



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

RECUPERACION DEL AZUFRE A
PARTIR DEL ACIDO SULFHIDRICO
CONTENIDO EN EL FLUIDO GEO-
TERMICO DE LA ZONA DE CERRO
PRIETO, MEXICALI, B. C.

118

RAFAEL DIAZ CURIEL

TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

1 9 7 6



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS Resis
ABO 1976
FECHA 1976
PROC 117
117



A MIS PADRES:

CON PROFUNDO CARINO Y AGRADECIMIENTO
POR SU ESTIMULO Y EJEMPLO QUE SIEMPRE
ME HAN SABIDO DAR.

A MIS HERMANOS.

A MIS MAESTROS:

CON AGRADECIMIENTO POR SU ENSEÑANZA
Y ORIENTACION.

A COMPAÑEROS Y AMIGOS.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

A LA FACULTAD DE QUIMICA

I N D I C E

CAPITULO I

INTRODUCCION

CAPITULO II

GENERALIDADES

- 1.- Localización
- 2.- Explotación Preliminar
- 3.- Geología
- 4.- Perforación
- 5.- Producción
- 6.- Conducción del Vapor
- 7.- La Planta Geotermoeléctrica
- 8.- Posibilidades Futuras y Beneficios
- 9.- Características del Equipo Principal
- 10.- Características Promedio del Flujo Geotérmico
- 11.- Problemas de Contaminación

CAPITULO III

PROBLEMAS OCASIONADOS POR LA CONTAMINACION DEL H₂S

- 1.- Problemas Fisiológicos en el Hombre
- 2.- Problemas Ecológicos en el Medio Ambiente
- 3.- Problemas Técnicos

CAPITULO IV

PROCESOS DE RECUPERACION DE AZUFRE

- 1.- Procesos Existentes
- 2.- Absorción por Soluciones Arsenicales
 - a) Proceso Thylox
 - b) Proceso Giammarco-Vetrocoke
- 3.- Absorción por Catalizadores Orgánicos
 - a) Proceso Stretford ADA
 - b) Proceso Perox
- 4.- Absorción por Suspensiones de Oxido de Hierro
 - a) Proceso Ferrox
- 5.- Procesos con Absorción en Solución de Aminas

CAPITULO V

PROCESO DE OXIDACION DIRECTA

- 1.- Descripción del Proceso de Oxidación Directa
 - a) Proceso Claus Modificado
 - b) Método de Oxidación Directa
- 2.- Reacciones
- 3.- Estudios Catalíticos
- 4.- Variables del Método de Oxidación Directa y sus Efectos
 - a) Efecto de la composición del Gas de Entrada
 - b) Efecto de la Temperatura en la Conversión del H_2S
 - c) Efecto del espacio-velocidad en la Conversión del H_2S
- 5.- Selectividad
- 6.- Envenenamiento del Catalizador
- 7.- Conclusiones

CAPITULO VI

PREDISEÑO DEL PROCESO DE OXIDACION DIRECTA

- 1.- Método de cálculo para el Proceso de Oxidación directa
 - a) Cálculo de los Reactores Catalíticos
 - b) Cálculo de los Condensadores
 - c) Cálculo de los Precalentadores
- 2.- Resultados
- 3.- Doseño y Costos
- 4.- Conclusiones

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION

INTRODUCCION

En Las primeras etapas de la vida de nuestro planeta, este se encuentra cubierto de espesa vegetacion y agua en abundancia con lo que se propició la vida animal. Al transcurso del tiempo, notables cambios se sucedieron, acompañados de fuertes movimientos telúricos que dieron nacimiento a las cadenas montañosas y fueron configurando los actuales continentes, ocasionando que parte de la vida animal y vegetal quedara atrapada en grandes masas de rocas y tierra, que al paso de millones de años y mediante un lento proceso bioquímico se convirtieran en los combustibles fósiles que hoy en día conocemos, los cuales por mucho tiempo (desde que el hombre aprendió a utilizarlos) fueron considerados como inagotables.

