub> comparada con la estipulada en la NOM-SEMARNAT-148 y la factible de obtener.
6	Graph3	Son gráficas resultados de la simulación en turno. Presenta cuatro gráficas donde se presenta la presión de saturación del azufre, presión de saturación capilar, presión parcial de azufre correspondiente al equilibrio calculado en horno y reactores, en cada una se grafican los puntos iniciales de operación de cada equipo y su correspondiente temperatura de rocío.
7	Balance	Presenta el balance de materia en moles y kilogramos para cada corriente de proceso, correspondiente a la fecha y tren simulados. Presenta el diagrama de flujo correspondiente.
8	Captura	Módulo de ingreso de datos de operación de ambos trenes y datos de composición del gas amargo.
9	Histórico	Hoja de registro de evaluaciones validadas y que son la base de datos para el módulo de estado del catalizador.
10	Horno	Balance molar de materiales en el reactor térmico. Estima la relación aire/gas ácido ideal. Calcula el equilibrio termodinámico de la mezcla. Evalúa la temperatura de flama, por correlación estima la conversión y temperatura de flama corregida. Traza la línea de operación de la carga-horno. Evalúa la composición de entrada a la caldereta. Calcula el equilibrio de especies S <sub>x</sub> en la salida de la caldereta. Determina la temperatura de rocío del horno, caldereta y condensador. Calcula la diferencial de temperatura de cada equipo con la temperatura de rocío. Calcula la masa de azufre condensado en la caldereta y condensador. Traza la línea de operación del condensador.
11	Recal1	Balance molar de materiales en el recalentador No.1 Estima la relación aire/gas ácido ideal. Calcula el equilibrio termodinámico de la mezcla. Evalúa la temperatura de flama, por correlación estima la conversión y temperatura de flama corregida. Traza la línea de operación de la carga-recalentador.

Tabla 3.6.1. Descripción de los módulos del simulador de proceso.

Modulo	Nombre	Descripción de las operaciones realizadas.
12	Recal2	Balance molar de materiales en el recalentador No.2 Estima la relación aire/gas ácido ideal. Calcula el equilibrio termodinámico de la mezcla. Evalúa la temperatura de flama, por correlación estima la conversión y temperatura de flama corregida. Traza la línea de operación de la carga-recalentador.
13	Recal3	Balance molar de materiales en el recalentador No.3 Estima la relación aire/gas ácido ideal. Calcula el equilibrio termodinámico de la mezcla. Evalúa la temperatura de flama, por correlación estima la conversión y temperatura de flama corregida. Traza la línea de operación de la carga-recalentador.
14	react1	Efectúa el balance molar de la mezcla de corrientes del recalentador y condensador. Calcula la temperatura de mezcla. Calcula la curva de equilibrio termodinámico de la mezcla. Determina la temperatura de salida del reactor para la operación al 100% de actividad. Estima la conversión y composición real en base a la temperatura de salida de operación. Calcula la composición de salida del condensador y masa de azufre condensado. Traza la línea de operación del reactor, condensador. Calcula la temperatura de rocío para la mezcla de salida del condensador en función de la temperatura.
15	react2	Efectúa el balance molar de la mezcla de corrientes del recalentador y condensador. Calcula la temperatura de mezcla. Calcula la curva de equilibrio termodinámico de la mezcla. Determina la temperatura de salida del reactor para la operación al 100% de actividad. Estima la conversión y composición real en base a la temperatura de salida de operación. Calcula la composición de salida del condensador y masa de azufre condensado. Traza la línea de operación del reactor, condensador. Calcula la temperatura de rocío para la mezcla de salida del condensador en función de la temperatura. Determina la conversión catalítica total, recuperación global de azufre y TPD emitidas de SO <sub>2</sub> a la atmósfera.

Tabla 3.6.1. Descripción de los módulos del simulador de proceso.

Modulo	Nombre	Descripción de las operaciones realizadas.
16	react3	<p>Efectúa el balance molar de la mezcla de corrientes del recalentador y condensador.</p> <p>Calcula la temperatura de mezcla.</p> <p>Calcula la curva de equilibrio termodinámico de la mezcla.</p> <p>Determina la temperatura de salida del reactor para la operación al 100% de actividad.</p> <p>Estima la conversión y composición real en base a la temperatura de salida de operación.</p> <p>Calcula la composición de salida del condensador y masa de azufre condensado.</p> <p>Traza la línea de operación del reactor, condensador.</p> <p>Calcula la temperatura de rocío para la mezcla de salida del condensador en función de la temperatura.</p>
17	Auditoria	<p>Verifica el cierre a cero de los balances de materiales y grafica la relación <math>H_2S/SO_2</math> en cada equipo.</p>
18	x	<p>Base de datos para el cálculo de propiedades, entalpías, calor de condensación, calor de interconversión de especies de azufre, calor de formación.</p>

### 3.7. Método de cálculo.

La parte mas importante del simulador de proceso Claus es modelar el equilibrio termodinámico de la reacción de Claus bajo cualquier condición de operación, esto es; hallar la correspondiente curva de equilibrio termodinámico variando la presión, composición de la carga, relación aire-gas ácido, lo cual permitirá efectuar con mayor precisión la determinación de la conversión obtenida en los reactores térmico y catalíticos y evaluar consistentemente su actividad remanente a través del tiempo.

No menos importantes son los balances de materiales y evaluación del punto de rocío de la mezcla gaseosa en los equipos de proceso.

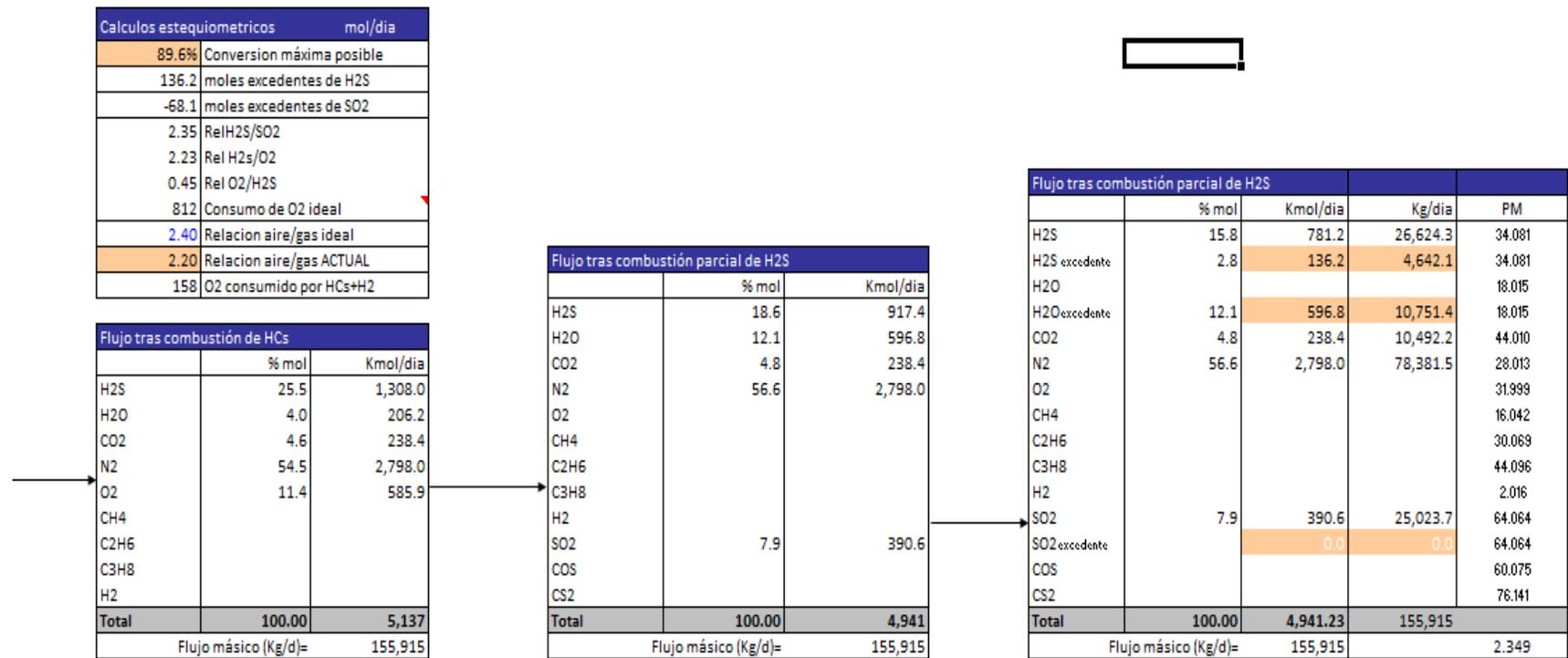
#### 3.7.1. Balance de materiales en reactor térmico y recalentadores.

El balance de materiales es elemental para el cálculo del equilibrio termodinámico, el balance que se describe a continuación es similar al empleado en el ingreso de carga al reactor térmico y cada recalentador.

En la figura 3.7.1 se muestra parte de la hoja de cálculo del balance de materia y a continuación se describen las operaciones más relevantes de esta sección de cálculo.

- Los balances de materiales se efectúan en moles por día, lo anterior permite manejar adecuados ordenes de magnitud en las especies de azufre y evitar problemas por redondeo de cifras decimales.
- Se efectúa de manera paralela el balance de masa en kg/día para verificar el balance a cero.
- El balance de materia inicial requiere estipular la condición del sistema a simular, con exceso o déficit de aire en base a los flujos de alimentación al proceso y análisis del gas ácido. Este cálculo se efectúa de inmediato y se presenta en la carátula del módulo entrada de datos, en la nota No.1 de la figura 3.8.2.
- Se efectúa el cálculo de la combustión de hidrocarburos, su consumo de oxígeno y generación de agua.
- Se efectúa el cálculo de la combustión de  $H_2S$  en base al oxígeno disponible.
- Efectuar el cálculo del  $H_2S$  disponible “reactivo” y en exceso a 0% de conversión.
- Efectuar el cálculo del  $SO_2$  disponible “reactivo” y en exceso a 0 % de conversión.
- “Reactivo” se consideran a las moles de  $H_2S$  y  $SO_2$  que se hallan en proporción 2 a 1, todo lo demás es excedente, no reaccionará.
- Lo anterior permite evaluar la conversión máxima posible, valor generado por la conversión supuesta al 100% de todo el  $H_2S$  que se halla en proporción 2 a 1 con el  $SO_2$ .
- Calcular el agua inicial en la carga, agua generada por combustión de hidrocarburos y diferenciarla del agua generada por la reacción de Claus, la cual se contabiliza por separado y es función de la conversión que se indique.

Figura 3.7.1. Balance de materiales para el reactor térmico y recalentadores.



### 3.7.2. Equilibrio termodinámico.

La solución del equilibrio termodinámico se lleva a cabo de manera puntual, para cada valor de temperatura al cual se evalúa el equilibrio. La gráfica del equilibrio termodinámico se elabora mediante la resolución del equilibrio para numerosos valores de temperatura en el rango de operación requerido.

Las bases teóricas para el cálculo del equilibrio termodinámico fueron descritas en la sección 2.1.3, en esta sección se analizará el método para hallar la solución numérica, que se describe a continuación:

La solución del equilibrio para una temperatura dada requiere que se cumplan las siguientes restricciones.

- Se debe cumplir el balance de materia en la entrada y salida del equipo en kilogramos.
- La presión parcial ejercida por las especies de azufre calculada por balance molar deberá ser igual a la calculada por constantes de equilibrio y la presión total del sistema, esta es la primera función objetivo.
- La A supuesta deberá ser igual a la A calculada por el equilibrio termodinámico a la conversión que haga cumplir la primera función objetivo. Esta es la segunda función objetivo.

En la figura 3.7.2 se muestra parte de la hoja de cálculo solución del equilibrio y se describen las operaciones más relevantes.

- Para cada temperatura y con un valor inicial de A, se evalúa el rango de conversión posible desde un mínimo de 30% a la conversión máxima posible, ya calculada en el balance de materia.
- Para cada valor de conversión supuesto se genera un balance material y se estima la presión parcial de las especies de azufre, así como un valor calculado de  $A = (p_{H_2O}^0)^2 / [(p_{H_2S}^0)^2 (p_{SO_2}^0)]$ .
- En este rango uno y solo un valor de conversión generará la solución al sistema que cumpla el balance de materia e iguale la función error de la  $p_{S_x}^0$ , como se observa en la línea "error  $p_{S_x}^0$ ".
- El valor correcto de conversión se halla por interpolación usando la función spline. Esto se puede observar en la figura 3.7.3, que muestra la variación del error en  $p_{S_x}^0$ , contra el % de conversión supuesto. La gráfica se traza con la información presentada en la sección de hoja de cálculo. Aquí se resuelve la primera función objetivo.
- Del mismo se traza la gráfica de  $\ln(A)$  contra % de conversión, presentada en la Figura 3.7.3, esto con los resultados de la hoja de cálculo mostrada. En esta gráfica se muestra la correspondencia, para un mismo valor de conversión corresponden solo un valor de %error  $p_{S_x}^0$  y  $\ln(A)$ . El correspondiente valor de  $\ln(A)$  se obtiene mediante la función spline.
- En este punto falta aún llevar a cero, o muy próximo a, el error en el diferencial entre la A calculada y el valor supuesto inicial. Aquí se aplica la "función objetivo", herramienta de Excel para ir modificando el valor

Figura 3.7.2. Cálculo del equilibrio termodinámico.

Flujo tras reaccion	Valores : Moles /dia												Conv Max	SOLUCION
Conversion real :	0.00%	35.83%	44.79%	71.67%	80.63%	85.11%	88.69%	89.14%	89.58%	89.59%	89.59%		89.59%	88.618%
Conversion:	0.00%	40.00%	50.00%	80.00%	90.00%	95.00%	99.00%	99.50%	99.99%	99.99%	100.00%		89.59%	88.618%
H2S	781.2	468.7	390.6	156.2	78.1	39.1	7.8	3.9	0.1	0.0	0.0		81.3	88.9
H2S excedente	136.2	136.2	136.2	136.2	136.2	136.2	136.2	136.2	136.2	136.2	136.2		136.2	136.2
H2O		312.5	390.6	625.0	703.1	742.1	773.4	777.3	781.1	781.2	781.2		699.9	692.3
H2O excedente	596.8	596.8	596.8	596.8	596.8	596.8	596.8	596.8	596.8	596.8	596.8		596.8	596.8
CO2	238.4	238.4	238.4	238.4	238.4	238.4	238.4	238.4	238.4	238.4	238.4		238.4	238.4
N2	2,798.0	2,798.0	2,798.0	2,798.0	2,798.0	2,798.0	2,798.0	2,798.0	2,798.0	2,798.0	2,798.0		2,798.0	2,798.0
O2													0.0	
CH4													0.0	
C2H6													0.0	
C3H8													0.0	
H2													0.0	
SO2	390.6	234.4	195.3	78.1	39.1	19.5	3.9	2.0	0.0	0.0	0.0		40.7	44.5
SO2 excedente	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
COS													0.0	
CS2													0.0	
S2		234.2	292.8	468.4	527.0	556.3	579.7	582.6	585.5	585.5	585.5		524.6	518.9
S3		0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2
S4		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
S5		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
S6		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
S7		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
S8		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
Moles Totales	4,941	5,019	5,039	5,097	5,117	5,127	5,134	5,135	5,136	5,136	5,136		5,116	5,114
Moles S1	0	468.7	586	937	1,055	1,113	1,160	1,166	1,172	1,172	1,172		1,050	1,038
parametro A	4	39	72	910	3,850	12,241	95,071	202,076	10,740,955	107,531,799	1,075,440,351		cero	3,014
ln(A)	1.453	3.655	4.282	6.813	8.256	9.413	11.462	12.216	16.190	18.493	20.796			8.011
error pSx	100.0	54.0	42.7	9.4	-1.5	-6.9	-11.3	-11.8	-12.3	-12.4	-12.4		-1.055	0.000
pSx	0.000	0.058	0.073	0.115	0.129	0.136	0.141	0.142	0.143	0.143	0.143		0.128	0.127
pH2S	0.232	0.151	0.131	0.072	0.052	0.043	0.035	0.034	0.033	0.033	0.033		0.053	0.055
pH2O	0.151	0.227	0.245	0.300	0.318	0.327	0.334	0.335	0.336	0.336	0.336		0.317	0.315
PSO2	0.099	0.058	0.049	0.019	0.010	0.005	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000		0.010	0.011
A	4	39	72	910	3,850	12,241	95,071	202,076	10,740,955	107,531,799	1,075,440,351			3,014

**Solucion del sistema**

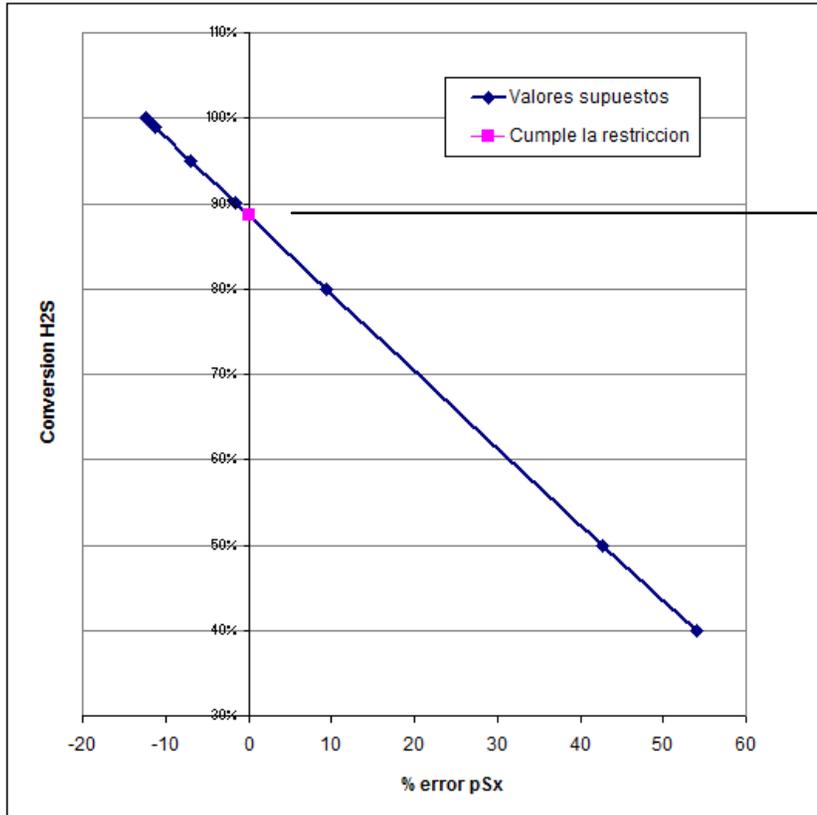
error 0.00

Conversion x 0.886184

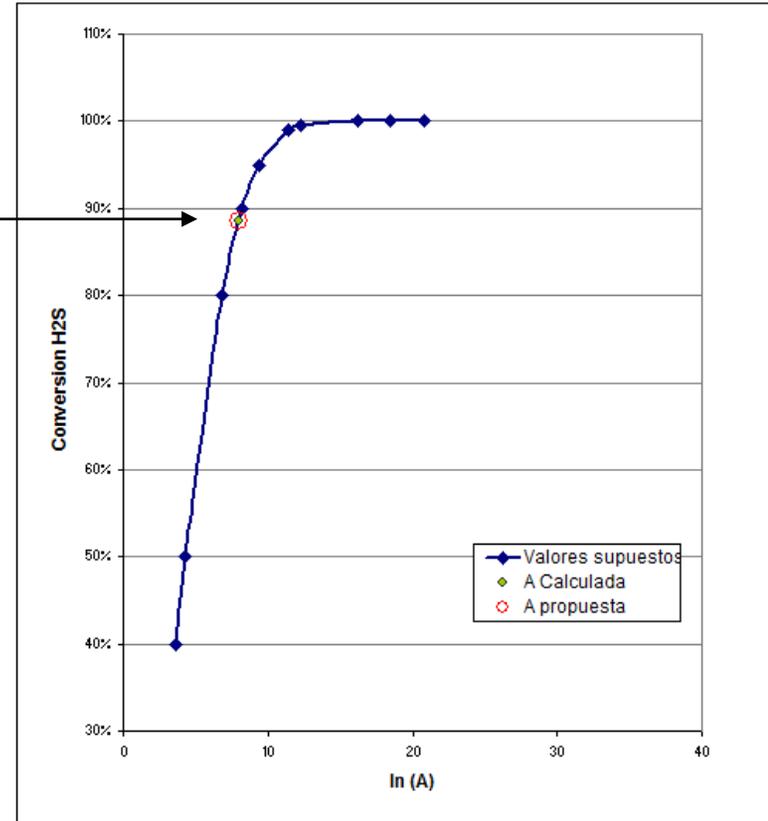
ln(A) = 7.987467

Figura 3.7.3. Solución del equilibrio termodinámico.

Conversion en funcion de error de pSx

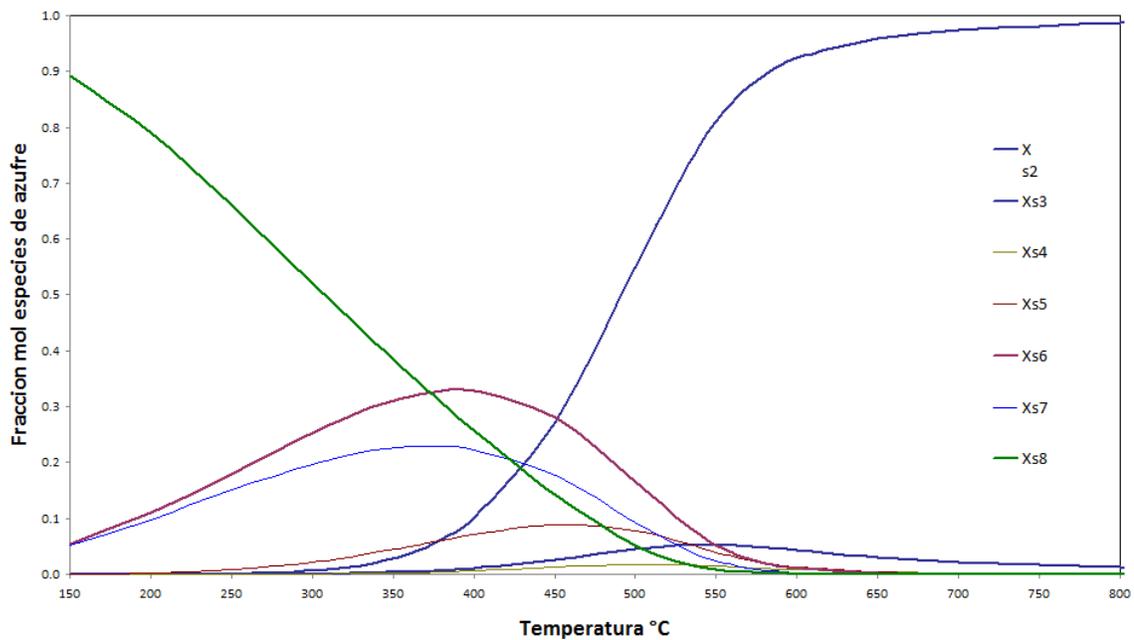


Variacion del valor A con la conversion propuesta.



- inicial del parámetro A, con lo que todo el procedimiento de cálculo se repite las veces necesarias para llevar el error a cero y resolver un punto de la grafica de equilibrio termodinámico correspondiente al valor de temperatura utilizado.
- En la última columna de la hoja de cálculo mostrada en la figura 3.7.2 se muestra el resultado para el valor de temperatura evaluado.
- En la columna en gris de la figura 3.7 se muestran los rendimientos máximos para una conversión ideal del 100% y que es el tope del rango a evaluar.
- Importante observar que existen dos columnas que indican % conversión y % conversión real, esto debido a que los valores de conversión propuestos corresponden únicamente a los de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> que se hallan en relación 2 a 1, por lo cual el valor a utilizar es el real, ajustado con los excesos de H<sub>2</sub>S ó SO<sub>2</sub>.
- Este procedimiento se repetirá tantas veces como se dispongan puntos a evaluar para el trazado de la gráfica de equilibrio de cada equipo.
- Una vez calculada la presión parcial de cada especie de azufre, tras proponer un valor de A inicial, es posible estimar las fracciones mol de cada especie considerando solo la presión parcial de especies de azufre  $p_{0_{Sx}}$ . Estos valores se ajustaran hasta que es cumpla la función error del parámetro A. En base a estos valores se graficará el equilibrio de especies de azufre en la fase vapor para la mezcla gaseosa. Un ejemplo de este equilibrio se muestra en la figura 3.7.4.

Figura 3.7.4. Equilibrio de especies en la fase vapor.



**3.7.3. Convergencia.**

El simulador cuenta con una base de datos con valores iniciales del parámetro A para cada temperatura en la que se evalúa el equilibrio termodinámico y lo asigna de manera automática.

Los valores cargados corresponden a la operación estequiométrica, esto es operar con una relación H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> igual a 2.

Estos valores soportan ligeros cambios en la composición del gas y exceso de aire utilizado.

Sin embargo habrá casos en que la simulación se detenga, debido a que el valor de inicialización del parámetro A no sea el adecuado.

Para esta situación se cuenta con un procedimiento descrito en la sección 3.8.6. “Operación paso a paso”. Y que es similar para todos los módulos en los que se calcula el equilibrio termodinámico.

En la figura 3.7.5 se muestra parte de los valores iniciales de A y la gráfica del ln(A) en función de la temperatura, como se observa en la tabla el crecimiento del parámetro A conforme disminuye la temperatura es exponencial y la mejor manera de manejar este parámetro para la convergencia es utilizando su logaritmo natural.

Figura 3.7.5. Balance de materiales carga a reactores.