Los combustibles fósiles han sido la base en la producción de energía eléctrica en plantas térmicas, de la cual el hombre ya depende en gran escala. Esto provoca que la demanda de fluido eléctrico se incremente anualmente en forma alarmante (se espera que se cuadruplicue para 1990) ocasionando serios y graves problemas en la reserva de energéticos fósiles en el mundo (calculadas para 100 años) y aumados al problema de los subproductos resultado de su oxidación que contaminan peligrosamente el ambiente dando origen a la "crisis de energéticos" que la actual sociedad afronta.

Es así que los esfuerzos de la Ciencia se han encaminado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía que satisfagan las necesidades del mañana.

Los estudios actuales se enfocan hacia el aprovechamiento de la energía contenida en el átomo, las mareas, el interior del planeta, la radiación solar y existe la posibilidad aunque con perspectivas muy lejanas, de aprovechar la energía liberada en la fusión nuclear, fuente inagotable de energía del sol y las estrellas.

En esta búsqueda de nuevas fuentes energéticas, el aprovechamiento de la energía geotérmica tiene posibilidades de contribuir en forma substancial para satisfacer en forma inmediata el déficit de energía.

Aunque actualmente el potencial geotérmico aprovechado mundialmente es prácticamente insignificante, las evidencias demuestran que su desarrollo puede llegar a un grado tal que puede competir con otras fuentes de energía.

La capacidad total instalada en el mundo de plantas geotermoelectricas es actualmente alrededor de un millón de KW, pero en los países en donde se han encontrado fuentes apropiadas se mantiene un programa intensivo de desarrollo, con el que se ha logrado una explotación en gran escala de este energético.

La energía geotérmica que a la fecha no es dable utilizar es es tá limitada actualmente al uso de los fluídos agua o vapor que almacenados bajo tierra a altas temperaturas, brotan a la superficie por su propia energía, tal vez en el futuro puedan encontrarse otras formas de aprovechamiento del calor de la tierra, en beneficio de la humanidad.

La tecnología para el aprovechamiento de los fluídos geotérmicos apenas está en sus inicios. Empezando desde la prospección todavía se encuentra ésta en la misma etapa en la que para localizar mantos petrolíferos, la única indicación segura que se tenía era la existencia de "chapoteras" o manifestaciones superficiales producidas -- por la fuga a la superficie del petróleo. Así como lograron desarrollar métodos geofísicos capaces de detectar la existencia de estos - mantos petrolíferos en áreas insospechadas y aún bajo el mar; actualmente se estudian otros métodos para la búsqueda de reservorios de --- aguas termales que permitan desarrollar multitud de campos geotérmicos.

Se ha encontrado una estrecha relación entre el volcanismo - de una área y la existencia de los campos geotérmicos y siendo nuestro país de características eminentes volcánicas, es factible encontrar in numerables zonas en las que puedan instalarse plantas geotérmicas. A la fecha la zona más importante descubierta, es la de Cerro Prieto en Mexicali, B.C., que parece ser uno de los campos de mayor potencial en - el mundo y en donde actualmente se ha instalado una planta geotermo---

eléctrica para aprovechar ese potencial.

México se ha colocado por necesidad, a la vanguardia del desarrollo geotérmico mundial, formando técnicos que creando su propia escuela serán pioneros de esta nueva actividad.

Otro de los beneficios de su aprovechamiento integral de la energía geotérmica es la utilización de los sobrantes del fluido geotérmico entre los que se encuentra el agua, que en cantidades muy importantes puede obtenerse. Asimismo una serie de sustancias químicas que se encuentran disueltas en el fluido geotérmico y cuya industrialización es económicamente factible.

En el presente trabajo se hace una recopilación de la gran mayoría de sistemas que han sido o que podrían ser aplicados en una planta de recuperación de azufre con el fin de reducir las emisiones de Acido Sulfhídrico, a los niveles permisibles; y posteriormente una evaluación de estos sistemas en base al problema particular que se presenta en la unidad Geotermoeléctrica de Cerro Prieto, hasta llegar a determinar el sistema más adecuado.

C A P I T U L O I I

GENERALIDADES

- 1.- Localización
- 2.- Explotación Preliminar
- 3.- Geología
- 4.- Perforación.
- 5.- Producción
- 6.- Conducción del Vapor
- 7.- La Planta Geotermoeléctrica
- 8.- Posibilidades Futuras y Beneficios
- 9.- Características del Equipo Principal
- 10.- Características Promedio del Flujo Geotérmico
- 11.- Problemas de Contaminación

Una de las formas de energía, más antigua en cuanto a su origen pero más nueva en cuanto a su aprovechamiento científico por el hombre, es la energía geotérmica.

La energía geotérmica, como su nombre lo indica, es la energía calorífica, propia del núcleo terrestre, que a través de las corrientes del magma y por las fisuras existentes en el medio sólido y sólido-líquido del interior de la corteza terrestre, emigra hacia los niveles más superficiales donde, si encuentra características geológicas favorables para su acumulación, permanece, transmitiéndose a las aguas subterráneas.

Por medio de pozos construidos específicamente, estas aguas subterráneas, con alta energía térmica almacenada, salen a la superficie transformándose en vapor, que el hombre utiliza para la obtención de energía eléctrica.

1.- LOCALIZACION.

El proyecto geotérmico de Cerro Prieto, B. C. se encuentra localizado aproximadamente a los 30 kms., al sur de Mexicali, capital del estado de Baja California, entre los $114^{\circ}50'$ y $115^{\circ}48'$ de longitud oeste y entre los $31^{\circ}55'$ y $32^{\circ}44'$ de latitud norte (Fig.2.1).

La zona, de carácter desértico, consiste en una planicie en el

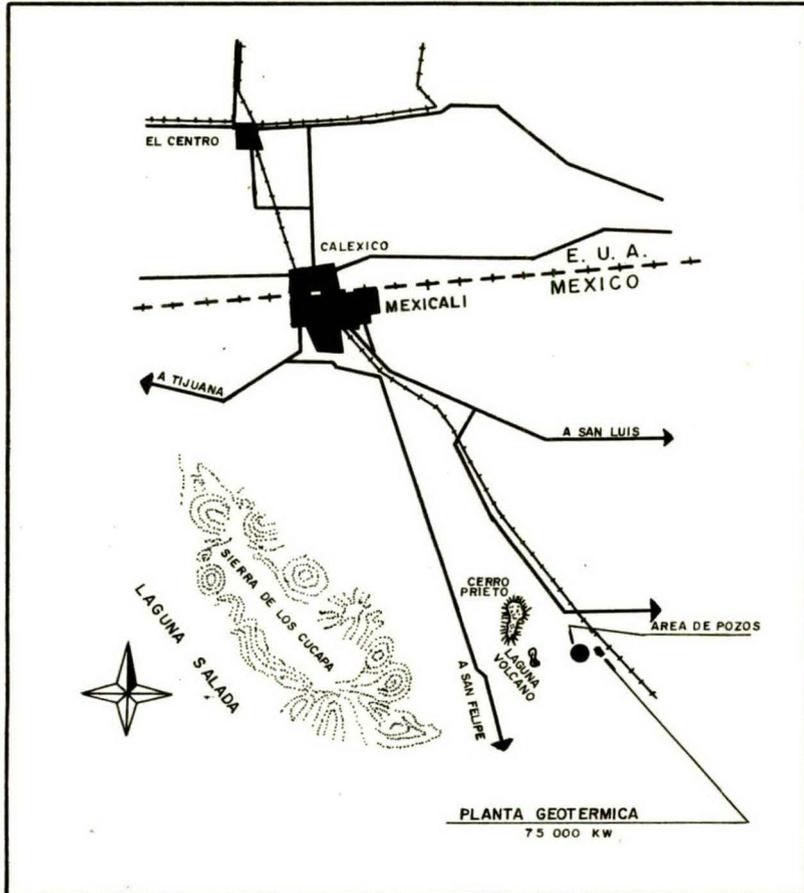


Fig. 2.1.

U. N. A. M.

FACULTAD DE QUIMICA

LOCALIZACION DE LA ZONA GEOTERMICA
DE CERRO PRIETO

TESIS PROFESIONAL

RAFAEL DIAZ CURIEL

delta del río Colorado, destacando la prominencia de Cerro Prieto.