1 atm	H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> =	2
T (°C)	Ln(A)	A
150	17.6	40,094,212.4
200	14.5	1,780,996.9
300	9.9	20,500.5
380	7.5	1,737.8
400	7.0	1,044.1
450	5.7	309.2
500	5.0	141.7
540	4.6	104.4
550	4.6	101.6
580	4.6	102.8
600	4.7	108.9
700	5.4	237.3
750	5.6	294.4
800	5.8	359.9
850	6.0	434.2
900	6.2	517.5
950	6.4	609.7
1000	6.6	710.6
1100	6.8	936.5
1200	7.1	1,191.5
1400	7.5	1,785.2
2200	8.5	4,781.5

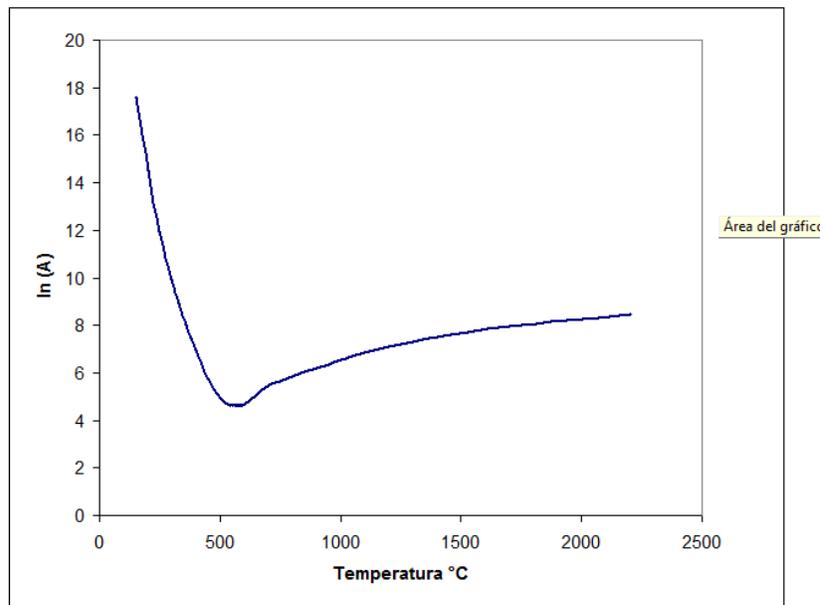
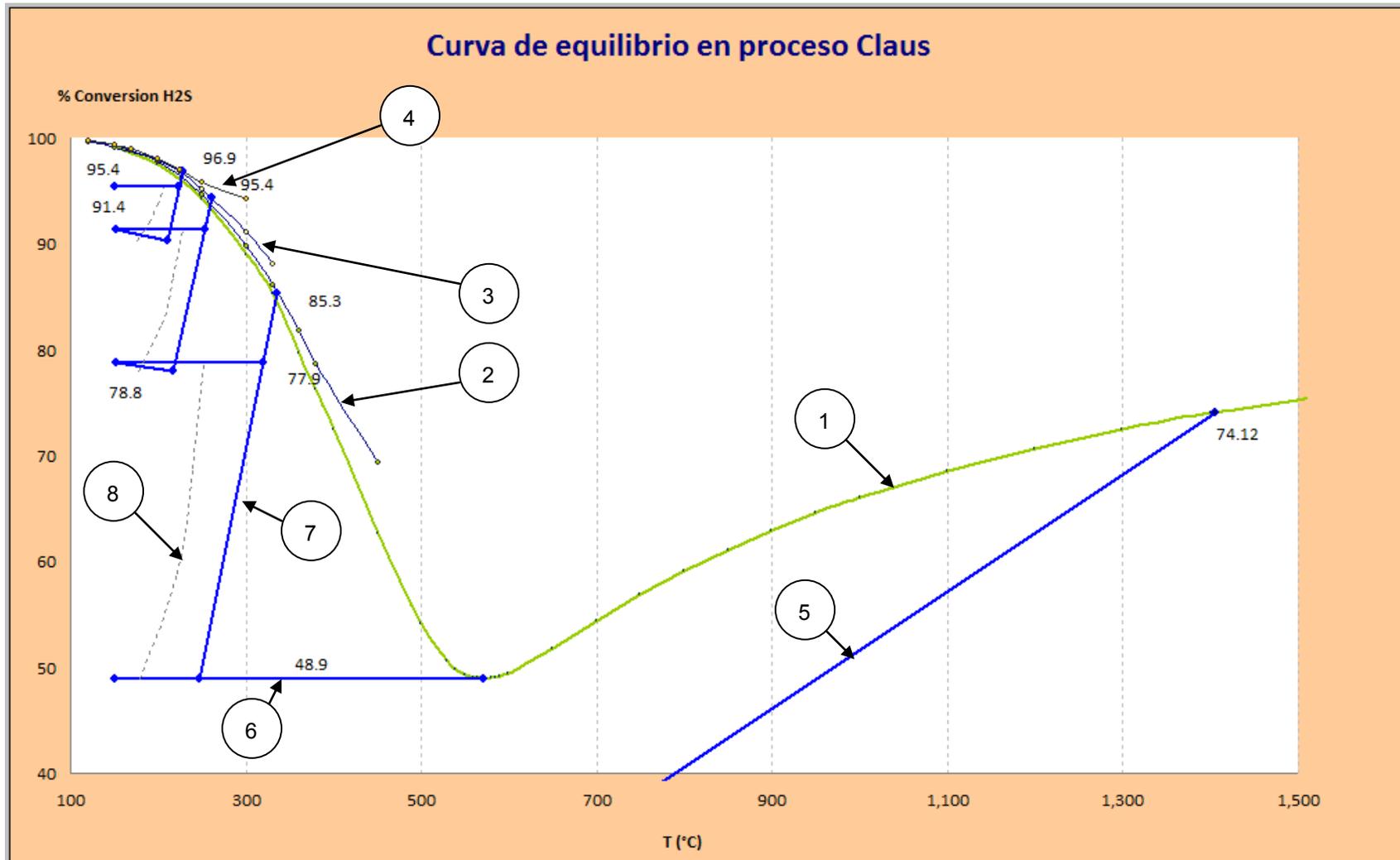


Figura 3.7.6. Representación gráfica del proceso Claus.



**3.7.4. Balance de materiales en reactores catalíticos.**

En la entrada a los reactores el balance de materiales difiere por que deben mezclarse dos corrientes gaseosas, una proveniente del condensador y la del recalentador correspondiente a cada reactor. Ver figura 3.7.7.

Se debe efectuar el balance térmico para determinar la temperatura de mezcla, esto es, la temperatura de ingreso al reactor.

En base a las composiciones estimadas para los gases de salida del condensador y del recalentador se efectúa el balance de materiales para determinar la composición final de la mezcla y equilibrio de especies de azufre. Una vez determinada la composición de ingreso al reactor y su temperatura el procedimiento es similar al descrito para el reactor térmico en el punto 3.7.2.

Se computan los ingresos totales de H<sub>2</sub>S al sistema, debido a que se ajustará la conversión catalítica y debido al ingreso de más gas ácido con baja conversión, habrá una disminución de la conversión en la mezcla de gases de alimentación al reactor, esto se puede observar en la entrada a cada reactor, ver la figura 3.7.6.

Se estima la conversión máxima posible suponiendo conversión al 100%, ya que este valor se emplea para el cálculo de los valores de equilibrio.

Figura 3.7.7. Balance de materiales carga a reactores.

Carga al reactor R-1

Calculos estequiometricos		mol/dia
92.1%	Conversion máxima posible	
2.53	RelH2S/SO2	
1,352.7	moles totales H2S ingresados	
107.0	moles excedentes de H2S	
-53.5	moles excedentes de SO2	
		Mol/día
H2S	1.0	507.3
SO2		200.1

Pt	1.21293	atm
R	1.9869	cal/mol.K
Rel aire/gas ácido		Proceso

Carga a R-1				
	% mol	Mol/dia	Kg/dia	PM
H2S	8.0	400.3	13,642.5	34.081
H2S excedente	2.2	107.0	3,646.1	34.081
H2O				18.015
H2O excedente	21.3	1,058.6	19,071.6	18.015
CO2	5.0	246.5	10,850.5	44.010
N2	59.5	2,957.3	82,842.8	28.013
O2				31.999
CH4				16.042
C2H6				30.069
C3H8				44.096
H2				2.016
SO2	4.0	200.1	12,822.3	64.064
SO2 excedente		0.0	0.0	64.064
COS				60.075
CS2				76.141
S2		0.0	0.3	64.130
S3		0.0	0.1	96.195
S4		0.0	0.1	128.260
S5		0.0	6.2	160.325
S6		0.7	138.1	192.390
S7		0.6	123.7	224.455
S8		2.3	586.2	256.520
<b>Total</b>	<b>99.93</b>	<b>4,973.47</b>	<b>143,730</b>	
Flujo másico (Kg/d)=		143,730		<b>2.5</b>

**3.7.5. Punto de rocío de mezcla gaseosa.**

El cálculo del punto de rocío de la mezcla gaseosa en el proceso es muy importante y se efectúa en las condiciones de entrada y salida de cada uno de los equipos con dos objetivos; determinar la cantidad de azufre presente en la mezcla gaseosa, determinar si ocurre la condensación de azufre y cuanto condensa, así como la correspondiente temperatura a la que ocurrirá el fenómeno de condensación.

La presión de vapor ejercida por el azufre en función de la temperatura se calcula mediante la siguiente expresión:

$$p^v = \exp(6.84359 - 2500.12 / (T - 86.85)) / 760 \dots \dots \dots (\text{ec.52})$$

Este valor corresponde a la presión de saturación del azufre en la mezcla gaseosa y la temperatura de referencia será la temperatura de rocío  $T_r$ . En la figura 3.7.8 se muestra la representación del proceso en función de las presiones de vapor de especies de azufre ( $p^{\circ}_{SX}$ ). En la gráfica corresponde Las presiones de vapor de azufre  $p^{\circ}_{SX}$  ya calculadas en los balances de materiales de la entrada y salida de cada equipo son la base para efectuar el cálculo de la temperatura de rocío de la mezcla en cuestión, el procedimiento es simple, conocida la presión de vapor en la mezcla se efectúa la interpolación de dicho valor en la curva de presión de vapor o bien de presión de vapor corregida, para el caso de los reactores donde la capilaridad tiene un efecto considerable.

La línea de condensación de azufre que se muestra con la nota 8 en la figura 3.7.6. muestra gráficamente la proximidad de la temperatura de rocío con la línea de operación del reactor, esta se calcula de manera similar, calculando dos puntos más evaluados en las temperaturas correspondientes a 1/3 y 2/3 del rango de temperatura entre la entrada y salida de cada reactor, por regla de la palanca se determina la conversión correspondiente a cada punto y estos valores se llevan a la gráfica de temperatura contra conversión.

En la figura 3.7.9 se muestra el perfil de temperatura de los principales equipos de la planta comparados con la línea correspondiente a la temperatura de rocío correspondiente a las condiciones particulares de la mezcla gaseosa de cada punto del proceso analizado y que permite observar rápidamente el diferencial de temperatura a la que los reactores catalíticos operan y su posible modificación.

Figura 3.7.8. Gráfica de presión parcial de especies de azufre.

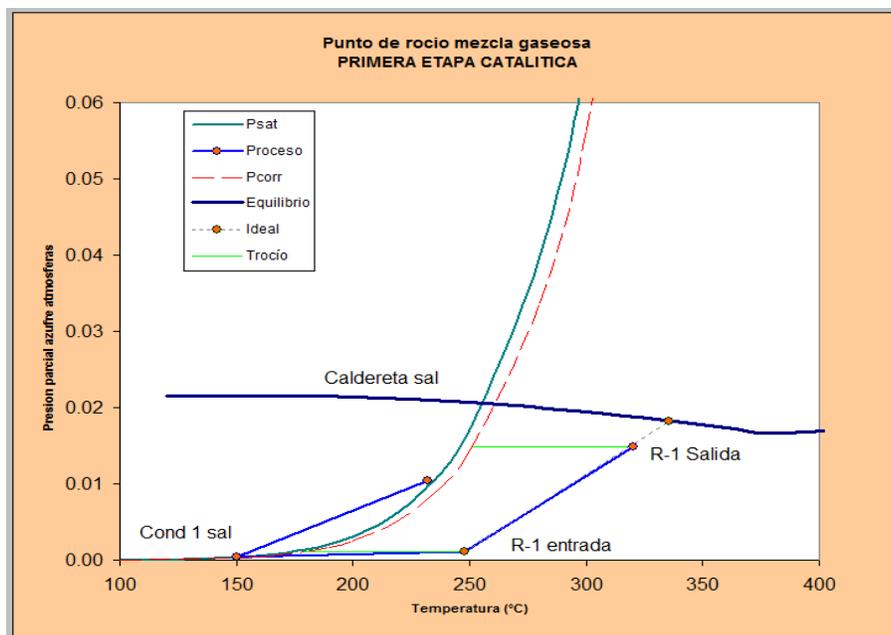
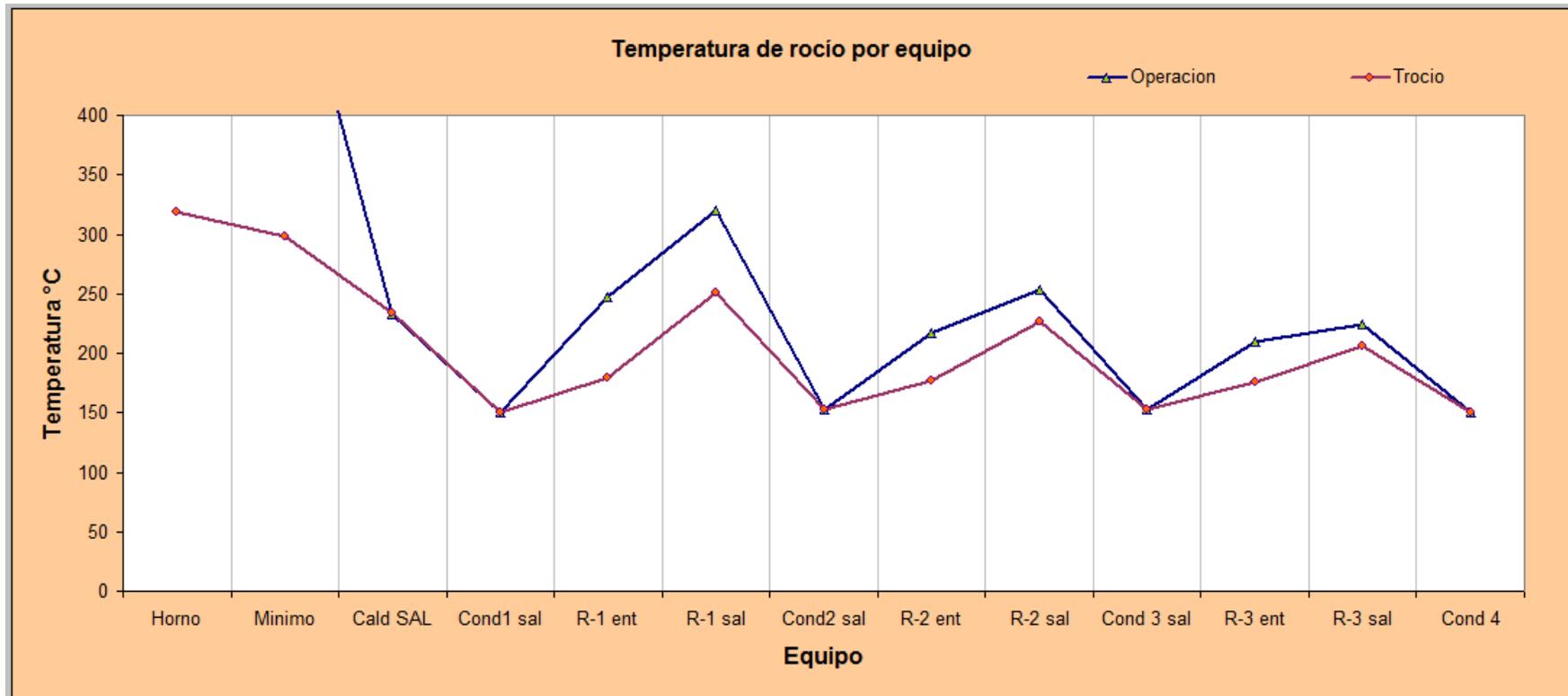


Figura 3.7.9. Gráfica de temperatura de rocío por equipo de proceso.



### 3.8. Manual de operación del simulador.

A continuación se listan las instrucciones para la operación del simulador de proceso Claus (**SulfUNAM1**). El simulador está diseñado para operar directamente a través de los botones de acción diseñados para cada pantalla de los módulos ya descritos. Sin embargo también se puede navegar a través del mismo con los nombres de cada una de las hojas de cálculo correspondiente a los módulos. Por lo cual la descripción de la operación de hará con referencia a las dos formas.

- Cargar la carpeta “Simulador de proceso SC” en C/ de su ordenador
- Copiar el acceso directo que se muestra al escritorio.
- Abrir el archivo de Excel; “**SulfUNAM1**”.
- Clave de acceso: 123
- Clave de escritura: azufre.
- Ingresar al MENU principal. Ver figura 3.8.1.
- Definir que se quiere hacer; ver los datos históricos o bien simular una nueva fecha de operación.
- Para la primera opción pulsar el botón de acción “Estado de catalizadores”, la cual se describe en la sección 3.8.7.
- Para simular una o mas fechas de operación, pulsar el botón de acción “Simulación de proceso” Ver figura 3.8.1.



#### 3.8.1. Captura de datos.

- Navegando del “menú” al módulo de “simulación” a través del botón correspondiente que se muestra en la figura 3.8.1, la primera acción será cargar los datos de proceso y laboratorio requeridos para la simulación y descritos en la sección 3.4, para lo cual se pulsará en botón “captura de datos” y llegar al área de captura mostrada en la figura 3.8.7.
- Los datos de operación provienen directamente de la hoja de resultados diarios del PAI, hoja en Excel que solo requiere copiar los valores del área de datos en el módulo “captura de datos”. La hoja indica las áreas para cargar datos operativos del Tren 1 y 2 de la planta recuperadora de azufre No.2
- La parte inferior del módulo “Captura de datos” tiene un área para la captura de la composición diaria del gas ácido.
- Los datos cargados pueden corresponder desde una fecha de operación, hasta los correspondientes a un mes de operación. (El reporte del PAI contiene un mes de datos operativos, o bien los transcurridos del mes en curso)

#### 3.8.2. Selección de datos.

- Una vez cargados los datos, en el menú de navegación pulsar “simulación”.
- Habiendo cargado el banco de datos, se procede a la simulación para lo cual se deberá seleccionar el tren y fecha deseada del periodo cargado en el módulo “captura”. Ver figura 3.8.2.
- Antes de proceder a la simulación del proceso, se deberá analizar la información cargada, los flujos de aire y gas ácido a los quemadores que

proporcionan la relación aire/gas ácido, los valores que generen una relación igual o mayor a 4 desplegaran un mensaje “aire excesivo”. En esta condición no existe equilibrio termodinámico y el simulador no alcanzará la convergencia es preferible localizar fechas con datos de operación mas apropiados, esto ya corresponde a una operación deficiente.

- Es conveniente revisar el perfil de temperaturas de los reactores y las caídas de presión en los mismos, así como la composición del gas ácido.
- Si existe un valor nulo por falla de instrumentos o un valor fuera de rango, se detendrá la operación del simulador, o si el perfil de presiones es erróneo habrá algunas discrepancias en las temperaturas de rocío calculadas.
- En el caso de que la información disponible no sea de calidad se pueden estimar los valores y cargarse manualmente en la casilla correspondiente.
- Las casillas que se observan en color amarillo corresponden a información que se debe estimar, por no estar disponible. Se captura manualmente.
- El programa ya cuenta con funciones lógicas para eliminar datos negativos en la diferencial de temperatura de los reactores y condensadores.
- Como ayuda, el programa también indica coloreando en color naranja de manera automática la casilla correspondiente a datos con valores fuera de rango.
- Una vez revisados los datos se procede a efectuar la simulación, a través del botón correspondiente en la barra de navegación.
- Cuando se modifican datos en la pantalla de entrada de manera manual, estos quedaran fijos como valores y no fórmulas, sin embargo cuando se requiera evaluar otra fecha de operación, basta con pulsar el botón “Actualizar datos”, toda la información quedará nuevamente ligada a la base de datos y fecha correspondiente.

### 3.8.3. Simulación.

- Una vez validada la información y pulsado el botón “simular” el proceso transcurrirá de manera automática hasta presentar el módulo de gráficas de resultados. Esto si no existen valores muy dispares en relación aire/gas ácido y composición calculados previamente.
- Aparecerán los módulos de solución del “horno”. Ver figura 3.8.5. posteriormente los correspondientes a los tres recalentadores, en los cuales se resolverá el equilibrio termodinámico correspondiente a las condiciones de cada equipo y que son similares a la figura 3.8.5.
- Se resolverá el equilibrio termodinámico en cada reactor, ver figura 3.8.6, uno a uno a las condiciones particulares de composición y temperatura.
- Al término de los cálculos se desplegará el módulo “Graph”, que despliega la solución gráfica del sistema.
- En el caso de que el simulador se detenga, aparecerá un mensaje de Visual Basic como se observa en la figura 3.8.9. se deberá proceder de acuerdo al punto 3.8.6.

### 3.8.4. Consulta de resultados.

- Al término de la simulación se observará la representación gráfica del proceso Claus en el módulo “Graph” como se muestra en la figura 3.7.6. en

este módulo se presenta también la gráfica de punto de rocío por equipo. Ver figura 3.7.9, así como las gráficas de relación  $H_2S/SO_2$  por equipo y azufre presente en la corriente gaseosa también por equipo.

- En el panel de navegación se puede acceder al panel de resultados a través del botón “resultados de simulación”, donde se hallaran los rendimientos del proceso, eficiencias catalíticas, actividad remanente por reactor y gradientes sobre la temperatura de rocío en reactores.
- También en el modulo “graph” se puede acceder a “graph3” a través del botón “mas graficas”, en donde se aprecian el proceso en función de las presiones parciales de especies de azufre y sus temperaturas de rocío.

### 3.8.5. Manejo del histórico de datos.

- Una vez obtenidos los resultados de simulación de **SulfUNAM1**, mostrados en la figura 3.8.3, estos deben revisarse para determinar su congruencia y validarlos.
- Los datos validados pueden cargarse al banco de datos históricos, módulo que puede almacenar hasta 50 fechas de operación evaluadas y validadas, para enviarlos al banco de datos solo se requiere direccionarlos al almacenamiento de datos del tren de proceso correspondiente 1 ó 2, es importante tener presente que se evalúa y seleccionar el botón de acción correspondiente; “Guardar resultados en T1” ó “Guardar resultados en T2”, automáticamente los resultados de la simulación serán añadidos al banco de datos correspondiente.

### 3.8.6. Solución paso a paso.

- Este procedimiento aplica para los casos en donde el simulador se detiene y despliega un mensaje de Visual Basic como el mostrado en la figura 3.8.9.
- Ese procedimiento no aplica para casos donde desde el módulo de entrada de datos se indique que la relación aire/gas ácido es excesiva; esto es igual o mayor de 4. Ya que no habrá equilibrio termodinámico estimable.
- Como primer paso se deberá salir de este mensaje de error, pulsando el botón “finalizar” en el cuadro de dialogo desplegado por Visual Basic que se muestra en la figura 3.8.9. Es importante aclarar que en estos casos el simulador se detiene solo por que el valor de parámetro A utilizado para inicializar la rutina de cálculo no es el adecuado y el presente procedimiento describe como ajustar de manera manual los valores del parámetro A que permitan efectuar la corrida completa de la simulación.
- El error en el cálculo ocurrirá en cualquiera de los 7 módulos de cálculo de equilibrio termodinámico, esto es los módulos “horno”, “recal” 1, 2 y 3, “react” 1, 2 y 3. Y ocurrirá en el cual presente condiciones de operación significativamente diferentes a las empleadas en el cálculo anterior.
- El simulador efectúa el cálculo de los 7 módulos en serie, pero una vez que se presenta el error, los módulos faltantes se ejecutaran de manera manual. Este procedimiento es similar para los siete módulos.
- El comportamiento de la curva del parámetro A es caprichoso y se requieren ajustes en solo algunas zonas del rango de temperatura utilizado

en el cálculo, por lo cual todos los módulos de cálculo del equilibrio termodinámico presentan un cuadro de ayuda para ajustar solo la zona en donde el valor del parámetro A no es correcto.

- En la figura 3.8.6 se muestra en la nota 9 el valor de temperatura en el cual el simulador se detuvo, en la nota 7 se indica el valor que requiere ajuste para alcanzar la convergencia. Estos valores de aquí en adelante llamados “multiplicadores” afectan el valor del parámetro A en el rango de temperatura indicado en la nota 8. El valor a corregir aparece automáticamente coloreado en color naranja para evitar ajustar un multiplicador erróneo. El ajuste se hará manualmente.
- Es importante recordar que cada valor de temperatura empleado para el cálculo del equilibrio termodinámico tienen asociado un valor del parámetro A y es este el valor que el multiplicador ajusta, estos valores se muestran en la figura 3.7.5. El ajuste se efectúa por zonas ya que por experiencia se observó que algunas zonas del perfil de temperatura varían más que otras y además el perfil de variación del parámetro A es de tipo logarítmico.
- Un valor 10 en los multiplicadores indica que se ajusta en 10% sobre el valor inicial el parámetro A en el rango de temperatura correspondiente. Los valores de los multiplicadores dependiendo de las desviaciones con respecto a la operación ideal de la planta demandaran ajustes en los multiplicadores en el rango de -50 a 120% sobre el valor inicial.
- El manejo continuo del simulador permite efectuar este ajuste por sensibilidad del usuario al proceso. Sin embargo al final de esta sección de indicará un método detallado para efectuar el ajuste de los multiplicadores.
- Una vez ajustado el multiplicador indicado por el cuadro resaltado en color naranja, se procede a pulsar el botón “resolver equipo” indicado por la nota 6 de la figura 3.8.6. Si no se requieren más ajustes en algún rango de temperatura el simulador completará los cálculos del módulo hasta que aparezca la leyenda “equipo resuelto” que se indica por la nota 2 en la figura 3.8.5.
- El ajuste de multiplicadores será consecutivo a partir del que haya presentado error hasta la resolución completa del equipo y puede requerir recalcular el equipo mas de una vez.
- Una vez resuelto el equipo el procedimiento se repetirá para todos los equipos que falten y se hará a través del botón “continuar paso a paso”.
- Al pasar al modulo de cálculo del siguiente equipo se deberá pulsar el botón “resolver equipo” si hubiere alguna desviación en el parámetro A el simulador se detendrá y nos indicará en que valor de temperatura se detuvo, el multiplicador a ajustar y el rango de temperatura correspondiente. En caso de no haber problemas con los multiplicadores empleados el equipo se resolverá sin interrupciones.
- Es importante recordar que los multiplicadores empleados corresponden a los empleados en la simulación anterior y que para condiciones de operación ideal estos serán próximos a cero.
- Se repetirán las operaciones anteriores hasta la resolver los equipos faltantes y en el modulo de calculo del rector 3 aparecerá un botón que permite navegar al modulo de resultados.

#### 3.8.6.1. Estimación del parámetro A.

- Como ya se describió en la sección 3.7.2 para hallar el equilibrio termodinámico se deben cumplir dos condiciones, la primera es que la presión parcial de especies de azufre sea igual a la calculada por temperatura y por un valor de conversión supuesto. El error en la estimación de la presión parcial de azufre se presenta en la nota 3 de la figura 3.8.6, esto es la barra de error y corresponden al porcentaje de desviación con respecto a la presión de vapor calculada en función de la temperatura.
- En la figura 3.8.6 se muestran en las notas 4 y 5 los valores del parámetro A el primero es móvil lo ajusta el simulador, el segundo es el valor inicial afectador por el multiplicador correspondiente y no se puede modificar ( la celda esta protegida)
- Para hallar el valor del multiplicador correcto se requiere ajustar el valor manualmente el valor del parámetro A que se indica en la nota 4 de la figura 3.8.6 hasta el punto que los valores de la barra de error de la presión de azufre presente el punto de cruce en cero, esto es identificable por presentar valores de error que pasan de positivos a negativos y se diferencian automáticamente con tonos de color naranja. Además no deberán aparecer valores de error en el cuadro de cálculo del equilibrio termodinámico.
- A continuación se procede a ajustar manualmente el multiplicador correspondiente, que estará resaltado en color naranja hasta que los valores del parámetro A mostrados en las notas 4 y 5 de la figura 3.8.6 sean parecidos.
- Presionar entonces el botón “resolver equipo” y proceder de acuerdo a lo ya indicado en la sección 3.8.6.

#### 3.8.7. Estado de catalizadores.

- Para visualizar esta sección se requiere de la evaluación previa de más de una fecha de operación, habiendo información previa, tras pulsar el botón “Estado de catalizadores” que se muestra en el “MENU”. Figura 3.8.1. el navegador nos llevará al módulo “graph2”, en donde se observarán:
- Para cada tren de proceso, la gráfica de actividad remanente de los tres reactores.
- Gráfica de relación  $H_2S/SO_2$  inicial de cada reactor, así como la comparación de la eficiencia de remoción de azufre del tren de proceso, comparada con la estipulada en la NOM-148 y la factible de obtener en el proceso.

Figura 3.8.1. Módulo “MENU” del simulador de proceso SulfUNAM1.

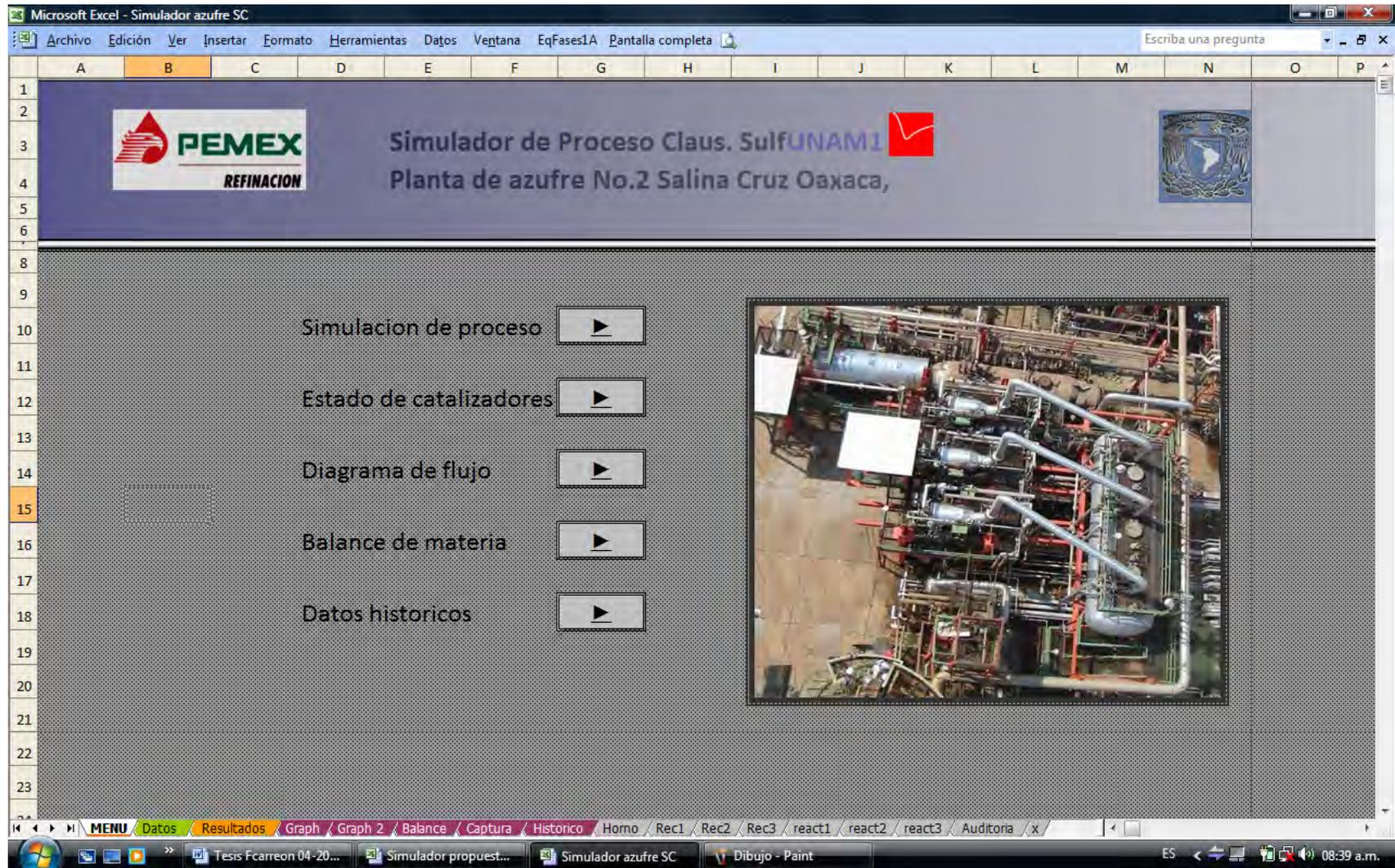


Figura 3.8.2 Módulo “Datos” del simulador de proceso.

**Microsoft Excel - Simulador azufre SC**

Archivo Edición Ver Insertar Formato Herramientas Datos Ventana EqFases1A Pantalla completa

Simulador de Proceso Claus  
Selección de datos y simulación.

Tren No.: 1  
Fecha de análisis: 10-abr-2009

Actualizar datos

**DATOS DE OPERACIÓN lado proceso:**

Punto	Temperatura
Aire:	80 °C
Gas ácido:	41 °C
Salida caldereta:	232.2 °C
Salida condensador 1:	150.1 °C
Entrada R-1:	247.7 °C
Salida R-1:	307.3 °C
Salida condensador 2:	152.3 °C
Entrada R-2:	216.9 °C
Salida R-2:	217.5 °C
Salida condensador 3:	152.7 °C
Entrada R-3:	210.0 °C
Salida R-3:	210.1 °C
Salida condensador 4:	150.0 °C

Punto	Flujo	Rel aire/gas	Gas ácido %mol
Aire a convertidor:	3,540.1 SCMH		H2S 77.00
Gas ácido a convertidor:	1,649.1 SCMH	2.15	H2O 2.00
Aire a recal 1:	205.2 SCMH		CO2 15.40
Gas ácido a recal 1:	59.4 SCMH	3.46	Metano 3.60
Aire a recal 2:	125.3 SCMH		Etano 0.00
Gas ácido a recal 2:	48.7 SCMH	2.57	Propano 0.00
Aire a recal 3:	110.7 SCMH		Hidrógeno 2.00
Gas ácido a recal 3:	43.2 SCMH	2.56	
Exceso de aire	Calculado		Punto Presion
Horno:	-3.5 %		Presion entrada horno: 0.255 Kg/cm2
Recalentador 1:	55.5 %		Presion sal. Caldereta: 0.220 Kg/cm2
Recalentador 2:	15.7 %		Presion de entrada a R-1: 0.200 Kg/cm2
Recalentador 3:	15.3 %		Presion de entrada a R-2: 0.180 Kg/cm2
			Presion de entrada a R-3: 0.150 Kg/cm2

**DATOS DE OPERACIÓN lado servicios:**

Punto	Temperatura
Caldereta:	218.5 °C
Condensador 1:	149.0 °C
Condensador 2:	149.0 °C
Condensador 3:	149.0 °C
Condensador 4:	160.0 °C

Punto	Flujo	Punto	Presion
Vapor de caldereta:	2,175 Kg/hr	Presion caldereta:	21.2 Kg/cm2 man
Vapor de condensador 1:	185 Kg/hr	Presion condensador 1:	3.8 Kg/cm2 man
Vapor de condensador 2:	0 Kg/hr	Presion condensador 2:	3.8 Kg/cm2 man
Vapor de condensador 3:	0 Kg/hr	Presion condensador 3:	3.8 Kg/cm2 man
Agua de condensador 4:	0 Kg/hr	Presion condensador 4:	21.2 Kg/cm2 man

Menu principal  
Resultados  
Graficas  
Estado catalizadores  
Captura de datos  
Historico  
Simular

MENU Datos Resultados Graph Graph 2 Balance Captura Historico Horno Rec1 Rec2 Rec3 react1 react2 react3 Auditoria

ES 08:40 a.m.

Figura 3.8.3 Módulo “Resultados” del simulador de proceso.

**Simulador de Proceso Claus**  
Resultados de simulación.

Tren No.: 1  
Fecha de análisis: 10 de Abril de 2009

Temperaturas (°C)	OPERACIÓN	CALCULADA (100%)	DISEÑO
Salida caldereta:	232.2	232.2	287.0
Salida condensador 1:	150.1	150.1	160.0
Entrada R-1:	247.7	247.7	248.0
Salida R-1:	307.3	336.8	331.0
Salida condensador 2:	152.3	152.3	160.0
Entrada R-2:	216.9	216.9	217.0
Salida R-2:	217.5	272.7	266.0
Salida condensador 3:	152.7	152.7	160.0
Entrada R-3:	210.0	210.0	206.0
Salida R-3:	210.1	268.3	231.0
Salida condensador 4:	150.0		137.0
Chimenea incinerador:	651.0		649.0

Rel aire/gas ácido	OPERACIÓN	Ideal	H2S/SO2 inicial.
Horno:	2.15	2.22	2.13
Recalentador 1:	3.46	2.22	0.79
Recalentador 2:	2.57	2.22	1.52
Recalentador 3:	2.56	2.22	1.53

	Actividad Rem.	Conversion	H2S/SO2 inicial.
Horno:	-----	49.22	2.13
Reactor 1:	66.93	73.12	2.10
Reactor 2:	1.19	72.63	2.13
Reactor 3:	0.21	72.05	2.07

Rendimientos	
Producción de azufre:	31.06 TPD
Emisión de azufre:	25.06 TPD SO2
Conversión catalítica:	72.05 %
Recuperación global:	71.23 %

Carga térmica Kcal/hr.	OPERACIÓN	CALCULADA	DISEÑO
Caldereta:	2,081,063	2,290,071	2,291,238
Condensador 1:	185,634	206,412	374,439
Condensador 2:			
Condensador 3:			
Condensador 4:			

Condensación de azufre.		ΔT sobre Trocio	
Caldereta:	9,648	Caldera	-2.06
Condensador 1:	9,661	R-1	62.81
Condensador 2:	10,530	R-2	38.62
Condensador 3:	626	R-3	34.13
Condensador 4:	595		

Buttons: Menu principal, Resultados, Graficas, Estado catalizadores, Simulacion, Guardar resultados T1, Guardar resultados T2

Figura 3.8.5 Módulo “horno” del simulador de proceso. (Similar a recal1, recal2, recal3)

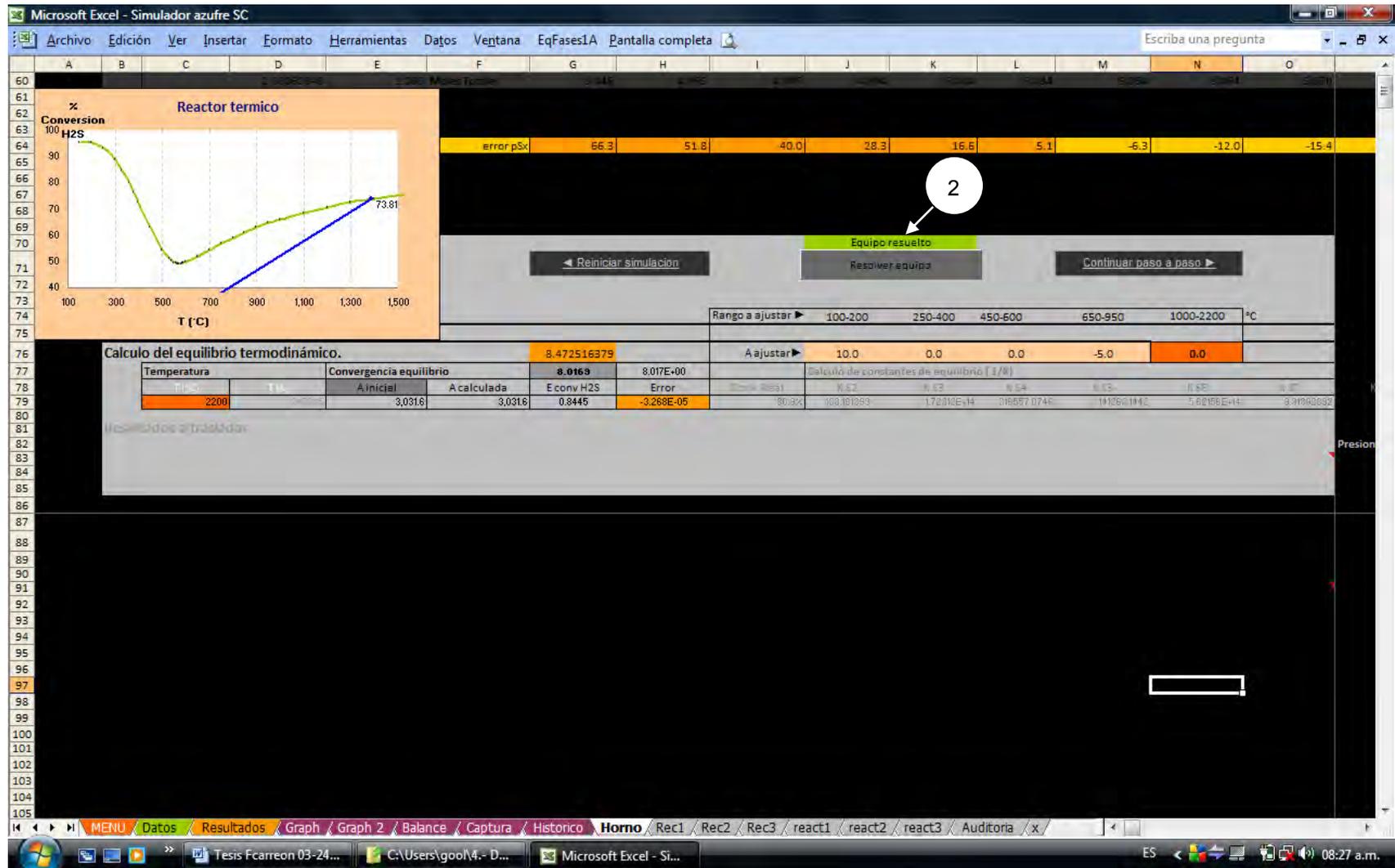


Figura 3.8.6 Módulo “react1” del simulador de proceso. (Similar a react2 y react3), resuelve el equilibrio en reactores.

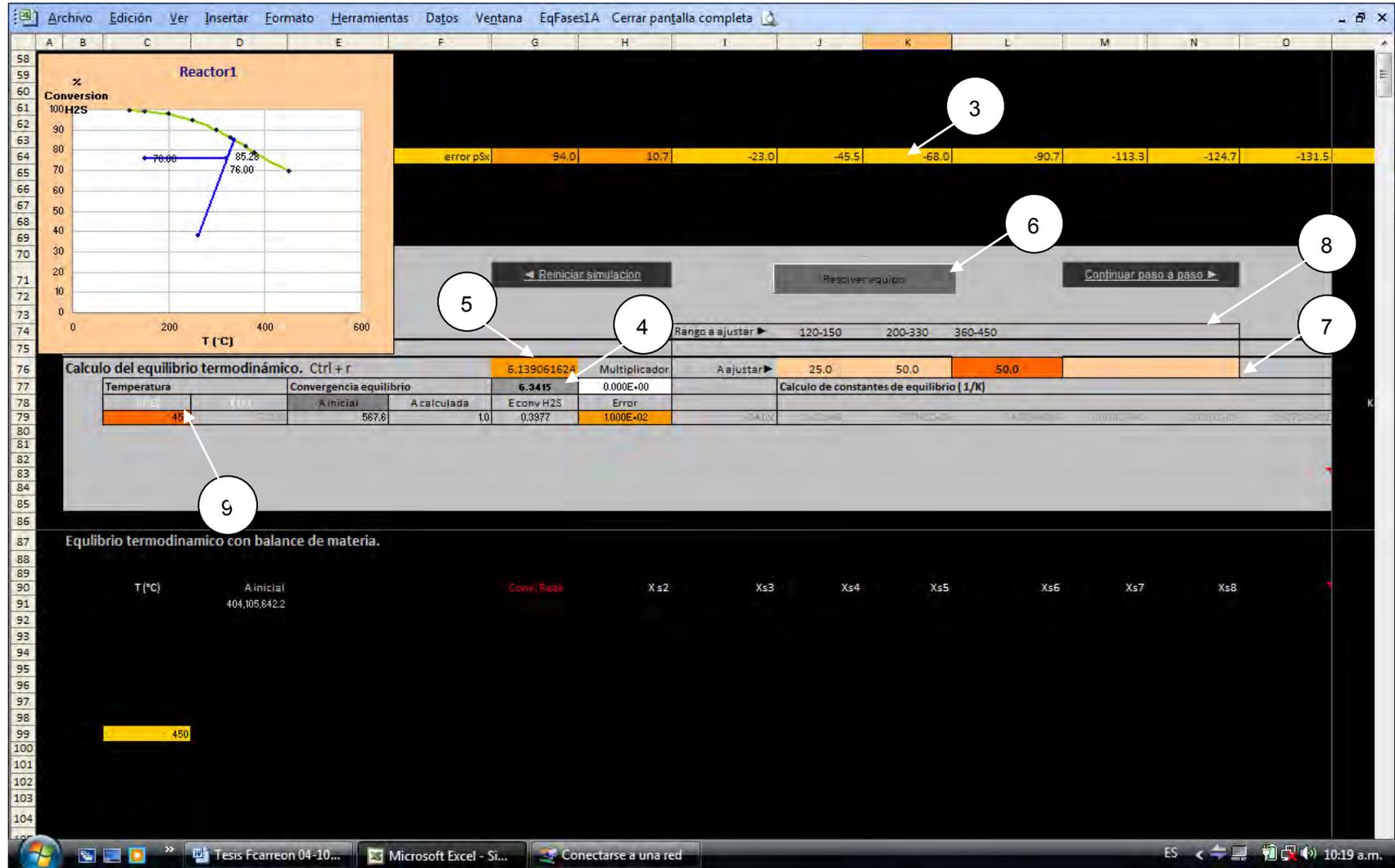


Figura 3.8.7 Módulo “Captura” del simulador de proceso.

**Simulador de Proceso Claus**  
**Planta de azufre No.2 Salina Cruz Oaxaca,**

**Captura de datos para simulación.** Datos operación T-1      Datos de operación T-2      Datos de laboratorio.

Menu principal      Resultados simulacion      Simulacion

Pegar valores de datos del PAI en en área indicada. (solo resultados en el área sombreada)

**Tren 1 ▼**

FECHA	Separador de Gas Acido (101-V)			Reactor Termico (201-R)						Caldera de			
	FLUJO DE GAS ACIDO DE LIM. BAT.	FLUJO DE GAS ACIDO A DESFOGUE	PRESION DE GAS ACIDO A DESFOGUE	FLUJO DE GAS ACIDO AL REACTOR	FLUJO DE AIRE AL REACTOR	RELACION DE AIRE/GAS ACIDO	TEMPERATURA DE ENTRADA DE GASES	PRESION DE ENTRADA DE GASES	TEMPERATURA EN EL REACTOR	TEMPERATURA EN EL REACTOR	TEMPERATURA DE ENTRADA DE GASES	VAPOR DE MEDIA EN I	
												FLUJO	TEMPERATURA
miércoles, 01/abril/2009 12:00 a.m.													
1/4/09	Good Data For	Good Data For	0.449	1584.598	3217.101	2.030	28.919	0.241	194.262	Good Data For	Tag not found	2803.069	217.49
2/4/09	Good Data For	Good Data For	0.460	1561.913	3172.353	2.031	29.008	0.236	195.327	Good Data For	Tag not found	2728.747	218.10
3/4/09	Good Data For	Good Data For	0.447	1597.302	3242.133	2.030	29.010	0.241	194.099	Good Data For	Tag not found	2804.780	218.69
4/4/09	Good Data For	Good Data For	0.478	1635.249	3316.218	2.028	29.046	0.249	194.021	Good Data For	Tag not found	2603.419	218.46
5/4/09	Good Data For	Good Data For	0.479	1587.361	3216.514	2.026	27.857	0.242	185.708	Good Data For	Tag not found	2117.940	209.35
6/4/09	Good Data For	Good Data For	0.499	1656.377	3356.362	2.026	30.608	0.252	177.984	Good Data For	Tag not found	2210.024	216.32
7/4/09													
8/4/09													
9/4/09	Good Data For	Good Data For	0.478	1444.757	2986.130	2.067	28.323	0.203	163.095	Good Data For	Tag not found	2500.925	218.19
10/4/09	Good Data For	Good Data For	0.497	1649.055	3540.083	2.147	28.258	0.255	163.095	Good Data For	Tag not found	2174.629	218.54
11/4/09	Good Data For	Good Data For	0.497	1649.044	3540.622	2.147	29.181	0.256	163.095	Good Data For	Tag not found	2138.752	218.64
12/4/09													
13/4/09													
14/4/09													
15/4/09	Good Data For	Good Data For	0.497	1649.044	3540.622	2.147	31.090	0.256	163.095	Good Data For	Tag not found	2138.752	219.33
16/4/09	Good Data For	Good Data For	0.497	1649.044	3540.622	2.147	29.877	0.256	163.095	Good Data For	Tag not found	2138.752	219.14
17/4/09	Good Data For	Good Data For	0.497	1649.044	3540.622	2.147	29.673	0.256	163.095	Good Data For	Tag not found	2138.752	218.95
18/4/09	Good Data For	Good Data For	0.497	1649.044	3540.622	2.147	29.866	0.256	163.095	Good Data For	Tag not found	2138.752	219.00
19/4/09	Good Data For	Good Data For	0.497	1649.044	3540.622	2.147	30.352	0.256	163.095	Good Data For	Tag not found	2138.752	219.03
20/4/09	Good Data For	Good Data For	0.499	1650.119	3568.604	2.163	31.304	0.254	163.095	Good Data For	Tag not found	2463.718	218.84
21/4/09													
22/4/09	Good Data For	Good Data For	0.500	1649.339	3598.241	2.182	31.008	0.259	163.095	Good Data For	Tag not found	3038.410	218.64
23/4/09	Good Data For	Good Data For	0.500	1642.156	3610.572	2.199	32.211	0.260	163.095	Good Data For	Tag not found	3686.248	218.74
24/4/09	Good Data For	Good Data For	0.500	1642.156	3610.572	2.199	31.049	0.260	163.095	Good Data For	Tag not found	3686.248	218.15

MENU Datos Resultados Graph Graph 2 Balance Captura Historico Homo Rec1 Rec2 Rec3 react1 react2 react3 Auditoria

Figura 3.8.8 Módulo “Histórico” del simulador de proceso.

Microsoft Excel - Simulador azufre SC

Archivo Edición Ver Insertar Formato Herramientas Datos Ventana EqsFases1A Pantalla completa

Simulador de Proceso Claus  
Historico evaluacion de trenes 1 y 2.

Se dispone espacio para la captura de 50 fechas de análisis para cada tren. Ctrl-o

Menu principal Resultados simulacion

**Tren 1**

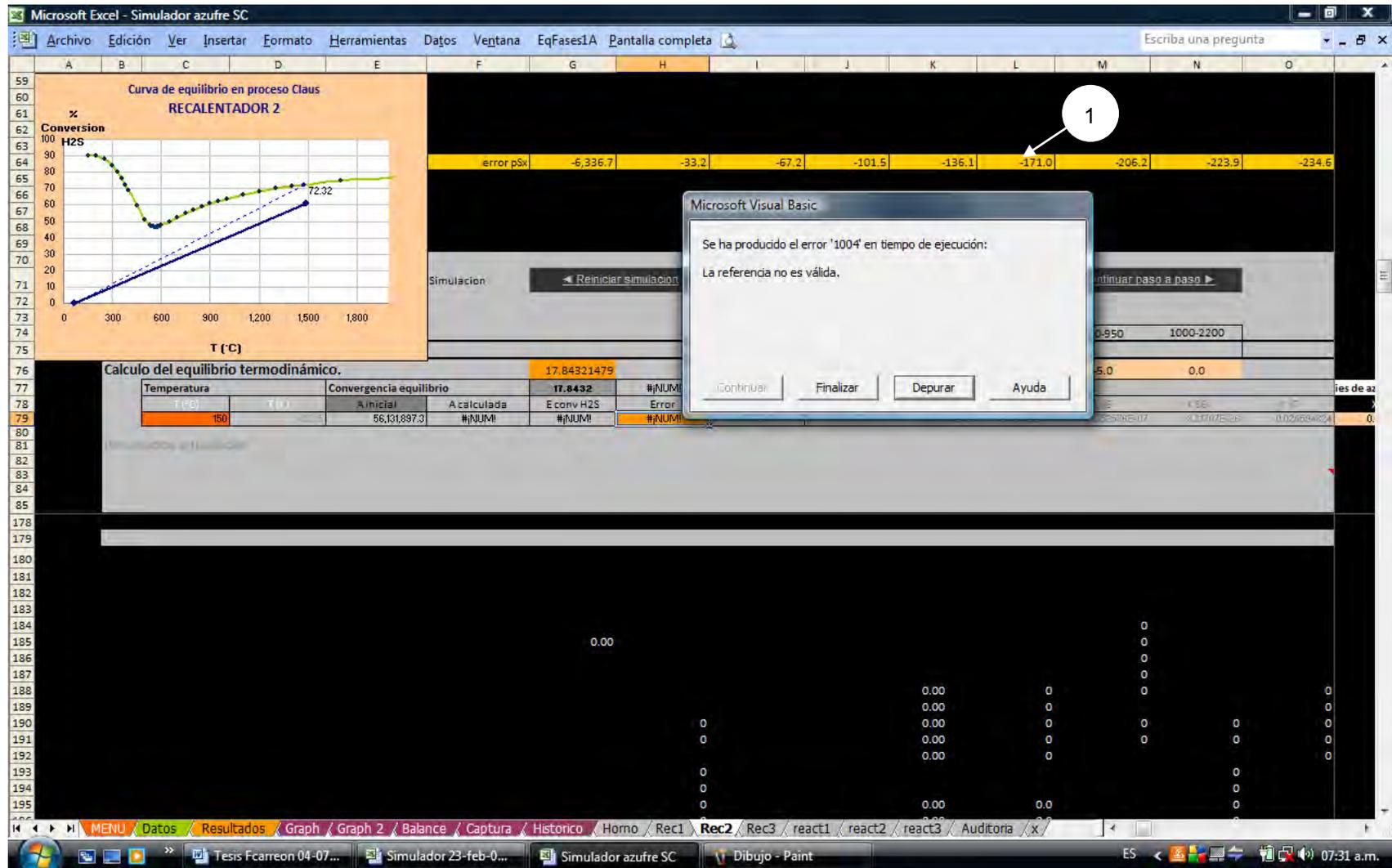
Corrida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fecha	10/abr/09	11/abr/09	15/abr/09	16/abr/09	17/abr/09	18/abr/09	19/abr/09	20/abr/09	23/abr/09	24/abr/09	25/abr/09			
Carga	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
Tflama	73.8	73.5	73.3	73.7	72.4	73.8	74.0	74.0	73.4	73.9	73.9			
Minimo equilibrio	49.2	49.2	48.9	48.9	49.9	50.0	49.8	49.1	49.1	48.4	48.8			
Salida condensador 1	49.2	49.2	48.9	48.9	49.9	50.0	49.8	49.1	49.1	48.4	48.8			
Mezcla a R-1	48.8	48.8	48.5	48.4	49.6	49.6	49.4	48.6	48.7	47.8	48.3			
Salida R-1	85.2	84.9	84.7	85.1	82.2	85.0	85.2	85.2	84.3	85.4	85.6			
Salida real	73.1	73.1	72.1	72.9	70.1	71.9	72.1	72.1	71.9	74.4	73.0			
Salida condensador 2	73.1	73.1	72.1	72.9	70.1	71.9	72.1	72.1	71.9	74.4	73.0			
Mezcla a R-2	72.4	72.4	71.4	72.1	69.5	71.2	71.4	71.4	71.2	73.6	72.3			
Salida R-2	93.3	92.8	92.1	93.2	86.6	92.7	93.1	93.2	91.1	93.3	93.4			
Salida real	72.6	72.7	71.6	72.6	69.8	71.5	71.6	71.6	71.4	74.0	72.8			
Salida cond 3	72.6	72.7	71.6	72.6	69.8	71.5	71.6	71.6	71.4	74.0	72.8			
Mezcla a R-3	72.0	72.1	71.0	72.0	69.3	70.9	71.0	70.9	70.8	73.3	72.1			
Salida R-3	93.8	93.3	92.7	93.8	87.1	93.2	93.6	93.6	91.5	93.6	93.9			
Salida real	72.0	72.1	71.2	72.2	69.4	71.2	71.1	71.1	71.0	73.5	72.1			
Salida cond. 4	72.0	72.1	71.2	72.2	69.4	71.2	71.1	71.1	71.0	73.5	72.1			
Carga	66.0	66.1	66.0	66.0	66.2	66.1	66.1	66.1	66.3	66.2	66.3			
Tflama	1387.5	1390.0	1393.6	1390.4	1388.3	1381.6	1381.3	1390.4	1405.6	1403.3	1403.5			
Minimo equilibrio	572.6	573.0	572.0	571.4	579.2	576.2	575.0	572.0	574.2	569.0	571.2			
Mezcla a R-1	247.7	247.5	248.1	248.1	248.1	248.0	248.0	247.9	246.9	245.0	243.2			
Salida R-1	336.9	337.1	336.5	336.0	340.9	340.9	339.5	336.4	337.8	331.0	332.8			
Salida real	307.3	307.9	305.8	306.6	306.4	306.5	306.1	304.7	306.2	306.0	302.7			
Salida condensador 2	152.3	152.1	151.5	151.0	151.8	152.1	152.6	150.3	152.5	152.6	153.0			

MENU Datos Resultados Graph Graph 2 Balance Captura Historico Homo Rec1 Rec2 Rec3 react1 react2 react3 Auditoria x

Tesis Fcarreon 04-07... Simulador 23-feb-0... Simulador azufre SC

07:18 a.m.