La planicie es llana subredondeada con declives hacia el mar; al poniente está limitada por la sierra de los Cucapá, continuando al noroeste con el cerro del Centinela y al sur con las sierras de El Mayor y de Los Pintos.

La región se encuentra comunicada con la ciudad de Mexicali, por el ferrocarril Sonora-Baja California y la carretera estatal Pascualitos Pescaderos que interconecta con la carretera Mexicali-San Luis Río Colorado, Sonora.

2.- EXPLORACION PRELIMINAR.

La etapa inicial de investigación y detección de una zona geotérmica consiste en la búsqueda de manifestaciones superficiales como son los manantiales termales, géysers, fumarolas, pozos de lodo hirviente, etc., que, en el caso de Cerro Prieto, se encontraron en el plutónico paisaje de la Laguna Vulcano, donde un espectáculo, digno de las etapas primitivas de nuestro planeta, asombra al visitante.

Los técnicos mexicanos consideraron que de acuerdo con la magnitud de estas manifestaciones, la zona presentaba grandes posibilidades de explotación, por lo cual se inició y continúa desarrollándose una etapa intensiva de trabajos geológicos, geofísicos y geoquímicos.

Los trabajos geológicos incluyen desde la geología superficial hasta la aerofotogeología para obtener mapas morfológicos, geotectónicos, etc., que sirven de base para detectar las zonas fracturadas o que presentan alteraciones importantes de origen hidrotermal.

Los estudios geoquímicos abarcan el muestreo de agua y gases de las manifestaciones superficiales y su posterior análisis para poder correlacionar la composición química de las mismas con la posibilidad de explotación geotérmica de la zona.

3.- GEOLOGIA.

Como resultado de los estudios de investigación geológica y de las observaciones realizadas en los núcleos obtenidos durante la perforación de los pozos profundos, se encuentra la estructura geológica del campo.

En el caso del campo de Cerro Prieto, a una profundidad de aproximadamente 2 500 m. se encontró basamento granítico que quizás, se encuentra altamente fracturado ya que, tectónicamente, la zona está relacionada con el sistema de fallas de San Andrés, que se prolonga hacia los Estados Unidos, siendo visible cuatro fallas principales, que se encuentran cruzadas por varias secundarias y cubiertas por los aluviones deltáicos procedentes del río Colorado.

Yacente en el basamento, y hasta una profundidad de aproximadamente 700m., se presentan capas alternadas de areniscas y lutitas, estando las areniscas saturadas de agua sobrecalentada debido a la transmisión del calor por flujo de gases y vapores a alta temperatura a través de la roca basal fracturada.

Por último, sirviendo de sello al yacimiento, se tiene un espesor de 700 m., de arcillas plásticas impermeables que mantienen atrapada al agua caliente, impidiendo el escape del calor a la superficie.

Desde el punto de vista vulcanológica, la zona presenta trazas de su actividad en el cono apagado de Cerro Prieto y en la multitud de manifestaciones superficiales de la Laguna Vulcano.

Geocronológicamente, el basamento ígneo es considerado preterciario, mientras que los sedimentos abarcan el terciario y el cuaternario.

4.- PERFORACION.

Las técnicas de perforación, utilizadas en los pozos geotérmicos no difieren en lo general de las utilizadas en la perforación de los pozos de petróleo.

Una vez elegido el sitio de perforación, se compacta el terreno para asegurar su firmeza y se excava el contrapozo, generalmente de 2 a 3 m. de profundidad, procediendo posteriormente a la instalación del equipo rotatorio de perforación.