Figura 3.8.9 Módulo “react1” del simulador de proceso. (Similar a react2 y react3), resuelve el equilibrio en reactores.



### 3.8.8. Calculadora Claus.

La calculadora Claus es un derivado del simulador **SulfUNAM1** como una herramienta para el personal de operación que permita evaluar rápidamente la relación aire/gas ácido ideal para la operación del proceso en periodos en los que el analizador  $H_2S/SO_2$  esté fuera de operación o bien verificar que la correcta operación del analizador en línea.

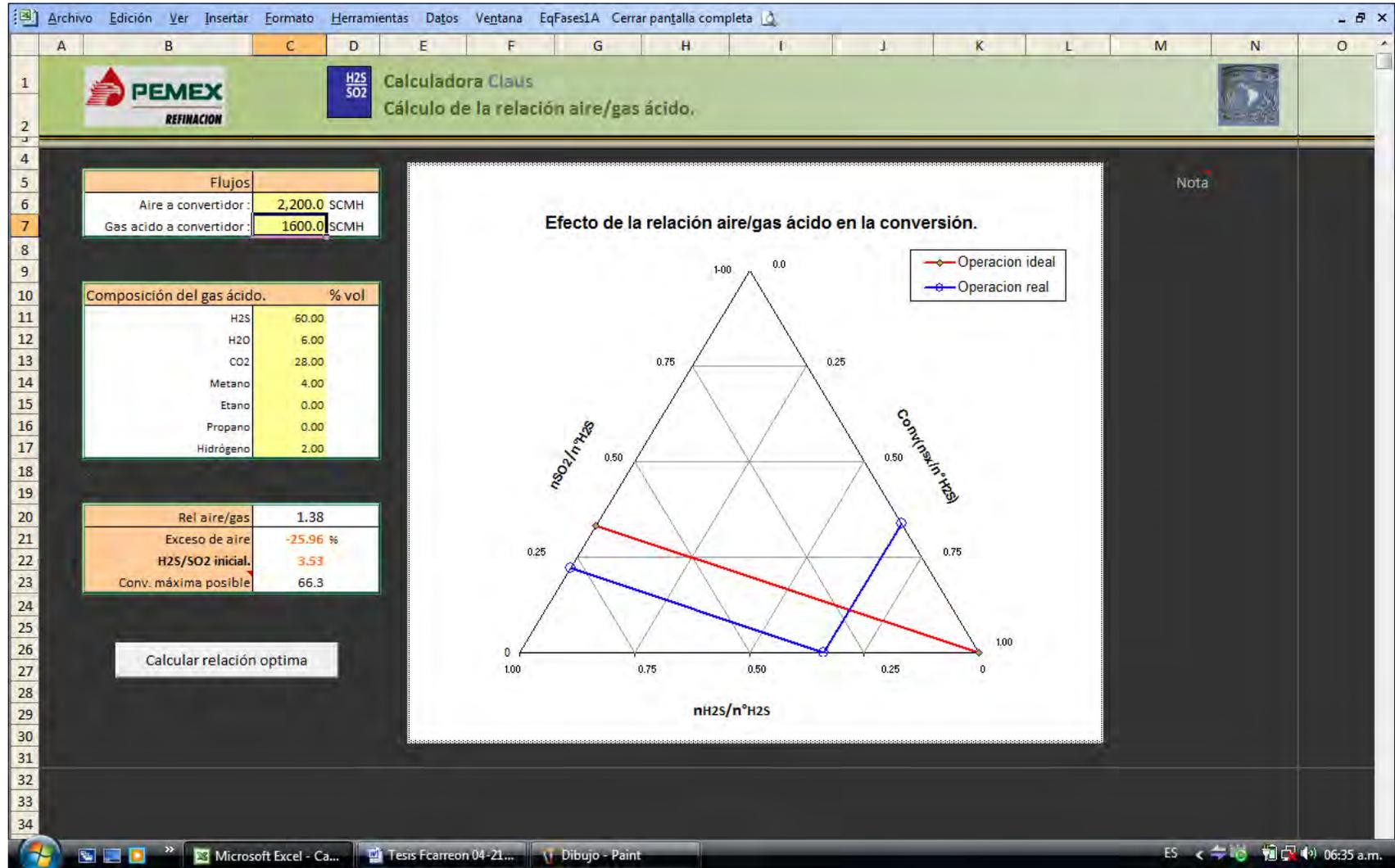
Es importante aclarar los siguientes puntos:

- La Calculadora Claus de ningún modo sustituirá la operación del analizador de relación  $H_2S/SO_2$ , solo este instrumento es capaz de absorber todas las variaciones en concentración y flujo de la corriente de gas ácido, sin embargo si permite al operador efectuar ajuste bajo una base de cálculo estequiométrico el ajuste del aire a alimentar al proceso.
- La precisión de esta hoja de cálculo depende de la confiabilidad del análisis del gas ácido, que como se detalla en la sección 4.2.1 tiene algunas inexactitudes, así como del margen de error en las mediciones de los flujos de aire y gas ácido.
- Por lo anterior el valor de la relación; aire/gas ácido ó flujo de aire obtenido deberá tomarse como una referencia muy próxima a la ideal.
- El valor de conversión máxima posible es una referencia en base a la disponibilidad de reactivos  $H_2S$  y  $SO_2$  para efectuar la reacción de Claus, sin embargo este valor nunca se alcanzará, ya que está afectado por la barrera del equilibrio termodinámico y la actividad remanente de los reactores catalíticos.

#### Uso de la Calculadora Claus.

- En la figura 3.8.10 se muestra la hoja de cálculo, basta ingresar en las celdas amarillas la información requerida; flujo de gas ácido en  $m^3/hr$  estándar y composición del gas ácido en por ciento volumen.
- Si se cuenta con datos de flujo de aire reales se puede ingresar el dato, pero esto es opcional, inmediatamente en el diagrama triangular se mostrará en azul la línea de operación real y se apreciará la desviación contra la operación a condiciones ideales.
- Se visualizará también la relación aire/ gas ácido,  $H_2S/SO_2$  inicial, el % de exceso de aire y la conversión máxima posible.
- Pulsar el botón de acción “Calcular relación óptima”, se efectuará de inmediato y se modificara el flujo de aire al valor óptimo, la relación  $H_2S/SO_2$  se hará igual a 2 y el exceso de aire será 0%.
- Se visualizará el dato importante con dos cifras significativas; relación aire/gas ácido corregida.

Figura 3.8.10 Pantalla de la **Calculadora Claus**.



---

## **Capítulo 4**

### **Situación actual de la planta recuperadora de azufre No.2**

## 4 Situación actual de la planta recuperadora de azufre No. 2.

Derivado del análisis de los datos de proceso y simulación del proceso mediante el simulador **SulfUNAM1** se plasman los siguientes resultados.

### 4.1. Equipos con problemas.

Los datos recabados para evaluación del proceso corresponden a los meses de abril, mayo y junio del 2009, durante este periodo los siguientes equipos presentan problemas;

- Analizador de relación  $H_2S/SO_2$  fuera de operación.
- Tren 1 condensadores 3 y 4 fuera de operación por tubos rotos
- Tren 2 condensadores 3 y 4 fuera de operación por tubos rotos.

### 4.2. Resultados de simulación del proceso.

#### 4.2.1. Carga a la planta.

En la figura 4.2.3 se presenta la composición del gas ácido alimentada a la planta recuperadora de azufre en el mes de junio 2009, se analizaron los datos correspondientes a abril, mayo y junio del 2009, encontrando lo siguiente:

- El contenido de  $H_2S$  en el gas ácido es muy variable no existen tendencias y la variación de un día a otro puede ser pronunciada, se encontraron valores en el rango de 66 a 88% vol. Esto es función de las condiciones de operación de múltiples plantas que tienen condiciones de operación variables. Esto dificulta mucho el control de la relación  $H_2S/SO_2$  en la forma manual que actualmente se hace por carecer la planta del analizador en línea de  $H_2S$ .
- Mas relevante es aún la variación del contenido de hidrocarburos que de igual modo no presenta ninguna tendencia y si desviaciones muy grandes respecto a las condiciones de diseño, que indican una concentración de hidrocarburos en la carga de 2% y los datos de laboratorio indican una variación en el rango de 3.6 hasta 10.2% vol.
- Lo anterior indica que las unidades endulzadoras de gas presentan anomalías en su operación y permiten el desperdicio de grandes cantidades de hidrocarburos en la corriente de gas ácido.
- El exceso de hidrocarburos origina altas temperaturas en el reactor térmico, las cuales dañan los ferrules de protección del espejo de la caldereta de recuperación de calor y la falla de este equipo, así como el paro de la unidad.
- Se reporta la presencia de hidrógeno en el gas ácido, sin embargo este dato está fijado en 2% vol. y se reporta así todos los días, no se reporta el contenido de humedad, valor muy importante para el calculo del equilibrio termodinámico ya que es uno de los productos de reacción. Este análisis requiere modificar su método para efectuar determinaciones más confiables.

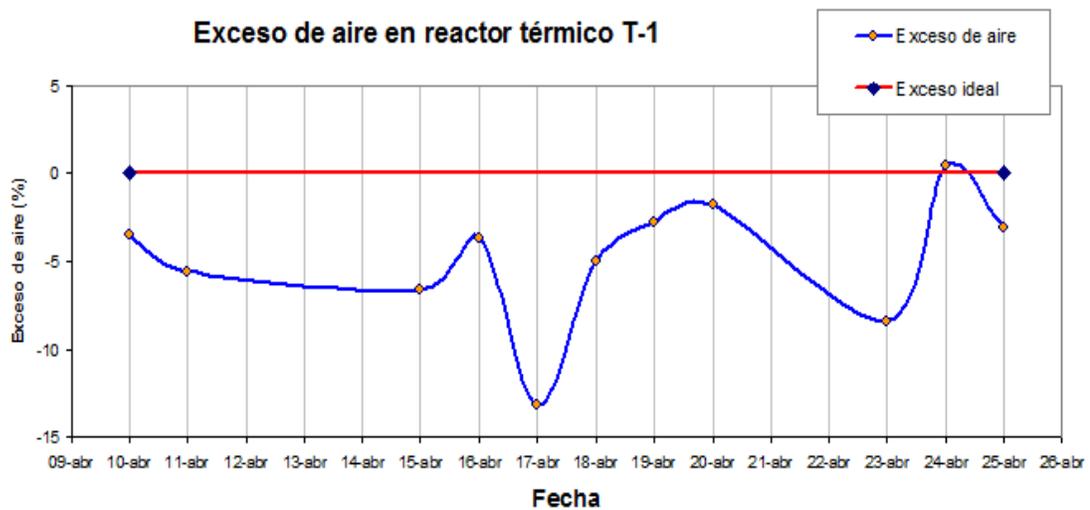
En la figura 4.2.4 se muestran las graficas de carga en  $m^3/hr$  a cada uno de los trenes de recuperación de azufre en los meses de abril y junio del 2009, de estas se derivan las siguientes observaciones.

- Existen periodos de operación prolongados en donde la carga a ambos trenes de recuperación se efectúa sin control de flujo en ambos trenes, por lo cual en ambos se dificulta aún más el control por la falta del analizador de relación  $H_2S/SO_2$ . Debido a la configuración de dos trenes de recuperación de azufre paralelos es recomendable efectuar el control de flujo de carga a uno de los trenes y permitir que el otro tren absorba las diferencias de flujo con lo cual se logra mantener condiciones más estables en un tren.

**4.2.2. Reactor térmico.**

Como primera observación, hay que hacer notar la operación con déficit de aire del equipo. De las 11 fechas analizadas del tren No.1. En diez fechas la operación se efectuó con déficit de aire. Ver figura 4.2.1.

Figura 4.2.1 Exceso de aire en reactor térmico T-1.



Este exceso de aire trae consigo la desviación de la relación  $H_2S/SO_2$ , en esta condición de déficit de aire la relación  $H_2S/SO_2$  será mayor de 2 (valor ideal estequiométrico), el avance de reacción en el reactor térmico hará aún mas pronunciada esta desviación. Ver Figura 4.2.2.

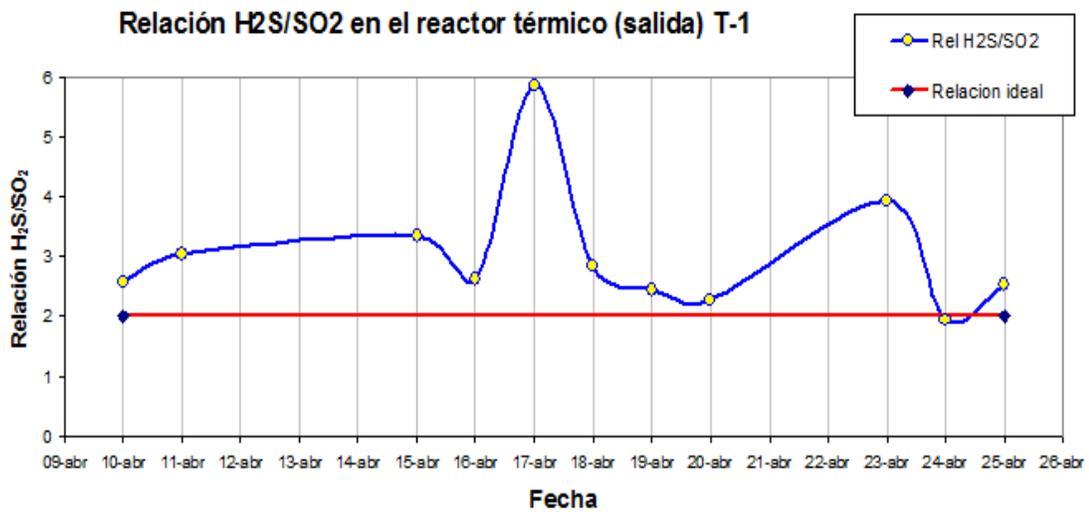
El ajuste manual de la relación aire/gas ácido es imposible de efectuar razonablemente si se busca obtener la máxima recuperación de azufre de la corriente de gas ácido.

Parámetros como la variación en el contenido de  $H_2S$  en el gas ácido y el contenido de hidrocarburos que no son monitoreados en línea afectan directamente la relación  $H_2S/SO_2$ . Cada variación o la combinación de ambas requiere de un ajuste de la relación aire/gas ácido. Por lo anterior resulta imprescindible contar con el analizador de relación  $H_2S/SO_2$  para efectuar el ajuste automático de la misma.

Cuando se tiene exceso de aire de combustión, como se observa en la fecha 24 de abril, y dependiendo de su magnitud la relación  $H_2S/SO_2$  decae rápidamente, ya

que en esta condición, el H<sub>2</sub>S se vuelve el reactivo limitante. Es la fecha indicada el cambio es muy ligero debido a que el exceso de aire alimentado es solo del orden 0.4 %. Se hace evidente que solo manteniendo la relación óptima H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub>=2 se obtendrán las conversiones máximas posibles.

Figura 4.2.2. Relación H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub>.



La operación con déficit de aire en el reactor térmico conduce a la formación de carbón, producto de la combustión deficiente de los hidrocarburos presentes en el carga. El carbón formado originará obstrucción en la zona superior del lecho catalítico del primer reactor.

Figura 4.2.3 Variación la composición del gas ácido de carga a la planta de Azufre No2.

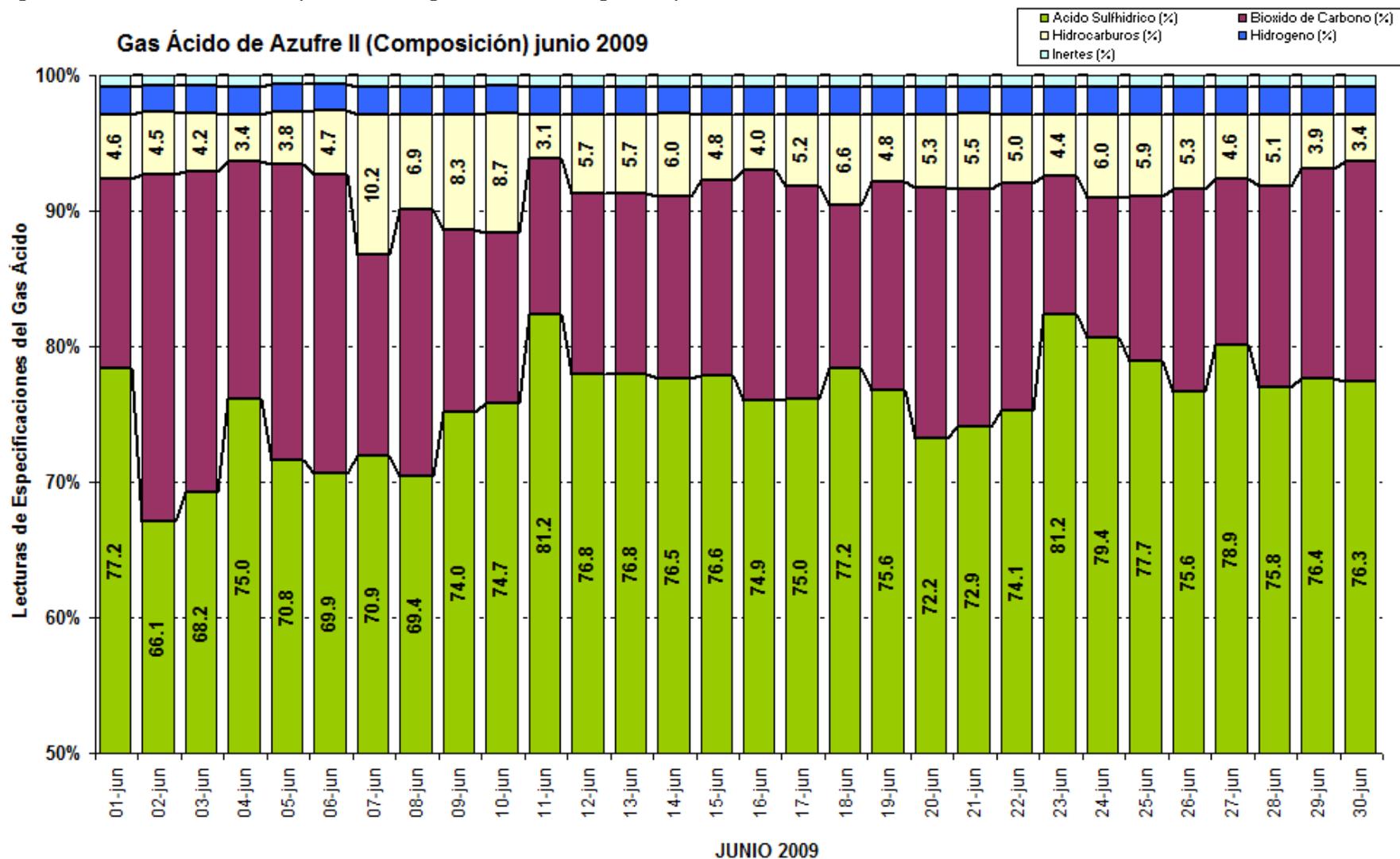
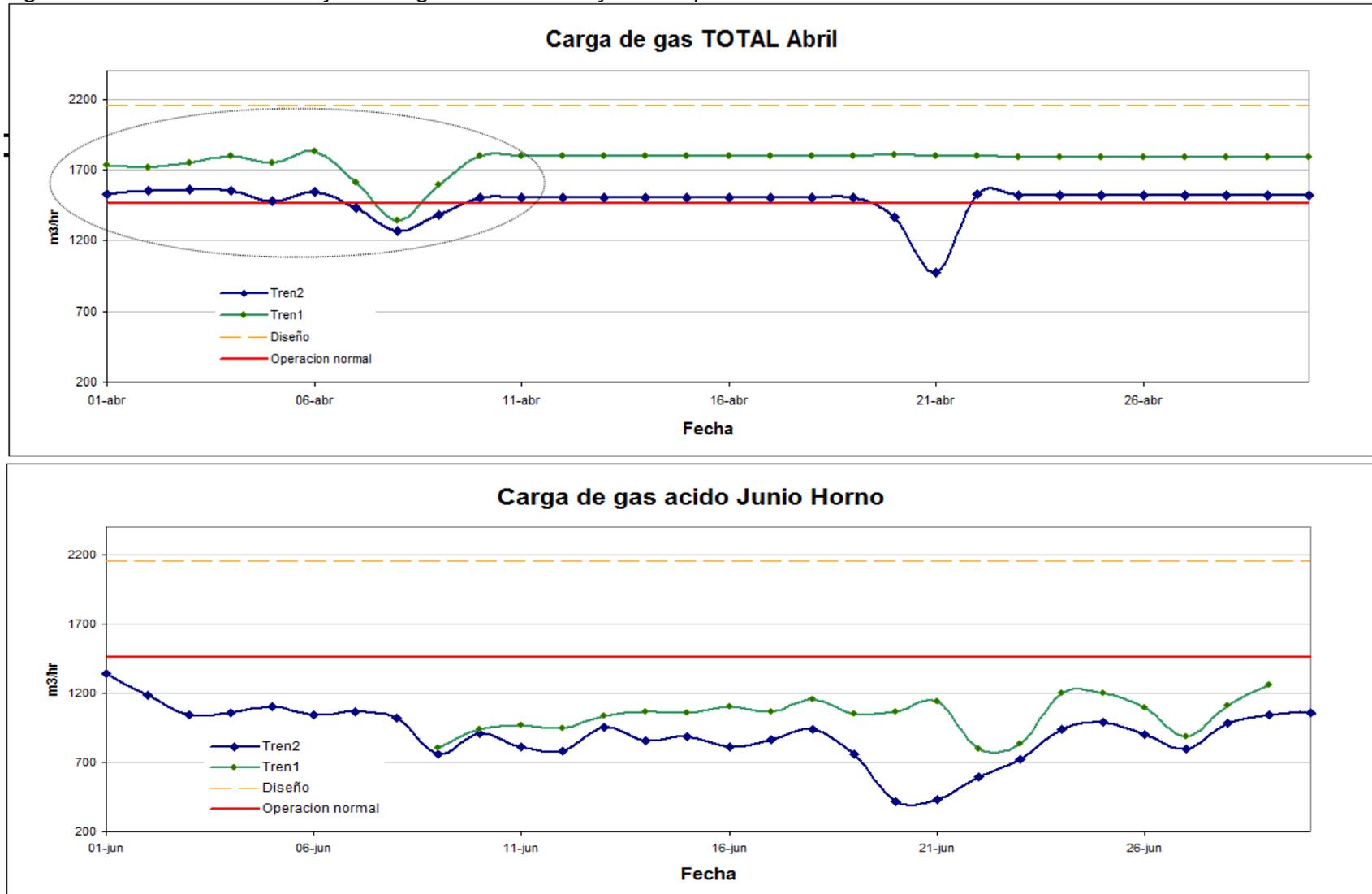


Figura 4.2.4 Variación en el flujo de carga a los trenes 1 y 2 de la planta de azufre No.2.



### 4.2.3. Caldera de recuperación de calor.

La temperatura de salida de la caldereta es variable y función de la carga de proceso 232 a 216 °C para cargas en el rango de 1,600 a 1,000 m<sup>3</sup>/hr de gas ácido.

Como se puede observar en la grafica de temperatura contra presión parcial del azufre, ver figura 4.2.6 donde se representa la operación de la planta de azufre No.2 a través de la línea "operación", se muestran también la línea de equilibrio para la operación del reactor térmico y la curva de presión parcial de azufre en función de la temperatura. Los triángulos de la línea de operación indican el valor de presión parcial de especies de azufre (S<sub>x</sub>) presentes en la mezcla gaseosa.

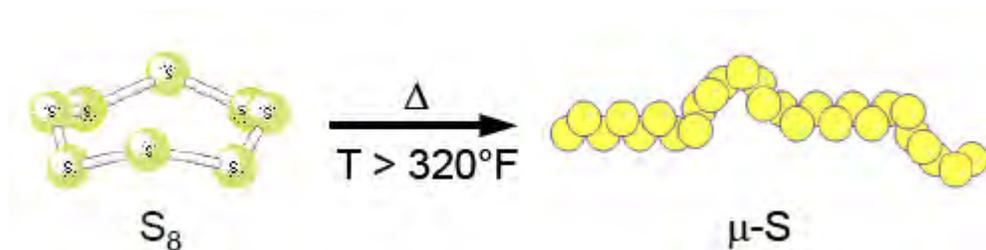
A las condiciones de operación se observa que la caldereta de recuperación de calor se encuentra sobre la línea de condensación ya que la presión ejercida por el azufre S<sub>x</sub> iguala a la presión parcial de azufre a la temperatura de proceso.

En la caldereta ocurre el fenómeno de condensación de azufre, a pesar de que el diagrama de flujo del proceso y el manual de operación indican que este fenómeno no debería ocurrir en este equipo, pero se cuenta con un sello de azufre para drenar el azufre condensado por situaciones extraordinarias (ref. 24).

Esta situación es problemática debido a las propiedades tan características del azufre, para 232 °C la viscosidad del azufre puro es del orden de 25,000 centipoise, sin embargo la presión parcial del H<sub>2</sub>S presente en la fase gaseosa tiene un efecto positivo en este caso, disminuyendo la viscosidad del azufre líquido por la presencia de H<sub>2</sub>S disuelto.

Lo que ocurre arriba de 160 °C donde la viscosidad incrementa dramáticamente alcanzando enormes valores del orden de 80,000 cp. (Ver figura 4.2.7) por la generación de la forma μ del azufre existe, a causa de la ruptura de los anillos de azufre de ocho átomos, seguido de la polimerización de las ahora cadenas lineales de ocho átomos, dando lugar a un compuesto extremadamente viscoso denominado azufre-μ (ref. 25). El cambio de fase es irreversible y el equipo se obstruirá hasta que se requiera parar la unidad para limpieza (ref. 26).

Figura 4.2.5 Polimerización de azufre S<sub>8</sub> por efecto de la temperatura.



Para las condiciones de operación el rango de temperatura donde este equipo trabaja implica que el azufre condensado presenta una viscosidad del orden de

200 a 300 centipoise valor muy superior a la viscosidad que presenta el azufre drenado de los condensadores y que es del orden de 8 a 20 centipoise.

Sin embargo estas condiciones pueden variar ya que las condiciones de operación del horno no corresponden a las óptimas y se opera con déficit de aire, en estas condiciones un exceso de aire favorecerá el incremento de viscosidad en el azufre formado en la caldereta, esto debido a que el exceso de aire genera un mayor consumo de  $H_2S$ , reduciendo la presión parcial del mismo en la fase gas del efluente, lo cual agrava la situación.

Según el licenciador la temperatura de salida de la calderería debe ser de  $287^{\circ}C$ , temperatura suficiente para evitar la condensación de azufre, pero demasiado próxima para absorber las variaciones de carga a la planta de azufre, sin embargo esta condición no se cumple. La caldereta presenta mayor transferencia a la de intención del diseño, llevando la mezcla gaseosa al punto de rocío.

En la figura 4.2.7 se presenta la viscosidad del azufre en función de la temperatura y se indican las zonas de operación de la caldereta y los cuatro condensadores de azufre, estos últimos operan en una zona de baja viscosidad óptima para evitar la obstrucción de los sellos barométricos de azufre.

Figura 4.2.6 Gráfica de presión parcial de especies de azufre  $S_x$  contra temp.

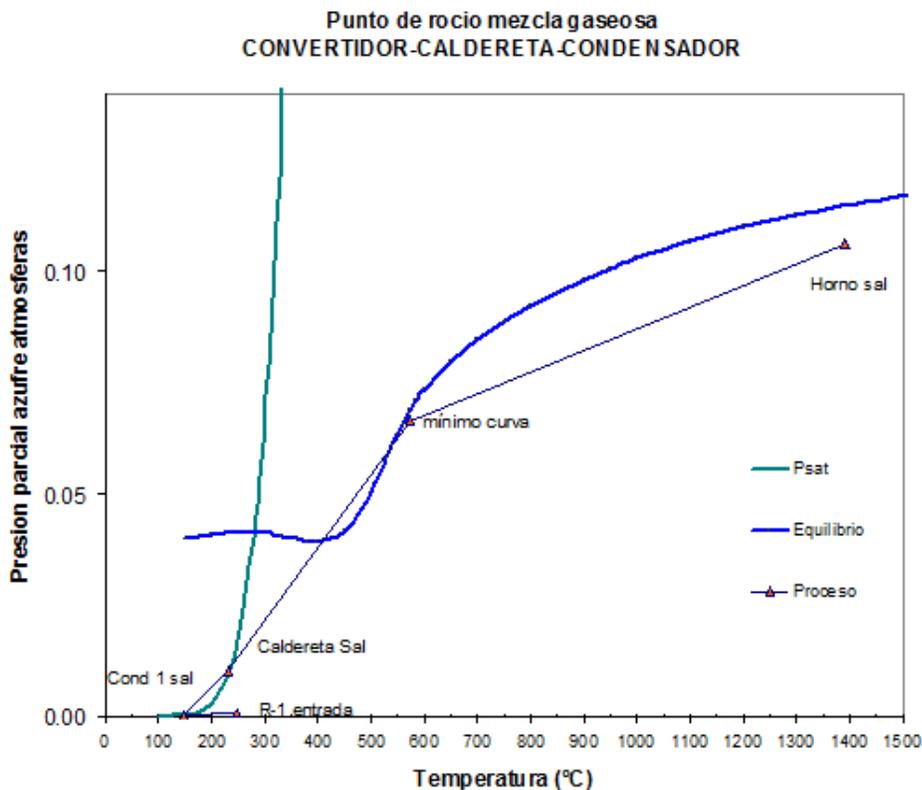
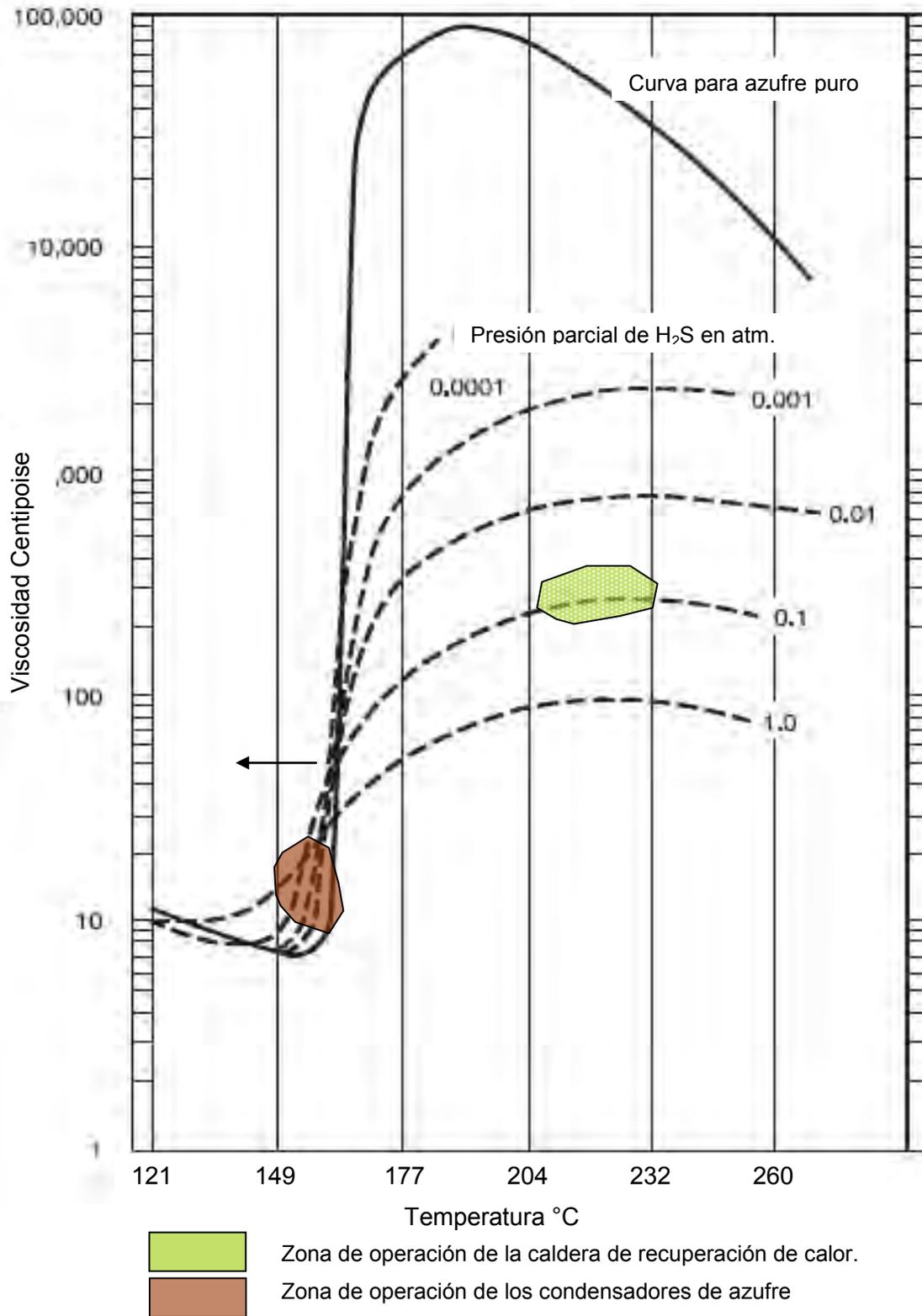


Figura 4.2.7 Afectación de la viscosidad del azufre por la presión parcial de H<sub>2</sub>S.



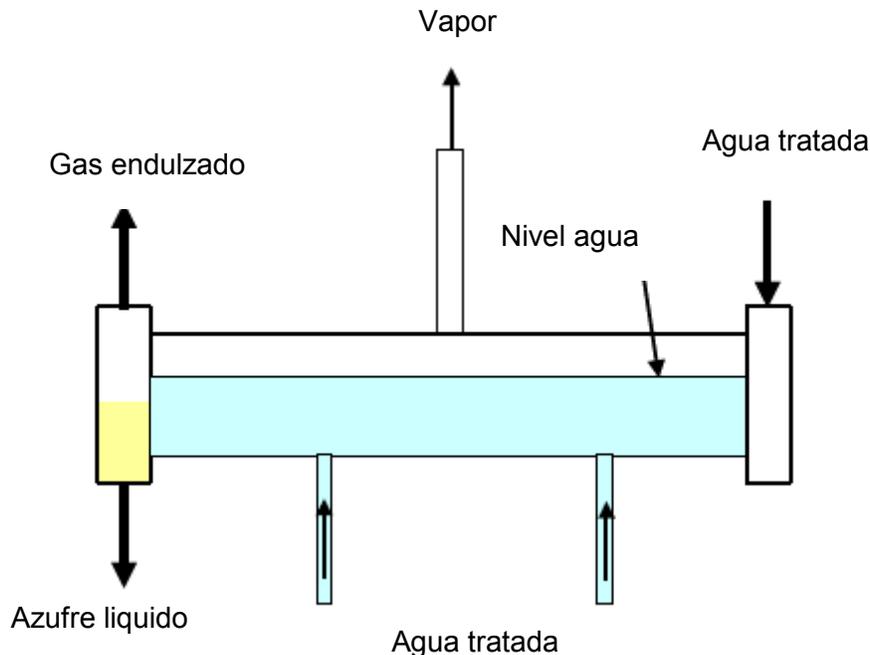
Conclusión:

La caldera de recuperación de calor opera fuera del rango de operación previsto en el diseño, con alta probabilidad de obstrucción por la formación de azufre- $\mu$ , el sobre diseño de este equipo es evidente al no poder entregar la temperatura de salida a carga nominal de 1,600 m<sup>3</sup>/hr de 287°C, en realidad se obtienen 232°C que llevan la operación de la caldereta a una situación anormal por el riesgo de obstrucción del sello barométrico.

**4.2.4. Condensadores de azufre.**

Los condensadores de azufre del primer paso catalítico operan sin problema dentro de la zona de diseño, aquí no hay restricciones con respecto al diseño ya que la operación a 3.8 kg/cm<sup>2</sup> mantiene la temperatura del condensador por el lado servicios a 140°C de manera constante, el área de transferencia es suficiente y a baja carga tampoco se obtendrá una menor temperatura por lo cual no habrán problemas de incremento de viscosidad, la zona de operación de los condensadores en la gráfica viscosidad contra temperatura se muestra en la figura 4.2.7. Sin embargo la corrosión que se presenta en los condensadores 3 y 4 es muy alta, el efecto; tubos rotos y daño del catalizador, el origen es la operación con altas relaciones aire/gas ácido, en el rango de 7 a 12 en los recalentadores en línea, esto origina el exceso de SO<sub>2</sub> y paso de oxígeno a la cama catalítica, lo primero que ocurre es la sulfatación del catalizador, las altas concentraciones de SO<sub>3</sub>, formado por los excesos de aire y recombinación de SO<sub>2</sub> con oxígeno, dan lugar a la recombinación del SO<sub>3</sub> con el agua de la mezcla a las condiciones del condensador, lo que genera H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que alcanza a condensar y es altamente corrosivo.

Figura 4.2.8 Esquema de operación de los condensadores de azufre.



La corrosión generada por el exceso de aire origina que los condensadores presenten múltiples tubos cancelados y bajos espesores como se detalla en los reportes de reparaciones previas de la planta.

#### 4.2.5. Recalentadores de gas de proceso.

Los recalentadores de gas de proceso operan fuera del rango requerido como se muestra en la figura 4.2.10 gráficamente el comportamiento de la relación aire/gas ácido empleada en estos equipos, de lo cual se desprenden los siguientes comentarios:

- Como primer comentario; la relación aire/gas ácido en el reactor térmico se mantiene constante, situación anormal, ya que esta relación debe variar día con día en función del contenido de  $H_2S$  e hidrocarburos en la carga de gas ácido y que como ya se mostró en la figura 4.2.3 todos los días son diferentes la concentración de  $H_2S$  e hidrocarburos. El ajuste de este parámetro solo es posible a través del analizador de relación  $H_2S/SO_2$ . El personal de operación no tiene herramientas que le permitan el control oportuno de esta relación.
- Debido a que los recalentadores de gas de proceso queman gas ácido de la misma composición que el reactor térmico su relación aire/gas ácido deberá ser la misma y esto si está estipulado en los datos del manual de operación de la planta, sin embargo en la figura 4.2.10 se observan relaciones aire/gas ácido de 7 y hasta 12, situación totalmente adversa ya que la combustión de hidrocarburos y  $H_2S$  difícilmente se completará, permitiendo la formación de  $SO_3$  y el paso de oxígeno a las camas catalíticas el cual en las camas catalíticas se recombina con el  $SO_2$  produciendo más  $SO_3$  y la consecuente sulfatación del catalizador, lo cual se deriva en la pérdida de actividad catalítica.
- De la comparación de estas gráficas con el control de temperatura de entrada los reactores se observa que la relación aire/gas ácido se manipula para controlar la temperatura de entrada a los reactores en algunos recalentadores. Esto tiene la consecuencia del punto anterior. Para incrementar la temperatura de entrada a un reactor se deberá efectuar el incremento del flujo de gas ácido en función del control de temperatura que opera en cascada con este flujo y el control de relación de flujo se debe ajustar en función de la señal del analizador de relación  $H_2S/SO_2$ .
- Se aclara que si bien el valor de relación aire/gas en los cuatro equipos; horno y recalentadores deberá ser el mismo, de ningún modo podrá tener un comportamiento lineal debido a las tendencias mostradas en la composición del gas ácido.
- La forma de operar los recalentadores por ajustes en base únicamente al análisis de relación  $H_2S/SO_2$  en el gas de cola, finalmente aparenta estar en control ya que se obtienen mediante el control manual valores entre 3 y 2 de relación requerida por el proceso: 2, sin embargo estas condiciones acortan severamente la vida útil del catalizador de cada una de las camas sometidas a estas condiciones. Ver figura 4.2.9 que muestra la relación  $H_2S/SO_2$  calculada por **SulfUNAM1** para cada equipo en una fecha evaluada.

- Como ejemplo y sin que esto sea limitante para la operación, para las condiciones de mínimo contenido de hidrocarburos y H<sub>2</sub>S en el gas ácido; (3 y 66%) la relación aire/gas ácido requerida es de 1.9 . Para las condiciones de máxima concentración de hidrocarburos y H<sub>2</sub>S (10 y 88%) la relación aire/gas ácido sería de 2.64, por lo que se espera que el rango de control de relación airea/gas ácido sea este aproximadamente, y no observar valores tan altos.
- Como ya se detalló en el punto anterior la operación con aire excesivo de los recalentadores en línea acaba con la vida útil del catalizador promoviendo la sulfatación del mismo y corrosión en las líneas y equipos donde existen condiciones de baja temperatura que promueven la condensación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Figura 4.2.9 Variación de R a condiciones de operación actuales.

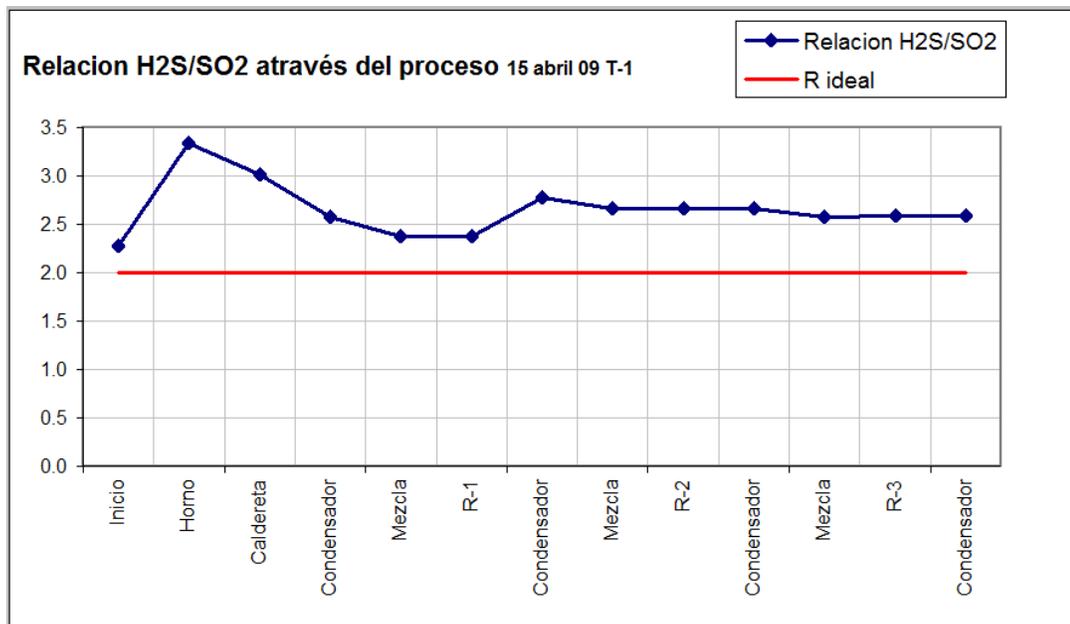
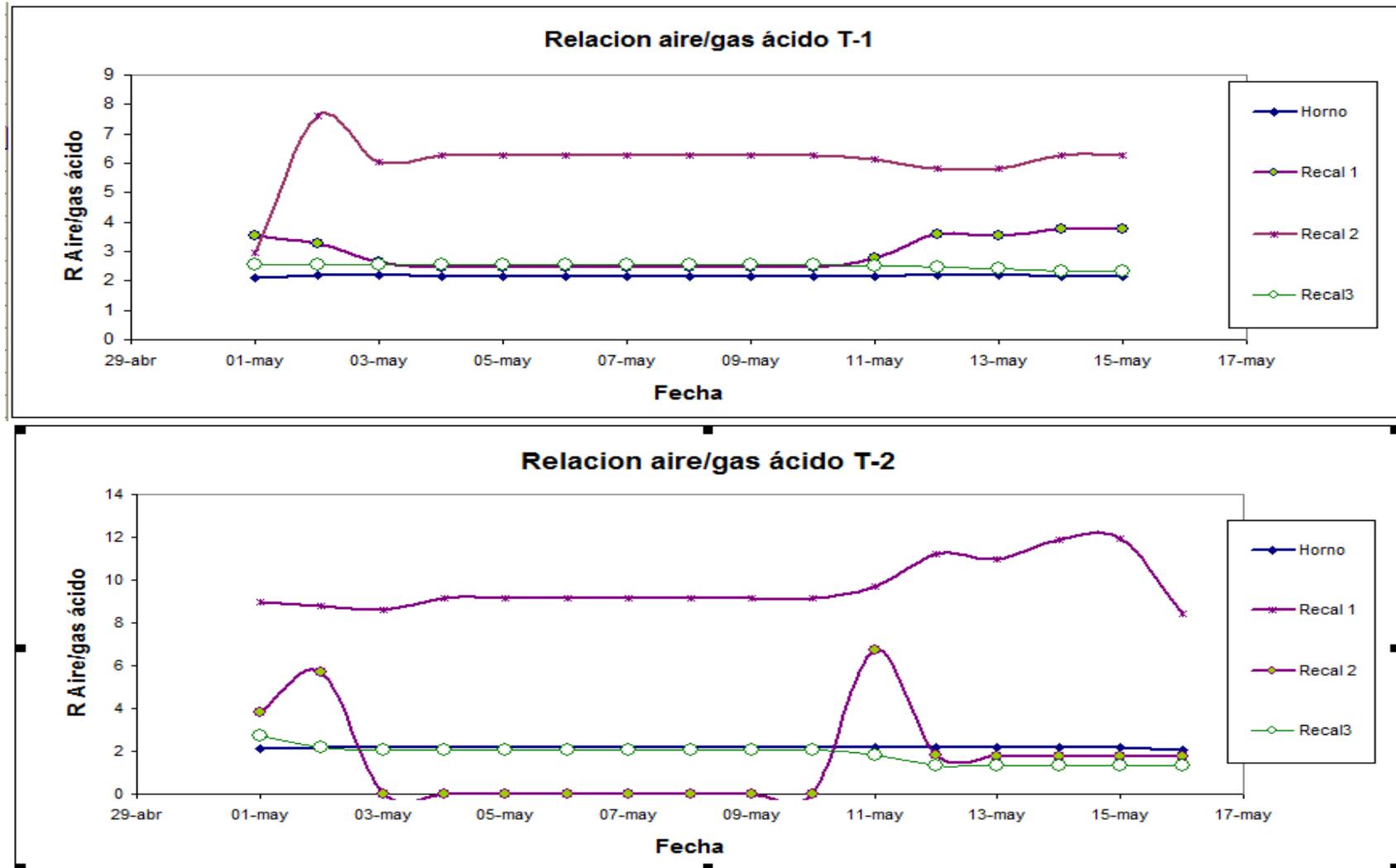


Figura 4.2.10 Variación de la relación aire/gas ácido en el horno y recalentadores de gas.



#### 4.2.6. Reactores catalíticos.

Los reactores catalíticos se evaluaron en base a la información de tres meses de operación y los comentarios de resultados de simulación se dan a continuación:

- En la figura 4.2.11 se muestran las temperaturas de entrada, salida y diferencial de los reactores 1 y 2 del tren 2. En el reactor 1 se observa una diferencial de temperatura de 60°C lo cual representa que hay actividad catalítica, sin embargo el reactor 2 no tiene diferencial de temperatura, de entrada se vislumbra que este reactor tiene cero actividad catalítica. Del mismo modo se observa el reactor 3 y lo mismo ocurre en los reactores 2 y 3 del tren 1.
- Dadas las condiciones de operación se analiza el comportamiento de la diferencial de temperatura de los reactores número 1 de ambos trenes, el resultado se observa en la figura 4.2.12. En el tren 2 se observa mayor diferencial de temperatura que en el tren 1, pero en el mes de junio se observa el decaimiento de esta diferencial, lo cual sugiere pérdida de actividad catalítica en ambos trenes y que se evaluará con el simulador **SulfUNAM1**.
- En la segunda gráfica de la figura 4.2.12. se muestra la tendencia a la baja de la actividad remanente calculada en el primer reactor y único funcionando del tren 1. Lo cual corrobora y dimensiona las tendencias de la gráfica superior. En el tren 2 resultó imposible evaluar la actividad catalítica del primer reactor debido a que el recalentador correspondiente se mantuvo operando los tres meses con relaciones aire/gas ácido superiores a 5 lo que imposibilita el cálculo ya que en estas condiciones no existe el equilibrio termodinámico y difícilmente la combustión completa de hidrocarburos.
- En la figura 4.2.14 se muestra la representación gráfica del proceso a las condiciones de operación evaluadas, y se observan las conversiones obtenidas y las líneas de operación de los reactores 2 y 3 superpuestas debido a que su actividad catalítica es nula.
- En la figura 4.2.13 se muestra el perfil de temperatura de los reactores catalíticos en función de la altura de la cama de catalizador, debido al bajo costo de la alúmina activada los lechos se diseñan con un 400% de sobre diseño y como se observa en la figura 4.2.13 la reacción se lleva a cabo en los primeros 20 centímetros del lecho cuando el catalizador es nuevo. Con la pérdida gradual de actividad se obtiene la misma temperatura de salida, pero el perfil cambia y se culmina la reacción a mayor profundidad. Cuando todo el lecho comienza a perder actividad la reacción no alcanza la temperatura de equilibrio y el perfil continua cambiando. Si existe daño en el catalizador por obstrucción con carbón ó deposición de azufre ocurren cambios en el perfil de temperatura como se observa en la línea correspondiente de la gráfica.
- Esta representación es muy practica para la detección oportuna de daños al catalizador, los reactores de esta planta cuentan con medición del perfil de temperatura mediante seis termopares distribuidos en dos puntos de muestreo a diferente altura cada uno. Sin embargo esta información solo está disponible en la planta, por lo cual se recomienda anexarla al PI.

Figura 4.2.11 Diferencial de temperatura en reactores catalíticos. R-1 y R-2 del Tren 2.

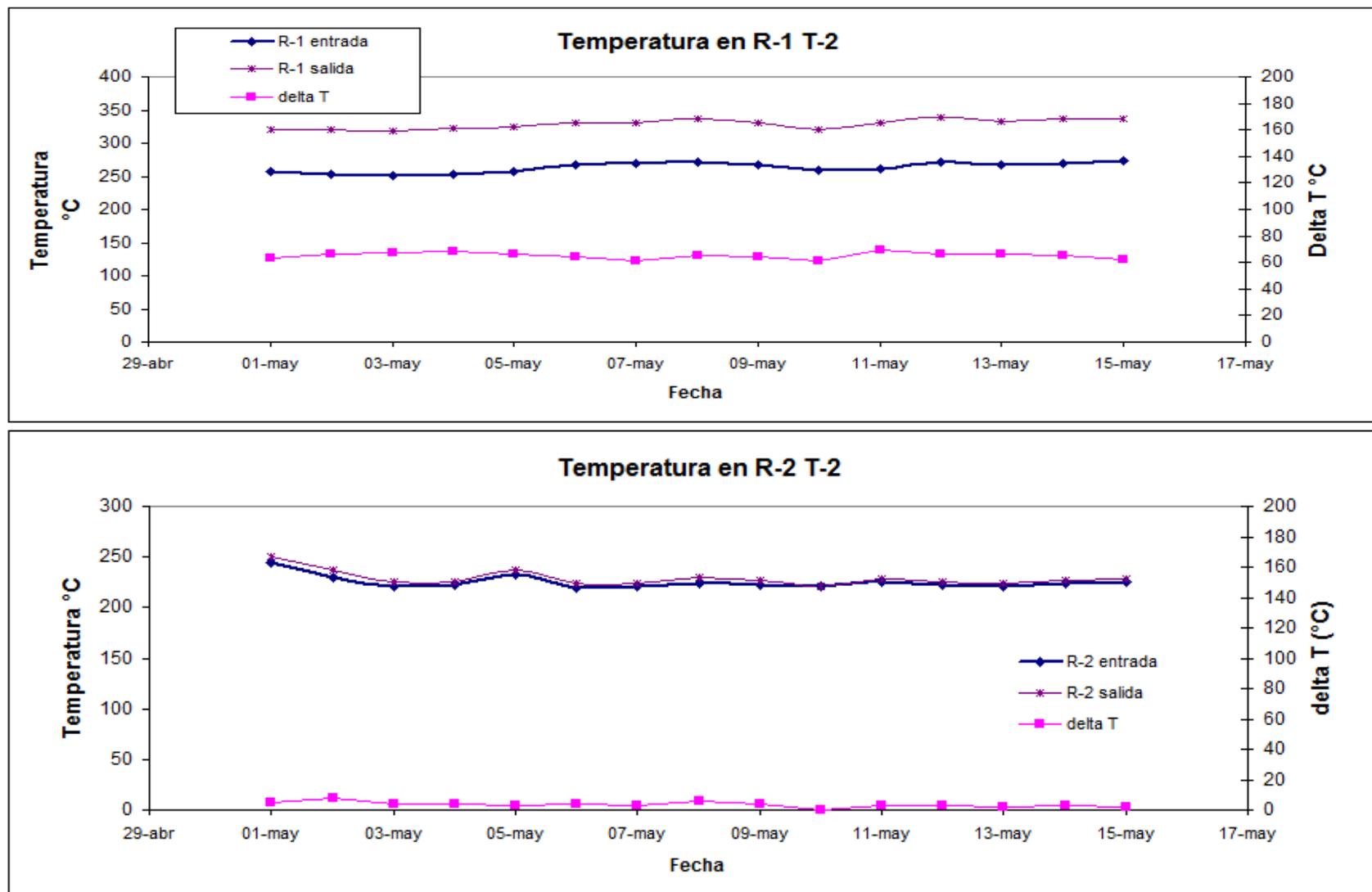


Figura 4.2.12 Diferencial de temperatura en R-1 y actividad remanente.

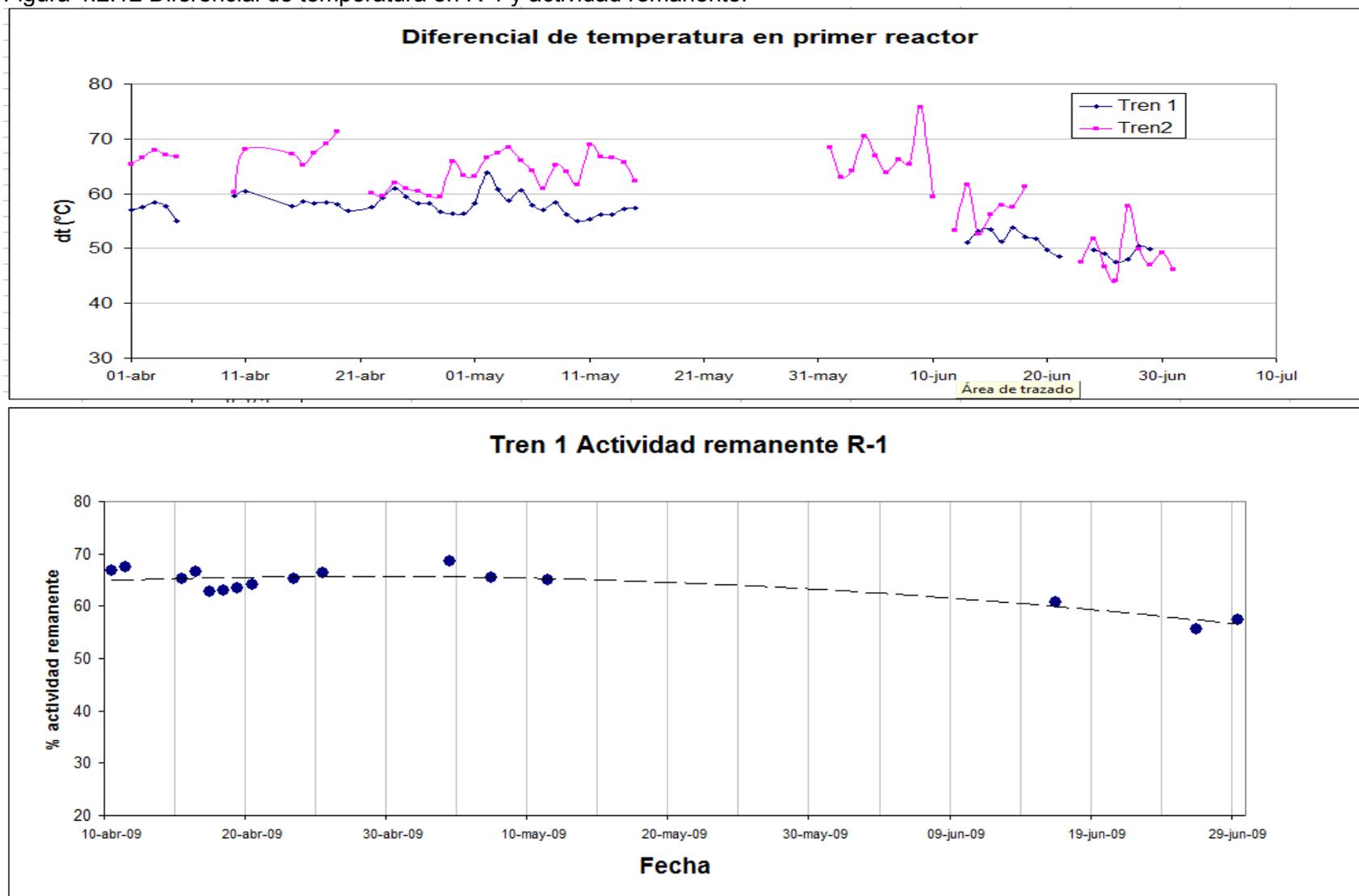
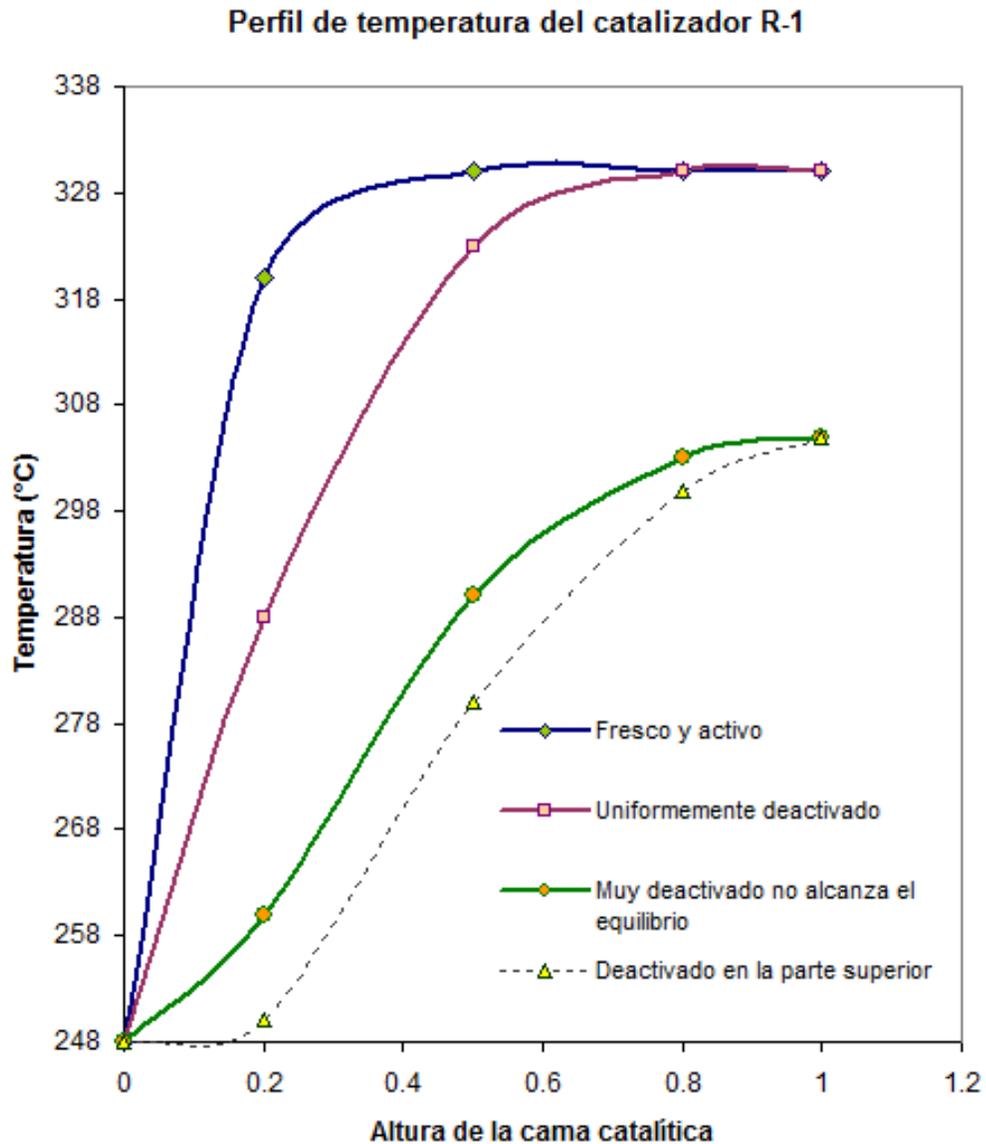
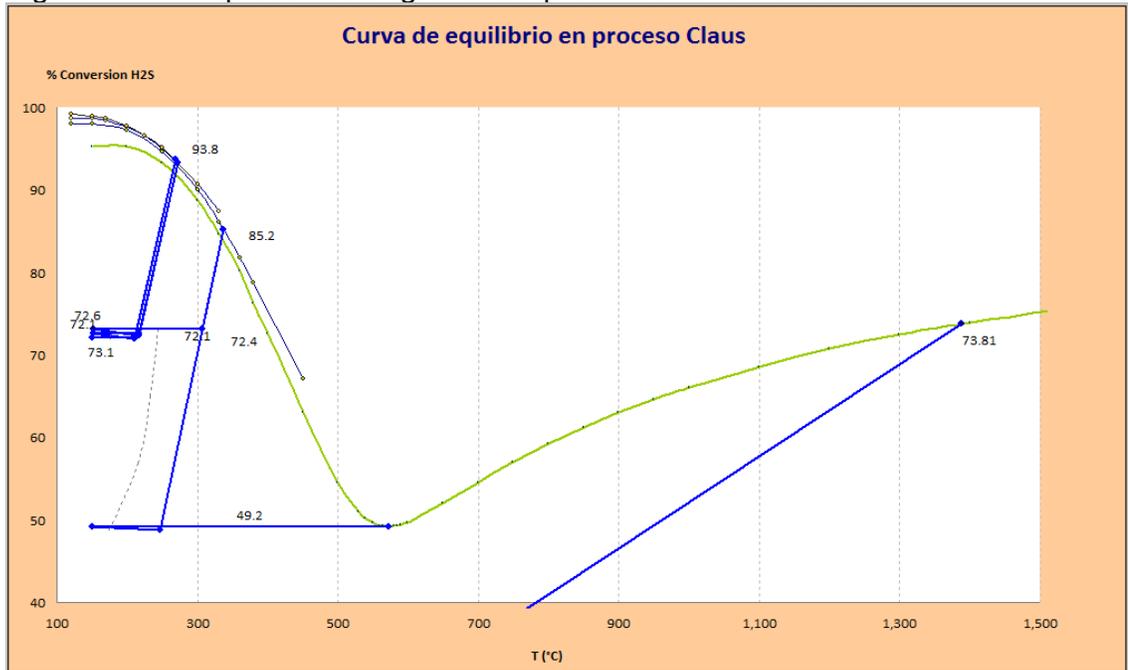


Figura 4.2.13 Diferencial de temperatura en reactores catalíticos.



En la figura 4.2.14 se observa la nula actividad en los reactores 2 y 3, esto se explica por el uso de relaciones aire/ gas ácido excesivas en los recalentadores en línea lo cual conlleva la formación de  $SO_3$  y la sulfatación del catalizador. La sulfatación se ve favorecida por la operación a baja temperatura de la cama catalítica, si bien estos reactores operan muy arriba del punto de rocío, como se observa en la figura 3.8.3 se opera  $68^\circ C$  arriba en el reactor 1 y unos  $38^\circ C$  en los reactores 2 y 3. Sin embargo esto pierde relevancia ante la magnitud de los excesos de aire empleados.

Figura 4.2.14 Representación gráfica del proceso a condiciones actuales.



Otro efecto adverso de la presencia de SO<sub>3</sub> en el gas de proceso es además de la pérdida de actividad, la corrosión generada por la formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en los condensadores, lo cual lleva a la pérdida de integridad mecánica del equipo. La presencia de agua adicional en el proceso tiene un efecto de quench en el gas de proceso y producen la precipitación de azufre en el catalizador.

Otro efecto de la pérdida de integridad en los condensadores y caldereta es la disminución de la conversión, ya que el agua es un producto de reacción y su incremento desplaza el equilibrio a la izquierda según aumenta la presión parcial de agua.

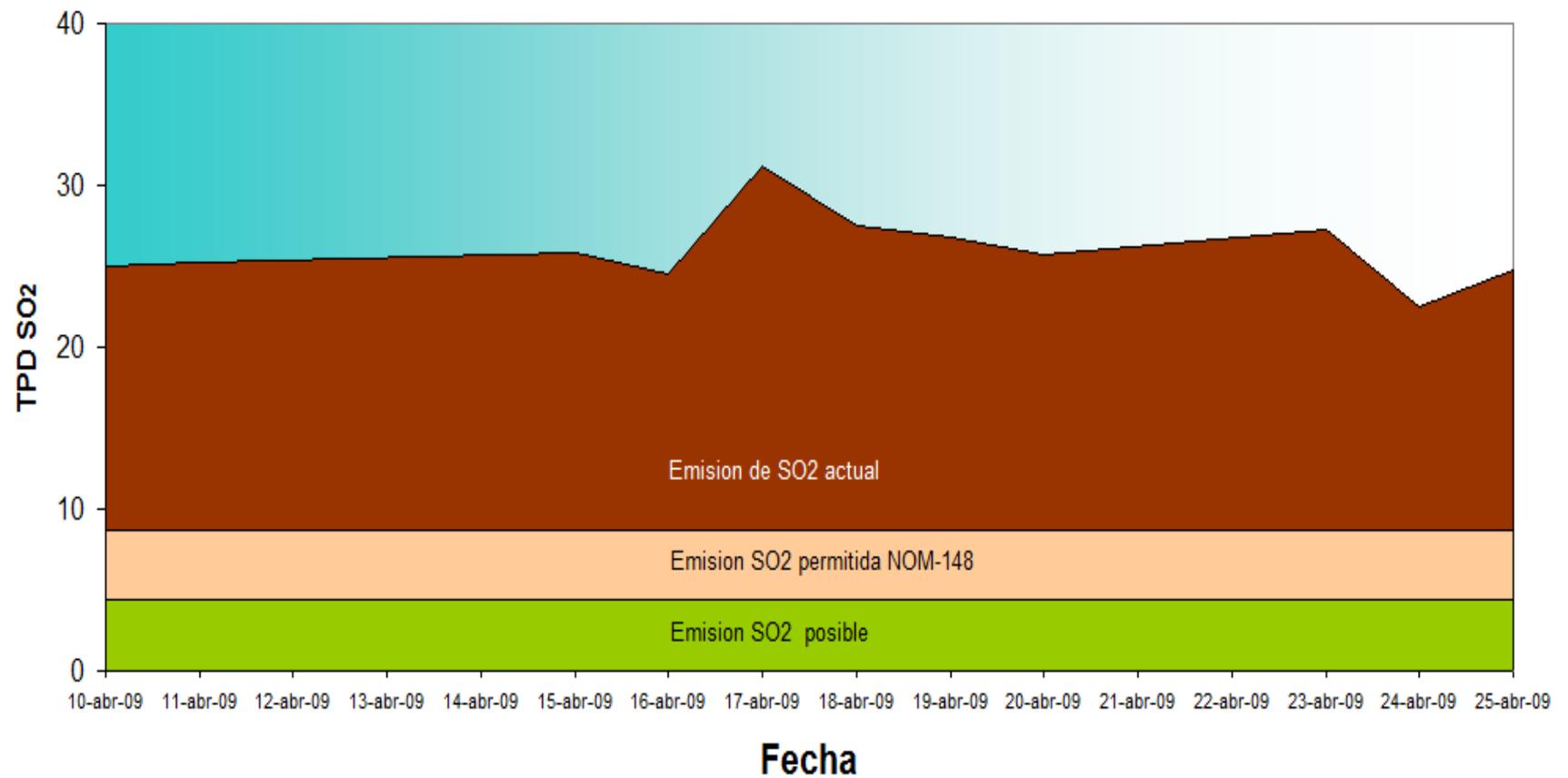
Cuando la alúmina activada se ve sometida a altas presiones parciales de vapor de agua, puede producirse la rehidratación de la alúmina, a condiciones normales de operación, la concentración de agua en la corriente de proceso es baja y este fenómeno de rehidratación ocurre lentamente.

#### 4.2.7. Rendimiento del proceso.

En la siguiente gráfica se muestra el rendimiento del tren 1 de la planta recuperadora de azufre No.2. El cual no cumple con la norma NOM-148-SEMARNAT-2006, se muestran las toneladas (TPD) de SO<sub>2</sub> emitidas a la atmósfera, comparadas con los requerimientos de la norma y la emisión que la planta puede alcanzar.

Figura 4.2.15 Rendimiento del proceso.

### Tren 1 Emision de SO<sub>2</sub> a la atmosfera.



### 4.3. Optimización del proceso actual.

El proceso actual puede mejorarse con algunos cambios operacionales como son en orden de importancia:

- Poner en funcionamiento el analizador de relación  $H_2S/SO_2$ , no existe otra forma de operar razonablemente el proceso Claus si no se cuenta con este instrumento que efectúa los ajustes necesarios ante cambios de concentración de  $H_2S$  e hidrocarburos que no son medidos. Y darle la prioridad como equipo crítico en la planta.
- La relación aire/gas ácido empleada en los cuatro relacionadores de flujo; esto es reactor térmico y recalentadores 1, 2 y 3 debe ser exactamente la misma. Ya que todos queman gas ácido de la misma composición.
- Para efectuar el calentamiento de la corriente de gas de proceso a los reactores incrementar el flujo de gas ácido, manteniendo la relación aire/gas ácido. Nunca variando la relación aire/gas ácido.
- Mantener la carga de gas ácido fija a unos de los trenes y permitir que el otro absorba las variaciones. Se describe en el punto 5.1.1.
- Efectuar los ajustes de aire mediante la válvula by pass del control de flujo de aire al reactor térmico.
- En los reactores catalíticos que presenten nula actividad no tiene ningún sentido incrementar su temperatura de entrada, ya que no habrá reacción y menos aun incremento de la concentración de azufre, por lo cual no existe el riesgo de condensación de azufre. Pero si se incrementa la concentración de  $H_2S$  en la corriente de gas de cola, por lo cual el recalentador deberá operar al mínimo flujo de gas ácido posible que mantenga estable la flama.
- Para los periodos en que el analizador de relación  $H_2S/SO_2$  este fuera de operación implementar el muestreo de gas de cola para determinar la relación  $H_2S/SO_2$  y en base a estos valores reportados de manera oportuna efectuar los ajustes necesarios con ayuda de la **CalculadoraClaus** para conocer la relación aire/gas ácido requerida y la válvula de control de aire adicional al proceso.

---

## **Capítulo 5**

### **Propuestas de mejora.**

## 5 Propuestas de mejora.

### 5.1. Propuestas de mejora.

#### 5.1.1. Carga a proceso.

1. Se recomienda mantener el flujo de gas ácido constante a un tren de proceso y permitir que el otro tren absorba las variaciones de la carga. Como se detalla en el punto 4.2.1 del análisis de las condiciones actuales, la carga a los trenes de proceso es muy variable. Ver figuras 4.2.4 para evitar disturbios en ambos trenes de proceso Con lo cual se podrá:
  - Mantener un tren a condiciones de operación estables que requerirá ajustes únicamente por la variación en la composición del gas ácido y que además el controlador de relación  $H_2S/SO_2$  deberá ajustar automáticamente.
  - Obviamente el tren que soportará las variaciones de carga al proceso deberá tener la cuidadosa atención del personal de operación y efectuar las variaciones necesarias en el tren con carga fija en caso de flujos extremos, esto es muy altos o bajos.
2. Es indispensable la instalación de un analizador en línea en la salida de las unidades endulzadoras de gas para determinar el contenido de hidrocarburos y efectuar las medidas correctivas antes de que el disturbio genere daños en las unidades recuperadoras de azufre. Operando de manera adecuada en la unidad de recuperación de azufre el analizador de relación  $H_2S/SO_2$  en línea, no resulta tan importante conocer las variaciones de concentración de  $H_2S$  en la carga de gas ácido, ya que el controlador de aire/gas ácido efectuará el control en automático de la relación airea/gas ácido, sin embargo si resulta imprescindible conocer las variaciones en la concentración de hidrocarburos, ya que el incremento de estos producirá aumento en la temperatura de flama del reactor térmico, con lo cual se podrá:
  - Prevenir la operación anormal de las unidades endulzadoras de gas, evitando el paso de altas concentraciones de hidrocarburos al gas ácido y pérdida de gas combustible.
  - Protección al reactor térmico, equipo que debe absorber estos cambios de concentración efectuando la combustión de hidrocarburos, el riesgo es el daño de los ferrules de cerámica que protegen el espejo de la caldereta y la falla de la misma, lo cual origina el paro del tren por el paso de vapor al lado proceso.

#### 5.1.2. Caldera de recuperación de calor.

3. Se recomienda solicitar el rediseño de este equipo que en la ingeniería del proceso indica que debe llevar la temperatura del gas de proceso a  $287^{\circ}C$ , sin embargo la carga nominal de gas se enfría hasta  $232^{\circ}C$ , lo cual lleva al equipo a operar en una zona de alta viscosidad del azufre líquido condensado, generando el riesgo de obstrucción de la pierna barométrica.

- La operación de este equipo fuera de la zona de condensación de azufre permitirá la operación más confiable de la unidad de recuperación de azufre.

**5.1.3. Recalentadores.**

4. Se recomienda efectuar el cambio de estos equipos por intercambiadores que utilicen vapor como medio de calefacción, lo cual permitirá:
  - Mantener un tren a condiciones de operación estables que requerirá ajustes únicamente por la variación en la composición del gas ácido y que además el controlador de relación  $H_2S/SO_2$  deberá ajustar automáticamente.
  - Permiten obtener mejores rendimientos en la recuperación de azufre que en el esquema de uso de recalentadores.

**5.1.4. Reactores catalíticos.**

5. Se recomienda disminuir la temperatura de entrada del gas de proceso indicada en el proceso actual a los reactores 2 y 3. Con lo cual se podrá:
  - Incrementar la conversión catalítica en cada uno de los reactores y global del proceso.
  - Se deberá mantener la temperatura de salida del reactor  $10^{\circ}C$  por arriba de la temperatura de rocío.

**5.1.5. Analizador de relación  $H_2S/SO_2$ .**

6. Instalar el analizador de relación  $H_2S/SO_2$  en la salida de gas de cola, el proceso Claus no debe operarse sin este instrumento que permite efectuar los ajustes necesarios para absorber las variaciones en concentración de  $H_2S$ , hidrocarburos y flujo. Las cuales no pueden efectuarse en forma manual y obtener la máxima recuperación de azufre.

## 5.2. Simulación del proceso con las modificaciones propuestas.

La eliminación de los recalentadores de proceso simplifica notoriamente la operación del proceso y del mismo modo la arquitectura del simulador, que adquiere otra configuración y se genera un nuevo simulador de proceso denominado **SulfUNAM2**, en la figura 5.2.1 se muestra el diagrama de flujo de información entre los módulos del simulador con las modificaciones propuestas, lo relevante es que desaparecen los módulos correspondientes a los recalentadores y los balances de materiales se ajustan a estas nuevas condiciones.

La operación de este simulador es similar a la del simulador del proceso actual, solo difiere que no tiene un módulo de carga de datos de proceso y los datos para la simulación se ingresan de manualmente.

Las pantallas de presentación de resultados son similares e igualmente se puede navegar entre los módulos a través de los botones de navegación instalados en cada módulo o a través de las pestañas de la hoja de cálculo correspondiente a cada módulo.

Para evaluar los resultados de la propuesta de cambio se efectúa la simulación de los siguientes casos.

- |               |   |
|---------------|---|
| <b>CASO 1</b> | Simulación del proceso con modificaciones propuestas y condiciones de operación actuales.             |
| <b>CASO 2</b> | Simulación del proceso con modificaciones propuestas y cambio de temperaturas de entrada a reactores. |
| <b>CASO 3</b> | Simulación del proceso bajo el esquema actual y condiciones de operación del licenciador.             |
| <b>CASO 4</b> | Simulación del proceso bajo el esquema actual y cambio en la temperatura de entrada a reactores.      |
| <b>CASO 5</b> | Simulación del proceso a condiciones reales de proceso.   |

Los casos 1,2, 3 y 4 se evalúan a condiciones similares, todos con 0% de exceso de aire, esto es una relación aire/gas ácido de 2.22 y  $H_2S/SO_2$  de 2. La composición del gas ácido es la misma 77% de  $H_2S$ , 2% de agua, 3.6% de hidrocarburos y 15.4% de  $CO_2$ .

El caso 5 corresponde a las condiciones de operación del 10 de abril del 2009 en el tren No.1 y la misma composición de gas ácido.

El cambio principal en el diagrama de flujo consiste en la eliminación de los recalentadores y la inclusión de los calentadores a vapor C-1, C-2 y C-3 como se indica en el diagrama de flujo del anexo 9.6.

### 5.2.1. Resultados.

La tabla 5.2.1 muestra los resultados obtenidos de la simulación de los casos descritos en el punto anterior y de la cual se apunta lo siguiente:

- Los casos 1 y 2 son bajo la propuesta de modificación de la planta, sin embargo en el caso 2 se modifican las temperaturas de entrada a los reactores catalíticos 2 y 3 hasta el punto de mantener una  $\Delta T$  sobre el punto de rocío de la salida del reactor de  $10^\circ C$ .

- Los casos 3 y 4 corresponden al esquema de operación actual de la planta, pero bajo las mismas consideraciones para el caso 4 que en el punto anterior.
- Se observa mejor conversión catalítica en los casos 1 y 2 correspondientes a la propuesta de mejora, hasta 1.2% mayor.
- El aumento del rendimiento catalítico se explica observando la figura 5.2.2 correspondiente al caso 2, en la cual se observa que con la eliminación de los recalentadores de proceso, la línea de operación de los reactores inicia al mismo valor de conversión que la línea de operación de los condensadores ya que no hay ingreso de otro flujo de  $H_2S$  por ser el calentamiento indirecto en los calentadores C-1, C-2 y C-3. En la figura 5.2.3 correspondiente al caso 3 se observa como la línea de operación inicia a un valor inferior de conversión al de la línea de operación de los condensadores con lo cual se incrementa la conversión 0.6%, esto entre los casos 1 y 3.
- La operación de los reactores catalíticos con menor temperatura de entrada también incrementa el rendimiento catalítico en un 0.6% esto comparado los casos 1 y 2.
- La operación de menor temperatura de entrada a los reactores 2 y 3 también tiene efectos económicos, ya que como se observa en la tabla 5.2.2 los consumos energéticos son menores operando a temperaturas bajas que permitan mantener una  $\Delta T$  sobre el punto de rocío de la salida de cada reactor de  $10^\circ C$  mínima. Estas cargas térmicas las evalúa el simulador como parte de sus rutinas de cálculo.
- En la sección de anexos se presentan los balances molares de materiales para los casos 2 y 3 y de masa para el caso 5.
- En la tabla 5.2.3 se presentan los flujos de vapor, sin ningún sobre diseño correspondientes a los casos 1 y 2, con lo cual se observa la importancia económica de operar a la menor temperatura posible. Del mismo modo se observan las especificaciones del vapor sugeridas para el diseño de los equipos de intercambio de calor.
- La temperatura de entrada al reactor 1 no se mueve en ninguno de los casos, esto debido a que en este reactor debe efectuarse la hidrólisis del  $CS_2$  y  $COS$ , ambas reacciones requieren temperatura del orden de  $248^\circ C$  para efectuarse a una velocidad razonable.
- Una observación importante es que si bien en el caso 4 es posible disminuir las temperaturas de entrada a los reactores, no debemos olvidar que por tener un recalentador que ingresa productos de combustión de gas ácido adicional, el contenido de  $CS_2$  y  $COS$  presente no será hidrolizado con esta temperatura, lo cual disminuirá el rendimiento y no es factible operar en esta condición.
- El caso 5 corresponde a la operación real de la planta, con un bajo rendimiento en la recuperación de azufre debido a que los reactores 2 y 3 no tienen actividad catalítica y se presenta como referencia.

Figura 5.2.1 Esquema de simulación del proceso Claus con las modificaciones propuestas. **SulfUNAM2**.

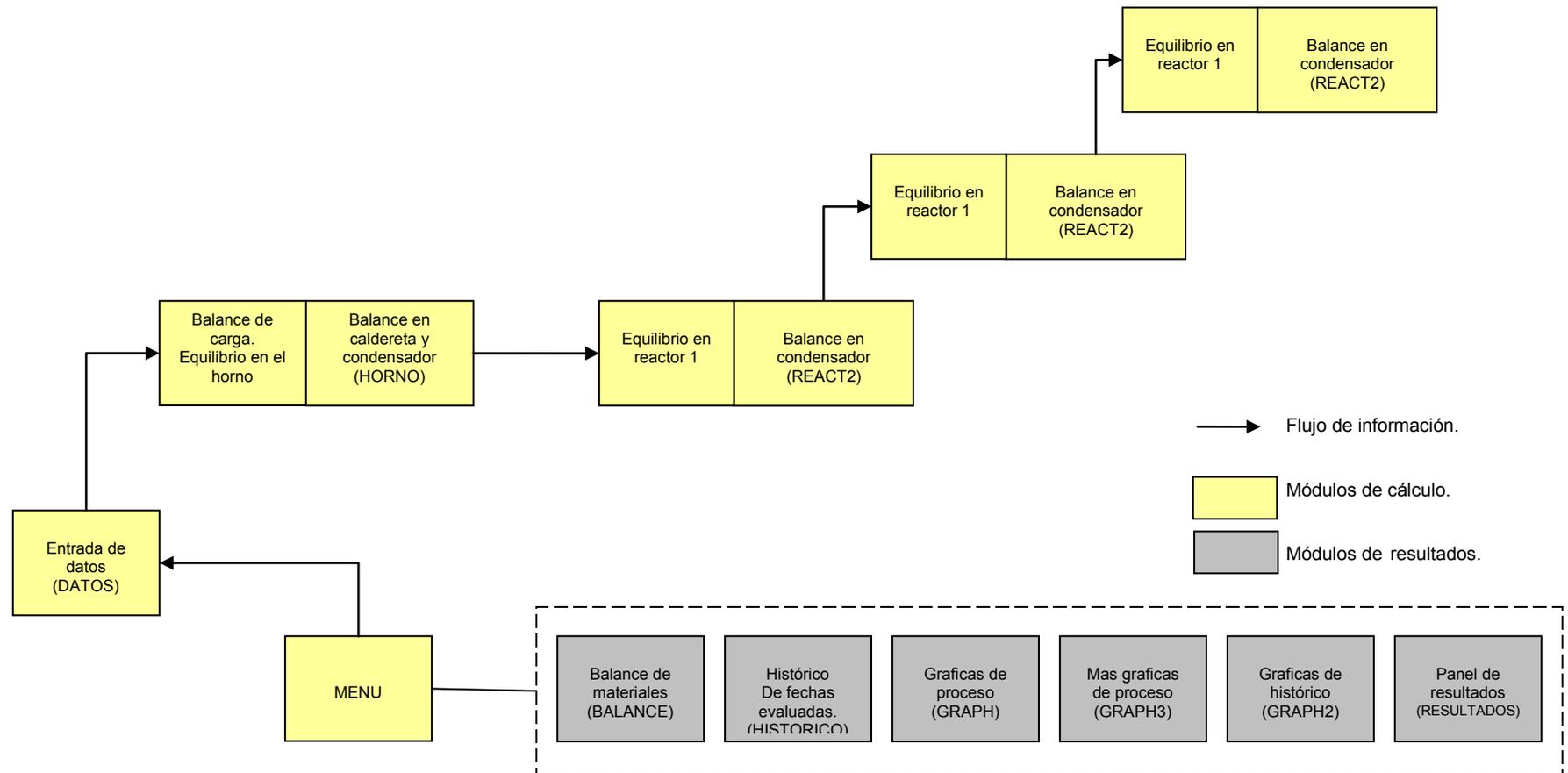


Tabla 5.2.1 Cuadro comparativo simulación de proceso actual contra el propuesto.

		CASO 1 Propuesta de cambio. temperaturas del manual de opn.	CASO 2 Propuesta de cambio. Con ajuste de $\Delta T$	CASO 3 Esquema actual. temperaturas del manual de opn.	CASO 4 Esquema actual. Con ajuste de $\Delta T$	CASO 5 Esquema actual. 10 abril 2009
Temperatura de entrada (°C)	R-1	248	248	248	248	248
	R-2	217	197.5	217	199.5	217
	R-3	206	196	206	202	210
$\Delta T$ sobre temperatura de rocío (°C)	R-1	70.03	70.03	66.71	66.71	62.81
	R-2	28.37	10.42	24.03	10.36	38.62
	R-3	19.22	10.04	12.05	10.06	34.12
Conversión catalítica global		<b>96.02</b>	<b>96.6</b>	<b>95.44</b>	<b>95.85</b>	<b>72</b>

Condiciones de evaluación (casos 1,2,3 y 4):

Exceso de aire: 0 %

Relación aire/gas ácido: 2.22

Actividad remanente en los tres reactores: 80%

Relación H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub>: 2

Gas ácido %vol: 77% H<sub>2</sub>S, 2% agua, 3.6% hidrocarburos, 15.4% CO<sub>2</sub>.

Figura 5.2.2 Representación gráfica de resultados de simulación CASO 2.

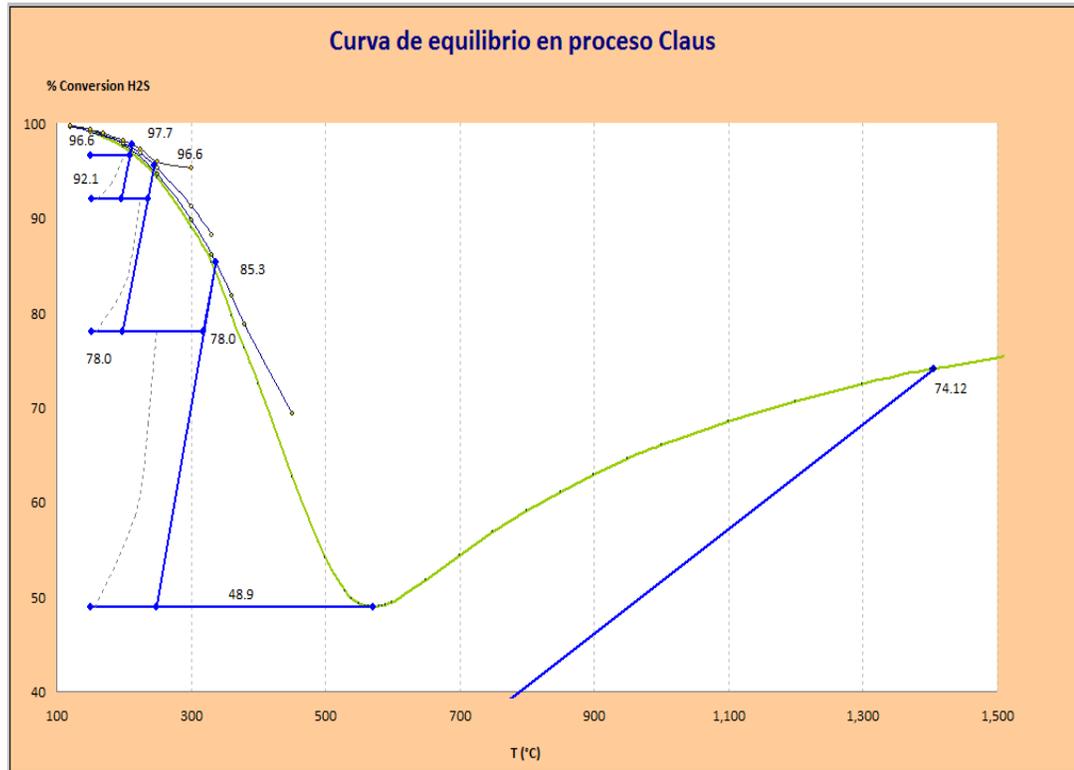


Figura 5.2.3 Representación gráfica de resultados de simulación CASO 3.

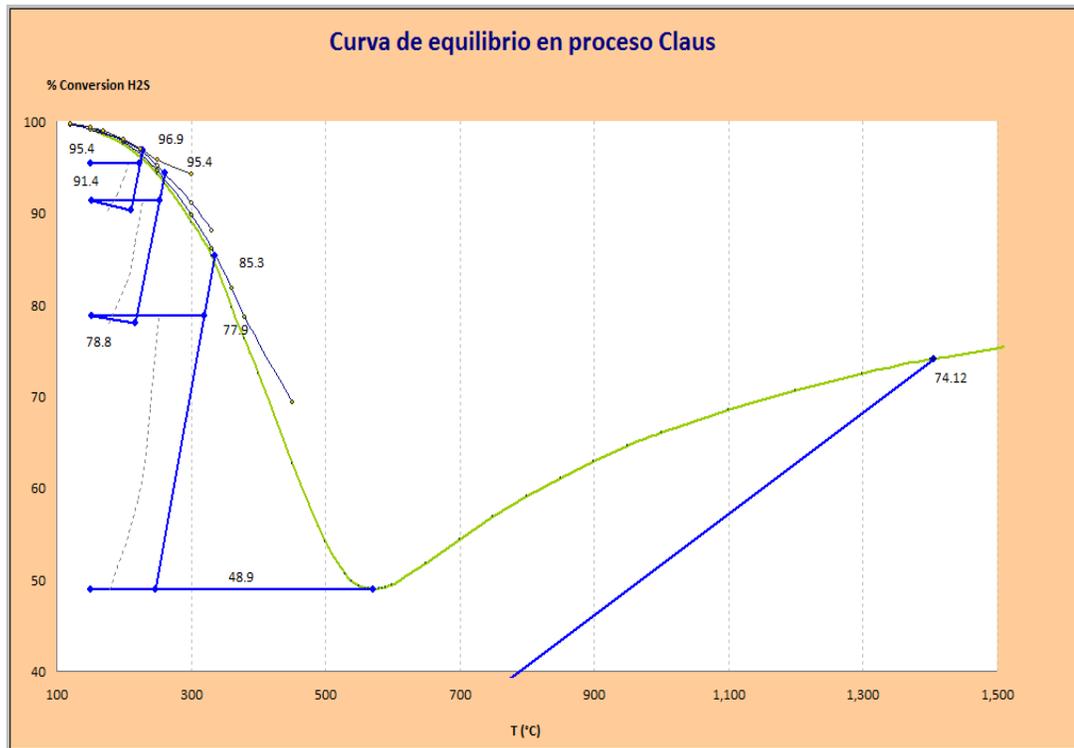


Tabla 5.2.2 Carga térmica para los casos 1 y 2 de simulación con **SulfUNAM2**.

		CASO 1 Propuesta de cambio. temperaturas del manual de opn.	CASO 2 Propuesta de cambio. Con ajuste de $\Delta T$
Temperatura de entrada (°C)	R-1	248	248
	R-2	217	197.5
	R-3	206	196
Carga térmica a calentadores de gas de proceso. Kcal/día	C-1	3,690,000	3,690,000
	C-2	2,340,000	1,640,000
	C-3	1,890,000	1,540,000

Tabla 5.2.3 Consumo de vapor en los calentadores de gas de proceso.

Vapor a emplear		Presión Kg/cm <sup>2</sup>	CASO 1 Flujo TPD	CASO 2 Flujo TPD	Temperatura °C
Vapor a calentadores de gas de proceso	C-1	50	9.4	9.4	262
	C-2	30	5.4	3.8	232
	C-3	30	4.4	3.6	232

---

## Conclusiones

---

## Conclusiones.

Para el conocimiento pleno del funcionamiento de una instalación industrial es indispensable el entendimiento pleno de la cinética, termodinámica y fisicoquímica del proceso. En el presente trabajo se han conjuntado formalmente los conocimientos de la estequiometría, cinética, termodinámica, equilibrio-líquido vapor, modelos de reactores catalíticos heterogéneos, métodos numéricos, descripción de la operación de la planta y sus bases de diseño.

Un resultado de este trabajo ha sido el diseño de un simulador; **SulfUNAM1.**, que no tiene base en ningún simulador comercial, basado en el equilibrio termodinámico de la reacción de Claus, y que tiene como objetivo ser una herramienta para el diagnóstico, de plantas de azufre y la evaluación de cambios operativos que maximicen el rendimiento en la recuperación de azufre. Este simulador es fácilmente configurable al diseño de unidades de recuperación de azufre del Sistema Nacional de Refinerías, que utilicen el proceso Claus modificado.

El simulador **SulfUNAM1.** se desarrolló en base al contenido del curso; “Análisis de los Procesos de Refinación” impartido como parte del programa de estudios de la Maestría en Procesos de Refinación, como parte del convenio entre la Universidad Nacional Autónoma de México y PEMEX Refinación.

Con ayuda de este simulador de proceso se efectuó el diagnóstico de la operación de la planta de recuperación de azufre No.2 de la refinería; “Ing. Antonio Dovalí Jaime” y se detectaron que esta planta ha operado en sus dos trenes por un largo periodo de acuerdo a la información recabada, de abril del a junio del 2009 con rendimientos de recuperación de azufre del orden de 70% menor al 90% estipulado en la NOM-148-SEMARNAT-2006.

Las principales causa de este incumplimiento normativo son:

- Falta del analizador de relación  $H_2S/SO_2$  en el gas de cola para controlar el proceso.
- Falla en equipos de proceso, específicamente; tubos rotos en los condensadores de azufre 3 y 4. La causa; corrosión por  $H_2SO_4$  originada por el uso de altas relaciones aire/gas ácido.
- Condiciones de operación muy diferentes a las requeridas por el proceso que originan daño al catalizador, que promueven la sulfatación del catalizador y la pérdida de actividad, la causa; el ingreso de aire excesivo en los recalentadores en línea.
- Se descarta el daño al catalizador por condensación capilar en los poros del mismo, ya que se opera a temperaturas muy superiores al punto de rocío de la mezcla.
- La tecnología empleada en el proceso es deficiente por el uso de recalentadores de gas de proceso en línea, estos equipos aumentan la inestabilidad en el control de la relación  $H_2S/SO_2$  del proceso. También, por la adición posterior de un flujo de gas ácido en la corriente principal de proceso se reduce el rendimiento catalítico global, como se mostró en la figura 5.2.2.

---

Derivado de estas observaciones se diseñó una versión de simulador de proceso, **SulfUNAM2**, que incluye las modificaciones propuesta al proceso:

- Instalación del analizador de relación  $H_2S/SO_2$ , indispensable para el control del proceso.
- Sustitución de los recalentadores por equipos de intercambio de calor con vapor como medio calefactor.
- Instalación de analizadores de contenido de  $H_2S$  e hidrocarburos en la salida de gas ácido de las plantas endulzadoras de gas.

Lo anterior permitirá la operación estable con recuperaciones mínimas de azufre de 95% y la prolongar la vida útil del catalizador hasta por diez años de acuerdo al estándar de operación de unidades de recuperación de azufre.

---

## **Anexos**

**BRM 942-TG**  
**SULPHUR PLANT TAIL GAS ANALYZER**



- **FIELD PROVEN RELIABILITY**
- **LOW MAINTENANCE**

**MODEL  
BRM 942-TG**

[WWW.GALVANIC.COM](http://WWW.GALVANIC.COM)

**GALVANIC  
APPLIED  
SCIENCES INC.**

### The Galvanic Applied Sciences Leadership continues

The Brimstone Sulphur UV Spectrophotometer product line is specially designed to measure sulphur species gas for sulphur recovery and other related process. Using a state-of-the-art holographic grating spectrometer coupled with a 2048 pixel UV enhanced CCD array, Galvanic's Brimstone online analyzers provide accurate, real-time analysis of the desired sulphur species.

### Experienced

Over 25 years of experience.

### Established

Galvanic is a reliable and trusted name.

### Customer Service

Our experienced field support team is always there to meet your requirements.

## THE BRM 942-TG SYSTEM

Galvanic's Model BRM 942-TG Analyzer System delivers the solution to industry's need for fast, accurate, reliable and economical modified-Claus Sulphur Process Control. Unique, state-of-the-art technology coupled with over 25 years of experience in sulphur plant process testing, process troubleshooting and process control instrumentation are forged together in the design of this superior product.

Capitalizing on the advances in microprocessor, radiation lamp, detector and fibre optics technologies, Galvanic engineers and produces the BRM 942-TG, the industry's leading tail gas analyzer system. This system enhances the proven ultraviolet absorption technology and eliminates the need for heat-traced lines. The sample lines have been replaced by a jacketed, steam heated sample nozzle. This enables the analyzer system to be "close coupled" to the tail gas duct. The sulphur vapour reduction condenser and the sample cell are at the sample point with the ultraviolet radiation being transmitted to and from the sample cell via optical fibres. Eliminating the heat traced lines and using computer control has greatly reduced the maintenance required and the time required to perform the routine preventive maintenance.

The analyzer system consists of two major functional blocks, sample handling and analytical, each housed in its own enclosure and interconnected by fibre optic cables, electrical and pneumatic conduits. The enclosures are mounted on a common tubular steel frame in a side-by-side configuration.

## ANALYTICAL METHODOLOGY

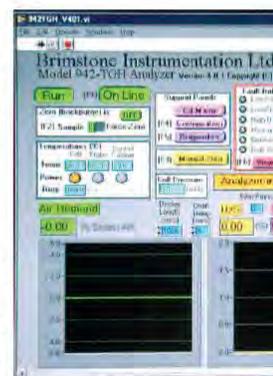
The analytical method employed in the BRM 942-TG is ultraviolet absorption spectroscopy. The analytical portion of the system consists of a deuterium source lamp, a measurement (sample) cell, and a spectrophotometer with a 2048 pixel CCD array as the ultraviolet light detector. The sample cell is a specific optical path length through which a sample of the tail gas flows. Light from the source is transmitted to the sample cell via a fibre optic cable. After passing through the gas space in the sample cell, the residual light is transmitted to the spectrophotometer by a second fibre optic cable. The CCD array converts the light into electrical signals, that represents the intensity of the spectral distribution within the band of interest. The computer calculates the concentrations of the principal reactants (H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>) and the combustion air control signal - air demand.

## OUTPUT SIGNALS

The air demand signal and the H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> concentrations are output as 4 to 20 mA analog signals. Each of the analog signals is isolated. Remote indication of an alarm condition is provided by, dry (potential free) form C (normally open, common, normally closed) relay contacts.

## SYSTEM COMPUTER

The system computer controls the operation of the analyzer, performs the data processing, calculation and provides the graphical user interface for the analyzer system. The computer is mounted to the door of the analyzer enclosure. All pertinent analyzer information and user controlled functions are presented on this display. This allows the user to monitor the analyzer functions without opening the cabinet.



BRM 942-TG graphical interface

### SAMPLE HANDLING ENCLOSURE

Contained within the sample handling enclosure is a heated oven and all of the necessary plumbing and fittings associated with drawing a sample and calibration (zeroing) of the analyzer. The sample probe assembly interface, the sample and sample vent shut off valves, the sample cell and the air driven eductor for drawing a sample are located in the oven. The oven temperature is controlled at 150°C to maintain the temperature of components above the sulphur dew point. The oven is equipped with both steam and electric heaters. The steam heater provides "bulk" heating of the oven and the electric heaters are used to control to the set point temperature. Materials in direct contact with the sample or calibration (zero) gases are type 316 stainless steel or anodized aluminum.

### ANALYZER ENCLOSURE

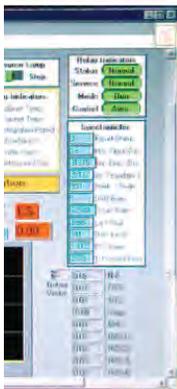
The analyzer enclosure contains the system computer, data acquisition and control system, source lamp and source lamp power supply, spectrophotometer, temperature sensor interface modules, the power control module for the electric oven heaters and, the input power and output signal termination points. This enclosure is provided with a protective purge system and a vortex cooler, which are connected to the plant instrument air system.

### SAMPLE PROBE

The design of the sample probe is such that sample is drawn from near the mid point of the process duct and returned to the wall of the process duct. The sample is returned to the process through the annular space between the sample probe and the sample nozzle.

An air-cooled sulphur condenser for the reduction of entrained liquids and sulphur vapour is integrated into the sample probe. Sulphur collected on the cooling tube of the sulphur condenser is hydrostatically returned to the process duct. The sample probe is inserted into the tail gas duct through the jacketed sample nozzle from inside the sample-handling oven. Installation of the sample probe takes place after the analyzer has been installed.

### ANALYZER SYSTEM LOCATION AND MOUNTING



The preferred location for the analyzer is directly over top of the tail gas duct. As an alternative, the analyzer may be located beside a vertical run of the tail gas duct in which case the jacketed sample nozzle must be mounted to the tail gas duct at an angle of 20° with respect to the vertical. A support structure to which the framework supplied with the analyzer system is mounted must be provided by the user. The analyzer system cannot be mounted using only the sample nozzle.

### Features:

- Direct connection to process line
- Fibre optic light path
- No optical filters and no moving parts
- Intuitive graphical user interface
- No analyzer house required (most weather conditions)
- Flexible installation for any process pipe configuration
- Suitable for hazardous area installation
- Field proven reliability and low maintenance cost



# MODEL BRM 942-TG

**Note: GALVANIC STATES THE ANALYZER PERFORMANCE SPECIFICATIONS AS THEY WILL APPLY IN THE "REAL" SULPHUR PLANT PROCESS STREAM APPLICATION, NOT AS PERFORMANCE WHEN MEASURING ONLY SINGLE SPECIES IN NITROGEN BALANCE SPAN GASES.**

## PERFORMANCE SPECIFICATIONS:

Auto (zero) Calibration:	User Selectable Frequency
Zero Drift:	<0.25% of Full Scale Per Day (based on Auto Zero once per hour)
Accuracy:	± 1.0 % of Full Scale with pressure compensation (with all species present)
Sensitivity:	± 1.0 % of Full Scale
Linearity:	± 1.0% of Full Scale
Repeatability:	Better than 0.5% of Full Scale (with all species present)
Response Time:	Analyzer - near instantaneous Total system – typically less than 10 seconds

## PHYSICAL SPECIFICATIONS:

Size:	Overall outer dimension (including mounting frame) 41 1/4"H x 57"W x 16"D
Analyzer Cabinets:	Two cabinets each 30"H x 24"W x 12"D
Weight:	Total system on frame – approximately 275 pounds (varies with options)

## SERVICES REQUIRED:

Electrical:	110/220V - 1Ø - 50/60 Hz - 1200W
Instrument Air:	17 SCFM at 80 psi (maximum case with vortec cooler)
Steam:	Two supplies required Nozzle – 50 psi Oven Heater >150 psi

## AREA CLASSIFICATION:

942TGX	Class I Division 2 Groups C & D T3
942CE	Cenelec Zone 1 *
	* Contact Pier Enterprises at PIER-Enterprises@TOnline.de

SPECIFICATIONS SUBJECT TO CHANGE

*PLEASE NOTE: This document and any drawings accompanying it are provided for information only. They are not to be used for construction and are subject to change without notice.*

ISO 9001: 2000



0020422:800260

[WWW.GALVANIC.COM](http://WWW.GALVANIC.COM)



Galvanic Applied Sciences Inc.  
7000 Fisher Road S.E.  
Calgary, Alberta T2H 0W3  
Telephone: 403-252-8470  
Fax: 403-255-6287

Galvanic Applied Sciences USA Inc.  
41 Wellman Street,  
Lowell, MA. 01851  
Telephone: 978-848-2701  
Fax: 978-848-2713  
Toll Free: 800-370-2345

Houston, Texas, USA  
13211K Windfern Road,  
Houston, TX. 77064  
Telephone: 281-477-9002  
Fax: 281-477-9004

Toll Free 1-866-252-8470  
(US & Canada only)

[WWW.GALVANIC.COM](http://WWW.GALVANIC.COM) • E-MAIL: [INFO@GALVANIC.COM](mailto:INFO@GALVANIC.COM)

## H2S-220

HIGH & LOW CONCENTRATIONS OF HYDROGEN SULFIDE

## H<sub>2</sub>S ANALYZER

### FEATURES

- Instantaneous reading of H<sub>2</sub>S
- No consumable reagents
- Diode array detection
- Unattended operation--very low maintenance
- No analyzer house
- Fiber optics probe--remote sensing
- Measures and correct for COS and mercaptans
- Wide wavelength range for a variety of concentration ranges
- No need to concentrate or dilute
- Direct measurement
- Output signals: 4-20mA, RS232 and Modbus (TCP/IP, Ethernet, serial)



The **H2S-220** is a diode array UV fiber optics process spectrometer. It is designed to address on-line applications that require reliable, accurate, rugged and maintenance-free monitoring of H<sub>2</sub>S concentration. Either a fiber optics insitu probe or flow cell can be used.

### NO MOVING PARTS

In contrast to a filter-based instrument, which measures at a few discrete wavelengths, the H2S-220 processes absorbance signals obtained from a complete high resolution spectrum. The H2S-220 is a solid state analyzer adhering to the principle of no-moving parts in process applications.

### HIGH & LOW H<sub>2</sub>S CONCENTRATIONS IN ONE ANALYZER

Using the user-defined wavelength settings, the need to replace any components when moving from one concentration range to another is eliminated. The wavelength range to monitor can be set to shift automatically upon change in concentration range, either by receiving a signal from the DCS or in an auto detection mode. Figure 1 shows the absorbance spectra of H<sub>2</sub>S at different concentration levels

### ENCLOSURES

The H2S-220 is offered in two different enclosures: A general purpose A 316 Stainless Steel enclosure and a Class I Division I Groups B, C & D NEMA 4X / 7 Cenelec approved enclosure.

### PROBE

A bifurcated fiber optics cable is used to conduct light to and from the probe or flow cell. The insitu probe is inserted into a sintered metal filter to protect it.

### FLOW CELL

The flow cell path length depends on the H<sub>2</sub>S concentration range and ranges from 2 mm to 1 meter.

### SAMPLING SYSTEM

While a variety of flow cells optical paths and materials of construction are offered two basic standard sampling system designs are offered: an extractive aspirated system with a manual or automatic zero for gases and liquids and a closed coupled extractive stack sampler with flow indication and automatic zero capability.

### THE ANALYSIS

An industrial PC is used for data processing and user interface. The H2S-220's user-friendly interface allows for modification of operational parameters including sampling system's relays (no need for a PLC). All the parameters can be modified through a touch screen interface.

### APPLICATIONS

- H<sub>2</sub>S in natural gas
- SRU Acid Feed gas analyzer
- Feed forwards control
- Acid gas
- Well head gas
- Sour gas pipelines
- Amine based tail gas
- High concentration H2S in feed gas streams
- H<sub>2</sub>S in amine analyzers in rich amine and in lean amine

 **Applied Analytics, Inc.**

**TLG-837**

**SPECIFICATION**

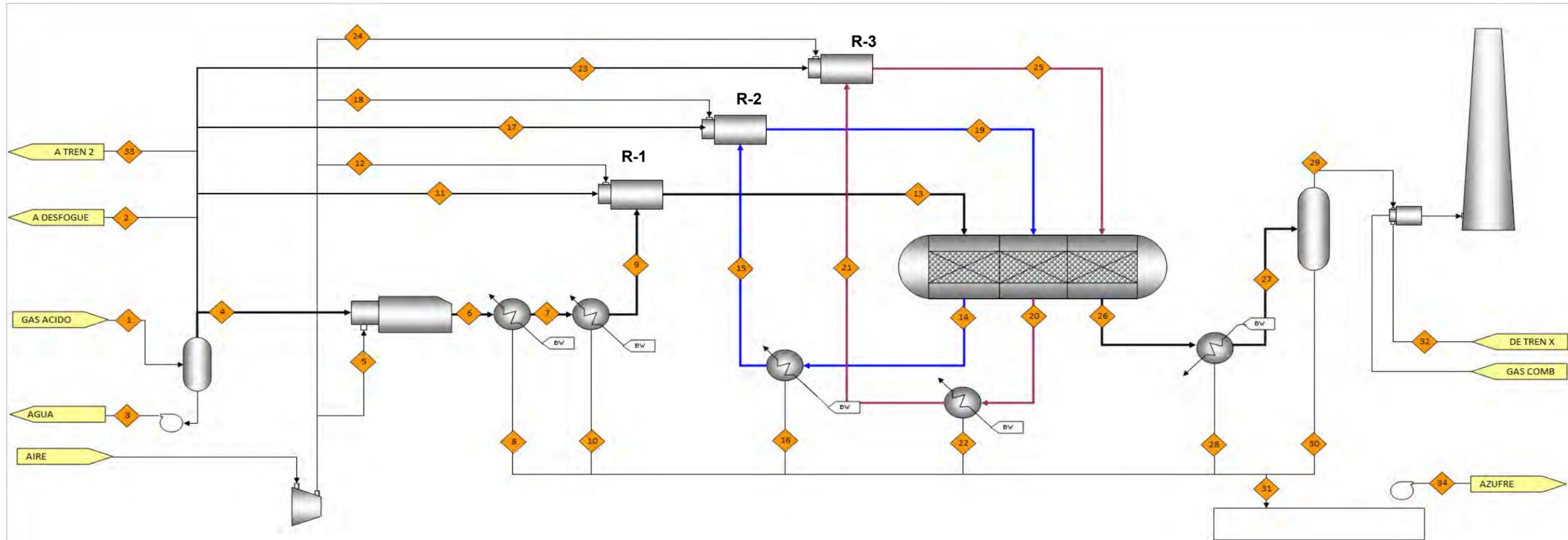
Measurement method	Diode array 190-1100 nm	
Components	H <sub>2</sub> S	0-2%
	SO <sub>2</sub>	0-2%
	COS	0-2,000ppm
	CS <sub>2</sub>	0-2,000ppm
Accuracy	±1% of measurement on all components, (±5% below 500 ppm for COS and CS <sub>2</sub> )	±0.2% on air demand
	Repeatability	±0.4% of measurement for H <sub>2</sub> S and SO <sub>2</sub>
Zero drift	Air demand: +/- 0.1 after 1-hour warm up, measured over 24 hours, every 5 seconds, constant ambient temp.	
Response time	90% of final value in 10 sec.	
Calibration	Factory calibrated, verification and validation with standard gas samples and neutral density filters.	
Outputs	4-20mA and RS232 for air demand, H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , COS, CS <sub>2</sub> and sulfur vapor.	
Power consumption	300 watt	
Electrical requirements	80 to 240 VAC 47 to 63 Hz	
Area Classification	Class1, Groups C & D, Div. II / Zone 1 II B T3	
Ambient temperature	-20 to 50° C (0-120°F)	
Instrument Air	min 4.5 bar (-40 C dew point)	
Steam pressure	min 4.5 bar	
Physical dimensions (not including probe)		
Size	30" H x 24" W x 11" D (762mm H x 610mm W x 280mm D)	
Weight	164 lbs (74 Kg)	



29 Domino Drive  
 Concord, MA 01742  
 Tel: 978-287-4222  
 Fax: 978-287-5222  
 e-mail: sales@a-a-inc.com  
 web: www.a-a-inc.com

TLG-837 PH837-061402  
 © Copyright Applied Analytics Inc., 2004  
 The information in this publication is subject to change without notice

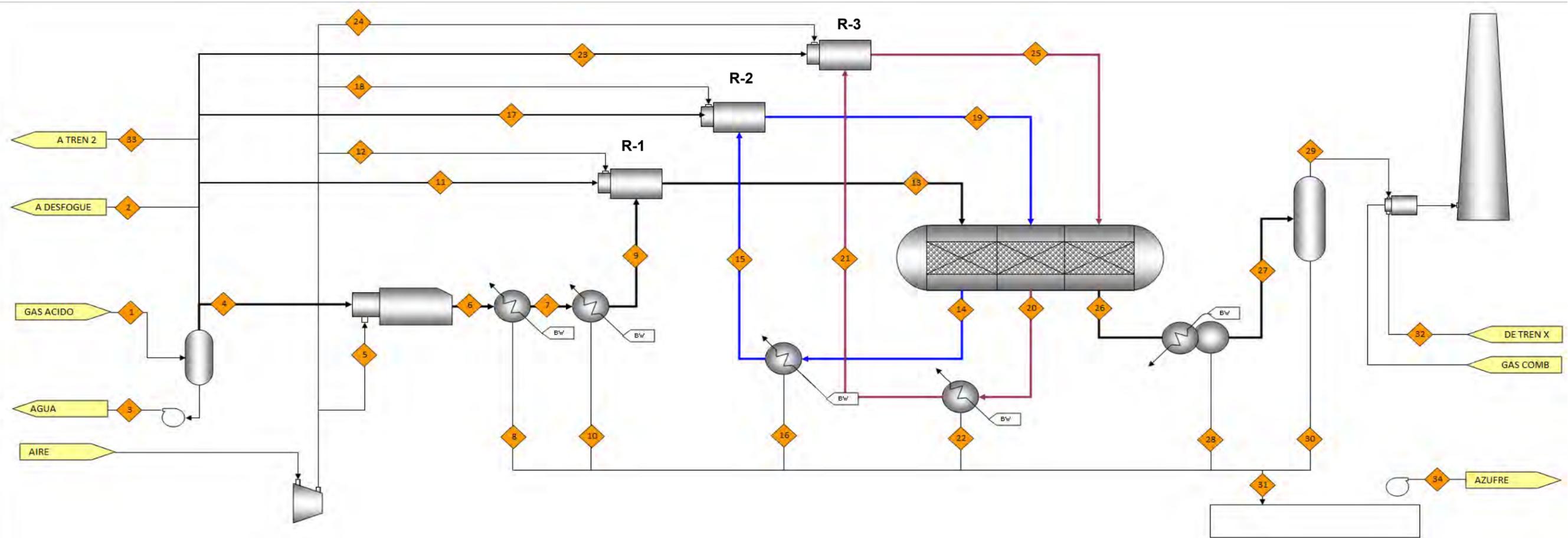
Anexo C Balance molar CASO5 Situación actual a condiciones del 10 de abril 2009 en Tren1.



Balance másico Kg/día.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
H2S				42,450		9,771	14,967		14,967		1,528		15,278	8,133	8,133		1,253		8,500	8,425	8,425		1,112		8,752	8,738	8,738		8,738						
H2O				1,103		38,854	33,658		33,658		40		35,097	42,242	42,242		33		43,311	43,386	43,386		29		44,333	44,346	44,346		44,346						
CO2				8,490		10,475	10,475		10,475		306		10,852	10,852	10,852		251		11,161	11,161	11,161		222		11,435	11,435	11,435		11,435						
N2					93,497	93,497	93,497		93,497			5,420	98,916	98,916	98,916			3,309	102,225	102,225	102,225			2,923	105,148	105,148	105,148		105,148						
O2					24,854							1,441						880						777											
CH4				1,985							71						59																		
C2H6																																			
C3H8																																			
H2				1,103							40						33						29												
S2						14,317	0						0					0		0	0				0										
S3						17.6	0.0		0.0				0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0				0.0	0.0	0.0									
S4						0.1	0.1		0.0				0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0				0.0	0.0	0.0									
S5						0.0	4.2		0.1				1.4	0.2	0.2			1.4	0.2	0.2				1.3	0.2	0.2									
S6							107.9		3.7				25.1	4.5	4.5			29.2	4.8	4.8				28.7	3.8	3.8									
S7							175.5		6.1				19.1	7.3	7.3			18.6	7.8	7.8				17.1	6.3	6.3									
S8							1,092.5		38.0				78.1	45.3	45.3			89.1	48.4	48.4				86.5	39.0	39.0									
SO2						3,993	6,591		6,591				7,261	3,688	3,688				3,991	3,954	3,954				4,220	4,213	4,213		4,213						
COS																																			
CS2																																			
Sólido								10,255		10,268						11,193						666							632					31,061	
TOTALES	0	0	0	55,130	118,350	170,924	160,568	10,255	159,236	10,268	1,984	6,860	167,528	163,889	163,889	11,193	1,628	4,188	169,327	169,212	169,212	666	1,444	3,700	174,022	173,930	173,930	632	173,930	0	31,061	0	0	0	
T (°C)					0.0	232.2	150.1					0.0	247.7	307.3	152.3				216.9	217.5	152.7				210.0	210.1	150.0								
P (Kg/cm2)				0.26	0.22								0.20						0.18						0.15										

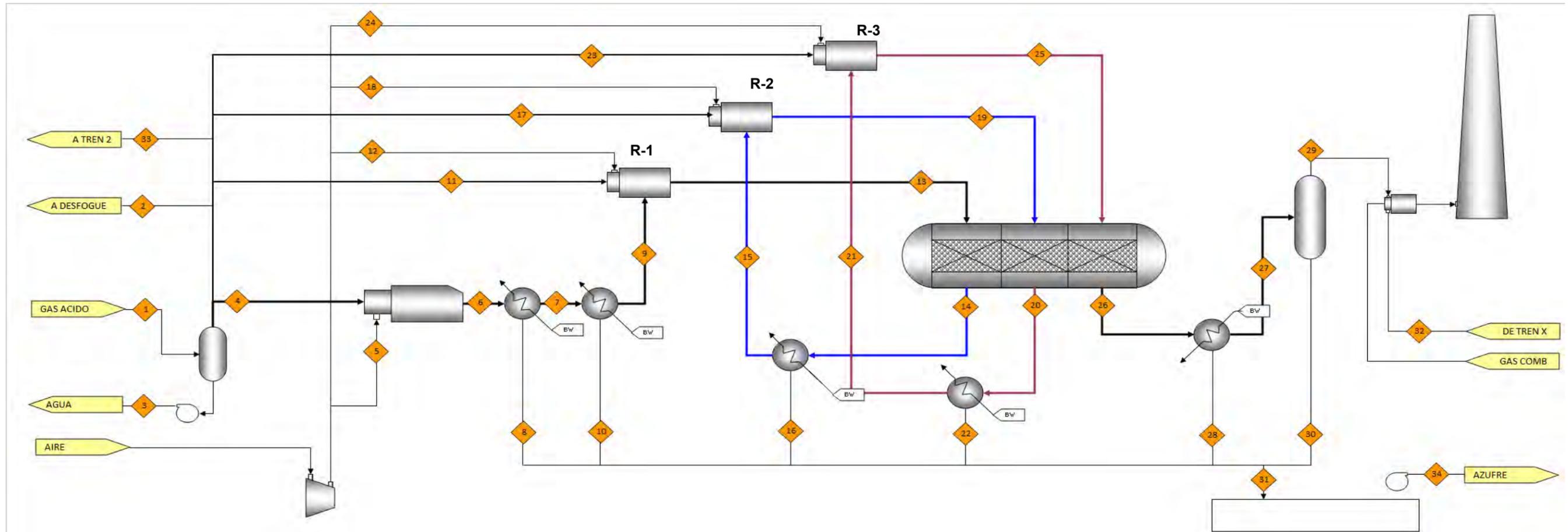
Anexo D Balance molar CASO3 Situación ideal operando con relación H2S/SO2 = 2 y 80% de actividad remanente en cada reactor.



Balance molar Kmol/día.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
H2S				1,103		238	375		375		68		399	171	171		45		187	74	74		39		88	38	38		38					
H2O				29		1,025	888		888		1.8		943	1,170	1,170		1.2		1,206	1,318	1,318		1.0		1,350	1,400	1,400		1,400					
CO2				221		272	272		272		13.6		289	289	289		9.1		300	300	300		7.9		310	310	310		310					
N2					2,516	2,516	2,516		2,516			155	2,671	2,671	2,671			103	2,775	2,775	2,775			90	2,864	2,864	2,864		2,864					
O2					669							41						27						24										
CH4				52							3.2						2.1						1.8											
C2H6																																		
C3H8																																		
H2				29							1.8						1.2						1.0											
S2						371.95	0.00						0.00						0.00						0.01									
S3						0.44	0.00						0.00						0.00						0.00									
S4						0.00	0.00						0.00						0.00						0.00									
S5							0.11	0.00					0.05	0.00	0.00				0.04	0.00	0.00				0.04	0.00	0.00		0.00					
S6							2.87	0.10					1.02	0.11	0.11				0.93	0.11	0.11				0.88	0.08	0.08		0.08					
S7							4.67	0.16					0.86	0.17	0.17				0.59	0.18	0.18				0.52	0.13	0.13		0.13					
S8							29.09	1.01					3.84	1.08	1.08				2.84	1.14	1.14				2.65	0.80	0.80		0.80					
SO2						119	188		188				199	86	86				93	37	37				44	19	19		19					
COS																																		
CS2																																		
S1 liquido								256		273						373						190						97			1,190			
TOTALES	0.0	0.0	0.0	1,432.2	3,184.8	4,542.9	4,275.8	256.4	4,240.3	273.5	83.3	196.3	4,506.1	4,388.1	4,388.1	373.5	58.9	130.9	4,565.4	4,506.3	4,506.3	189.9	51.0	113.4	4,659.9	4,632.0	4,632.0	97.1	4,632.0	0.0	1,190.3	0.0	0.0	0.0
T (°C)							232.2	150.0					248.0	318.2	150.0				216.0	252.6	150.0				206.0	222.5	145.0							
P (Kg/cm2)					0.26	0.22								0.20						0.18						0.15								

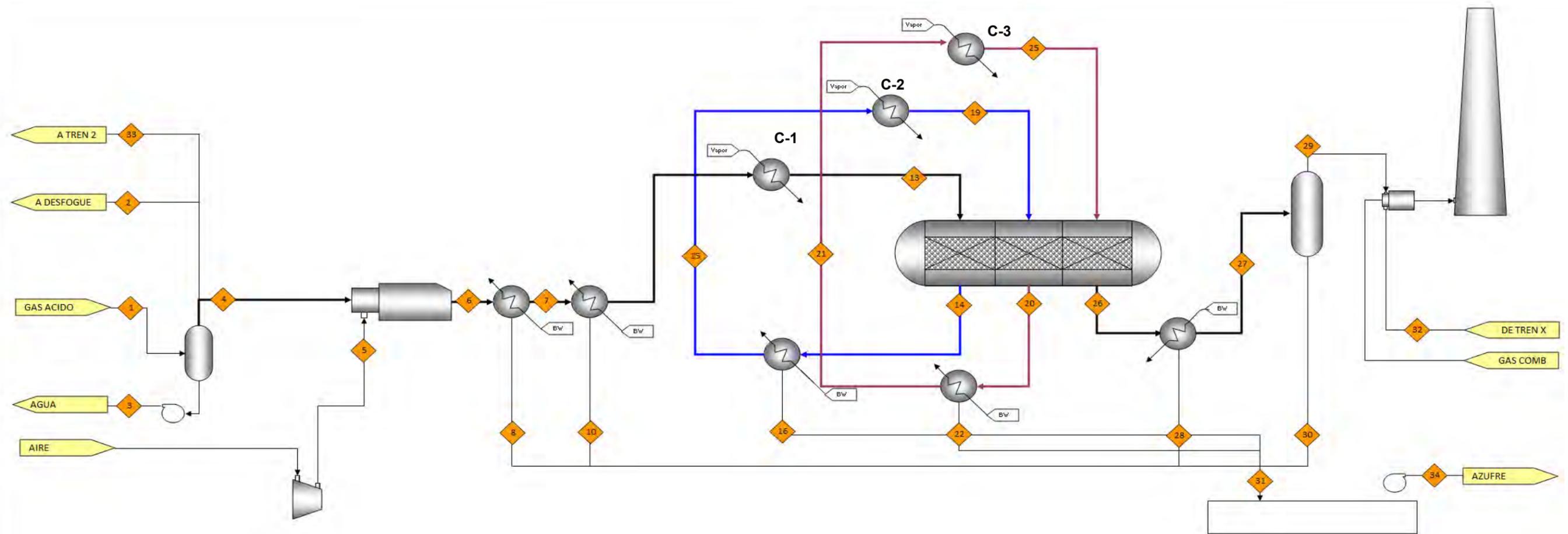
Anexo E Balance de masa CASO3 Situación ideal. Operando con relación  $H_2S/SO_2 = 2$  y 80% de actividad remanente en cada reactor.



Balance másico Kg/día.

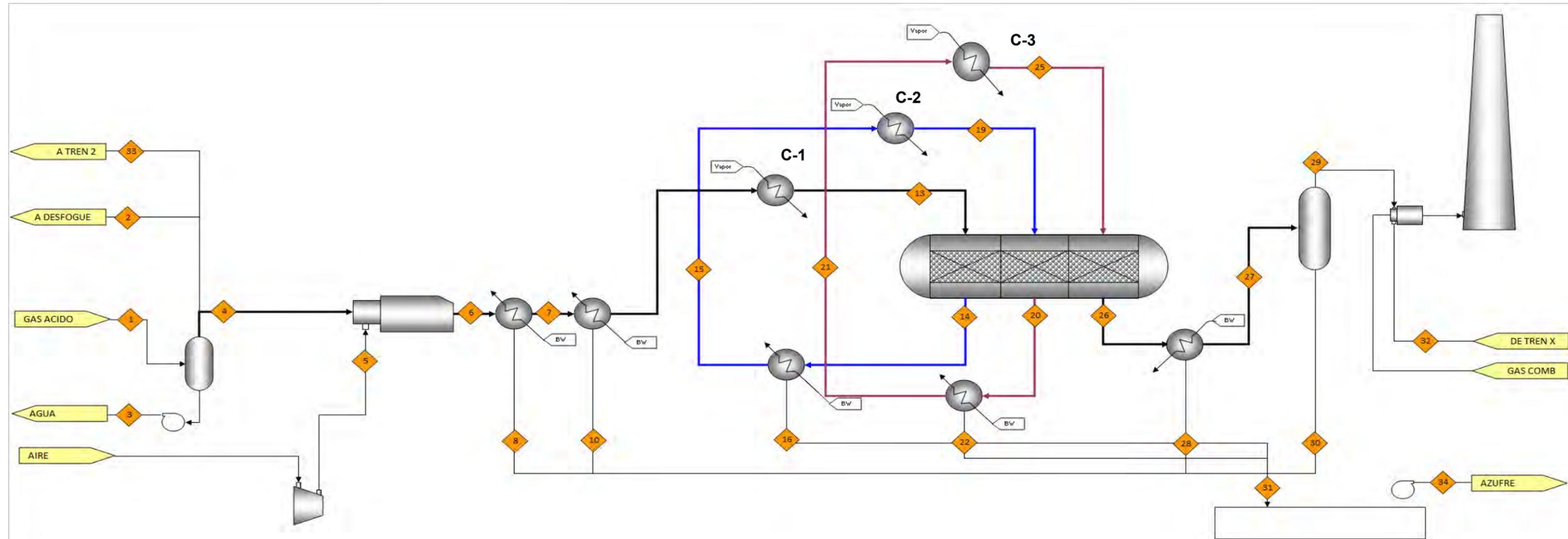
Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
H2S				37,584		8,124	12,794		12,794		2,317		13,582	5,836	5,836		1,545		6,362	2,539	2,539		1,339		2,995	1,300	1,300		1,300					
H2O				976		34,926	30,257		30,257		60		32,122	39,868	39,868		40		41,111	44,934	44,934		35		46,012	47,706	47,706		47,706					
CO2				7,517		9,274	9,274		9,274		463		9,846	9,846	9,846		309		10,227	10,227	10,227		268		10,557	10,557	10,557		10,557					
N2					85,750	85,750	85,750		85,750				5,286	91,036	91,036	91,036			3,524	94,560	94,560	94,560			3,054	97,614	97,614	97,614		97,614				
O2					22,794							1,405						937						812										
CH4				1,757							108						72						63											
C2H6																																		
C3H8																																		
H2				976							60					40							35											
S2						12,676	0						0						0						0									
S3						14.9	0.0		0.0				0.0	0.0	0.0				0.0	0.0	0.0				0.0	0.0	0.0		0.0					
S4						0.1	0.1		0.0				0.0	0.0	0.0				0.0	0.0	0.0				0.0	0.0	0.0		0.0					
S5						0.0	3.8		0.1				1.7	0.1	0.1				1.5	0.2	0.2				1.3	0.1	0.1		0.1					
S6							97.9		3.4				34.8	3.6	3.6				31.8	3.8	3.8				29.9	2.7	2.7		2.7					
S7							159.3		5.5				29.2	5.9	5.9				20.2	6.3	6.3				17.8	4.4	4.4		4.4					
S8							991.5		34.4				130.8	36.9	36.9				96.9	38.9	38.9				90.3	27.4	27.4		27.4					
SO2						4,062	6,397		6,397				6,791	2,918	2,918				3,181	1,269	1,269				1,497	650	650		650					
COS																																		
CS2																																		
Líquido								8,739		9,320						12,728						6,471						3,308						
TOTALES	0	0	0	48,810	108,544	154,827	145,724	8,739	144,514	9,320	3,009	6,691	153,573	149,550	149,550	12,728	2,006	4,461	155,591	153,578	153,578	6,471	1,738	3,866	158,814	157,862	157,862	3,308	157,862	0	38,167	0	0	0
T (°C)							232.2	150.0					248.0	318.2	150.0				216.0	252.6	150.0					222.5	145.0							
P (Kg/cm2)					0.26	0.22								0.20					0.18							0.15								

Anexo F Balance molar CASO2 Situación ideal. Operando con relación  $H_2S/SO_2 = 2$  y 80% de actividad remanente en cada reactor.



Balance molar Kmol/día.																																			
Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
H2S				1,246		269	424		424				424	183	183				183	66	66				66	28	28		28						
H2O				32		1,158	1,003		1,003				1,003	1,244	1,244				1,244	1,361	1,361				1,361	1,399	1,399		1,399						
CO2				249		307	307		307				307	307	307				307	307	307				307	307	307		307						
N2					2,842	2,842	2,842		2,842					2,842	2,842	2,842				2,842	2,842	2,842				2,842	2,842	2,842		2,842					
O2					755																														
CH4				58																															
C2H6																																			
C3H8																																			
H2				32																															
S2						420.11	0.00						0.00						0.00						0.00										
S3						0.49	0.00						0.00						0.00						0.00										
S4						0.00	0.00						0.00						0.00						0.00										
S5							0.13		0.00				0.01	0.00	0.00				0.02	0.01	0.01				0.02	0.00	0.00		0.00						
S6							3.25		0.11				0.28	0.13	0.13				0.36	0.13	0.13				0.37	0.10	0.10		0.10						
S7							5.28		0.18				0.22	0.21	0.21				0.23	0.21	0.21				0.22	0.17	0.17		0.17						
S8							32.86		1.14				0.98	1.29	1.29				1.09	1.32	1.32				1.12	1.03	1.03		1.03						
SO2						135	212		212				212	91	91				91	33	33				33	14	14		14						
COS																																			
CS2																																			
S1 líquido								290		309						361							175					59							1,193
TOTALES	0.0	0.0	0.0	1,617.6	3,597.3	5,131.2	4,829.5	289.6	4,789.4	308.8			4,789.5	4,668.9	4,668.9	360.7			4,669.0	4,610.6	4,610.6	174.7			4,610.7	4,591.4	4,591.4	59.4	4,591.4	0.0	1,193.2	0.0	0.0	0.0	
T (°C)							232.2	150.1					248.0	318.7	152.3				197.5	236.0	152.7				196.0	208.9	150.0								
P (Kg/cm2)					0.26	0.22								0.20					0.18							0.15									

Anexo G Balance de masa CASO2 Situación ideal. Operando con relación H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> = 2 y 80% de actividad remanente en cada reactor.



Balance másico Kg/día.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
H2S				42,450		9,176	14,450		14,450					14,450	6,223	6,223			6,223	2,247	2,247					2,247	962	962		962					
H2O				1,103		39,449	34,175		34,175					34,175	42,402	42,402			42,402	46,378	46,378					46,378	47,663	47,663		47,663					
CO2				8,490		10,475	10,475		10,475					10,475	10,475	10,475			10,475	10,475	10,475					10,475	10,475	10,475		10,475					
N2					96,854	96,854	96,854		96,854					96,854	96,854	96,854			96,854	96,854	96,854					96,854	96,854	96,854		96,854					
O2					25,746																														
CH4				1,985																															
C2H6																																			
C3H8																																			
H2				1,103																															
S2						14,318	0							0					0	0	0					0	0	0		0					
S3						16.8	0.0		0.0					0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0					0.0	0.0	0.0		0.0					
S4						0.1	0.1		0.0					0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0					0.0	0.0	0.0		0.0					
S5						0.0	4.3		0.2					0.5	0.2	0.2			0.6	0.2	0.2					0.6	0.1	0.1		0.1					
S6							110.6		3.8					9.5	4.3	4.3			12.2	4.4	4.4					12.7	3.5	3.5		3.5					
S7							179.9		6.3					7.5	7.1	7.1			7.8	7.2	7.2					7.5	5.6	5.6		5.6					
S8							1,119.9		38.9					33.4	44.0	44.0			37.2	45.0	45.0					38.3	35.0	35.0		35.0					
SO2						4,588	7,225		7,225					7,225	3,111	3,111			3,111	1,123	1,123					1,123	481	481		481					
COS																																			
CS2																																			
Sólido								9,871		10,525						12,292						5,954							2,025			38,261			
TOTALES	0	0	0	55,130	122,599	174,876	164,593	9,871	163,228	10,525	0	0	163,229	159,120	159,120	12,292	0	0	159,122	157,134	157,134	5,954	0	0	0	157,136	156,478	156,478	2,025	156,478	0	38,261	0	0	0
T (°C)							232.2	150.1							248.0	318.7	152.3			197.5	236.0	152.7				196.0	208.9	150.0							
P (Kg/cm2)					0.26	0.22									0.20					0.18							0.15								

## Referencias.

---

- (1) NOM-148-SEMARNAT-2006, Contaminación atmosférica.- Recuperación de Azufre proveniente de los procesos de refinación del petróleo. Diario Oficial de la Federación, 28 de noviembre de 2007.
- (2) Seminario de Plantas de azufre, PEMEX Refinación. Salamanca 1993.
- (3) Gamson, BW, Elkins, R.H. "Sulfur from hydrogen sulphide" Chem. Eng. Progress. Vol. 49.4. (1953)
- (4) Seminario de Plantas de azufre. PEMEX refinación. Salamanca. 1993.
- (5) Parnell,D. Look at Claus design. Hydrocarbon Processing. Pág. 114-118, septiembre 1985.
- (6) Kerr, Richard K y E. M. Berlie. The Claus process: Reaction furnace/Burner operation. Energy Processing/Canada. Pág. 42-46. Mayo-junio 1977.
- (7) Valdes, A.R. New look at sulfur plants. Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner. Vol. 43, No. 3 pag. 104-108, 1964.
- (8) Unidades Claus. La pumita como catalizador de la reacción de Claus. Rafael Larraz Mora. Departamento de Ing. Química y Tecnología Farmacéutica. Universidad de la Laguna. 19 de octubre 1998.
- (9) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry
- (10) Oxygen Enrichment in Claus Process Sulphur Recovery Units, Sulphur 195 (1988) Pag. 3-4, 24-30.
- (11) B. Goar. Ta al: The COPE™ Process. A Proven Based Oxygen Technology for improving Claus plants desing and Operations. Sulfur 87, Int. Conf. Houston Texas, Abril1987.
- (12) J. Borsboom. B.G. Goar G. Heijkoop, J. A. Lagas: Super Claus. Performance World Wide, Sulphur 220 (1992) Pag. 5-6, 44-47.
- (13) B. G. Goar, Emerging New Sulfur Recovery Technologies. Laurance Reid Gas Cond. Conf. Norman, Oklahoma. 1989, Pag. 87-115.
- (14) K. Stevens, W H. Buckhannan, Enhanced Process Configurations for the CBA process, Sulphur 225. 1993 Pag. 3-4 37-38.
- (15) R. Lell, J.B. Nougayrede. Reducing Claus Sulfur Plants Emissions Whit SULFREEN. Sulphur 213. 1991. Pag. 3-4 39-36.
- (16) Lurgi folleto informativo. Reducción Catalítica de emisiones de SO2 en plantas Claus. Frankfurt 1992.
- (17) R.E. Heigold, R. G. Holcek. Enhanced Sub Dew Point Claus Process ( 99% plus). Delta Projects LTD. Calgary Alberta, Pag. 359-366.
- (18) W. Dam, J.A. Hugill, M. L. J. A. Wetzels. The SCOT process Still very much alive nearly 20 years after its first introduction. Western Research seminar. Budapest. Nov. 1990.
- (19) J.A. Lagas. M.L.J.A. Wetzels. Recent Developments in SCOT tail Technology. Sulphur 93. Hamburgo. Abril 1993.
- (20) T.R. Armstrong, J.C. Bourdon, G.N. Tragitt. The SULTEN system; Commercial experience whit a new Tail Gas Treating Technology. Nat. Pet. Ref. Assoc. Annual Meeting. San Antonio Texas. Marzo 1985.
- (21) M. H. Lee. D.A. Martin, J.J. Mc Govern, D.L. Summers. Use ELSE process for Tail Gas Clean-up. AIChE 1987 Summer International Meeting. Minneapolis Minnesota, agosto 1987.

## Referencias.

---

- (22) Lurgi information brochure, Wellman-Lord Regenerative Flue Gas Desulphurization in oil refineries. Sulphur 93. Hamburgo, abril 1993.
- (23) M.P. Heisel, F.J. Marold. CLINTOX Claus Tail Gas Treatment. Gas sep. Purify 1 1987, diciembre pag. 107-109.
- (24) Manual de operación de la planta recuperadora de azufre No.2 . Planta recuperadora de azufre dos trenes 40 Ton. Métricas por dia C/U. Salina Cruz Oaxaca. Proy. R-182-48-03.
- (25) The Sulphur Data Book . William N. Tuller, Freeport Sulphur Company. Mac. Graw Hill Book Company, Inc. 1954.
- (26) Final Report Test of TDA's Direct Oxidation Process for Sulphur Recovery. Gisirsh Srinivas. Steven C. Gebhard. Eugene Peeples. Contract No. DE-AC26-01BC153333 U.S. Department of Energy. January 2005.
- (27) Sulphur Recovery, section 22. Engineering Data Book 12th Edition. Gas Processors association.
- (28) F.J. Touro. T.K. Wiewiorowski, J Phys. Chem. 70, 1966 No.1 , 239-240.
- (29) Smith, J.M. Chemical Engineering Kinetics. Mac Graw Hill, New York, NY 1981. Ch.8.
- (30) Cohan, L.H. The Journal of the American Chemical Society. Vol. 60, 1983. p 433.
- (31) Propuesta de mejora en la eficiencia de conversion de las plantas recuperadoras de azufre de la Refinería Miguel Hidalgo. Tula Gto. José María Islas manzur. Tesis de Maestría en ciencias. UNAM, 1998.
- (32) Sulfur Condensation in Claus Catalyst. G.R. Schoofs, Princenton University, NJ. Hydrocarbon Process, February 1995.
- (33) Equilibrium Composition of sulfur Vapor. J Berkowitz. Argonne National Laboratory, argonne Illinois. The Journal of Chemical Physics, Volume 39 No.2 15 july 1963.
- (34) Axens Catalysts & Adsorbents. Sulfur Recovery brochure. Complete range of catalysts, adsorbents and active support media for Claus and TGT units.