Las perforaciones se realizan en diversos diámetros, decrecientes con la profundidad. En Cerro Prieto, en la generalidad de los pozos, la perforación se inicia con un diámetro de 55.88cm. (22"), cambiando a los 150m. a un diámetro de 38.1 cm. (15"), a los 1 000 m. de profundidad se vuelve a reducir el diámetro a 26.99 cm. (10 5/8"), diámetro que se conserva hasta la profundidad total del pozo que, general

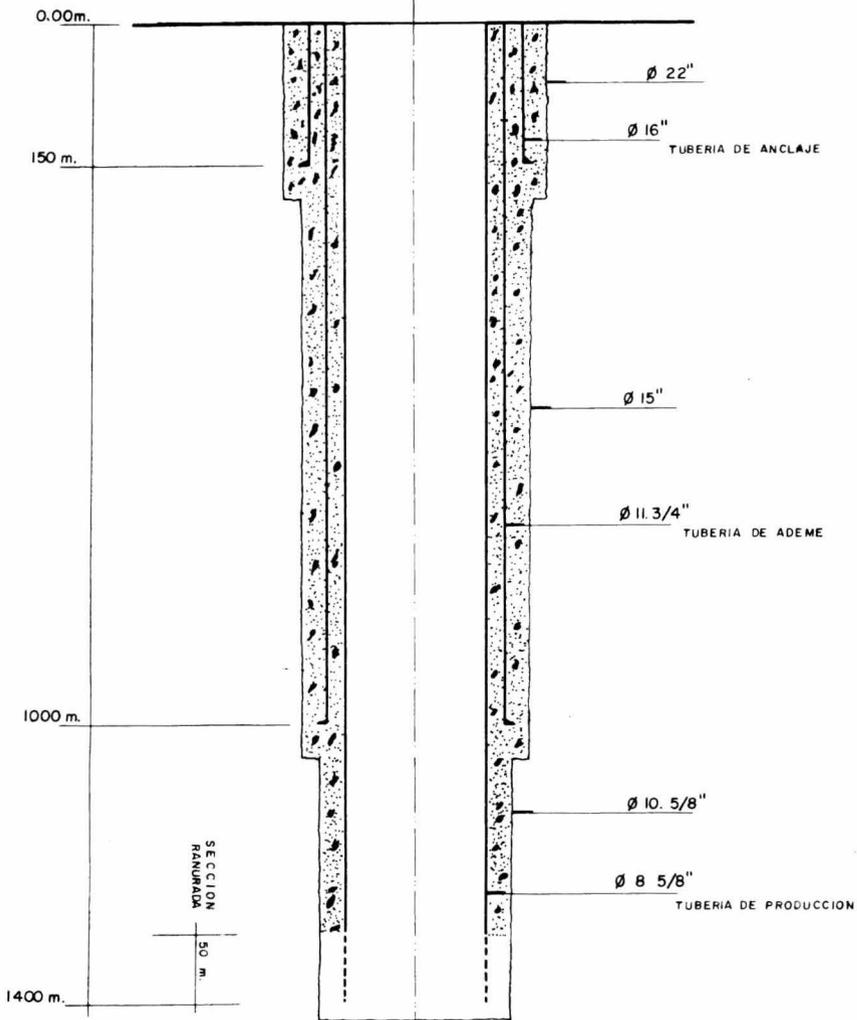
mente, es de 1 400 m. (Fig. 2.2)

Con fines de investigación y correlación posterior, se cortan a intervalos, a lo largo de la perforación, núcleos de la columna estratigráfica atravesada.

Como en las perforaciones petrolíferas, se utilizan fluidos de perforación con objeto de lubricar y enfriar el pozo y sacar a la superficie los recortes de formación. Estos fluidos consisten en lodos del tipo bentonítico con diversos aditivos, ya que, a causa del gradiente geotérmico anormal, los lodos de perforación tienden a plastificarse en el fondo del pozo; por la misma razón se instala una torre de enfriamiento para evitar el lodo en circulación.

Durante la perforación suceden con frecuencia pérdidas de los fluidos por fracturas o grietas en el terreno atravesado. Si estas fracturas se consideran estériles, se sellan con fibras vegetales, mica, celofán o en algunos casos, con cemento. Si las fisuras están en las zonas posiblemente productoras, al alcanzarlas, se da por terminada la perforación del pozo.

A medida que avanzan las perforaciones de los pozos es necesario acondicionarlos con tuberías. Las que generalmente se usan en Cerro Prieto son de 40.64 cm. (16") de diámetro, para anclaje; de 29.85-cm. (11 3/4") para revestimiento y de 19.36 cm.(7 5/8") para producción



U. N. A. M.

FACULTAD DE QUIMICA

CORTE ESQUEMATICO DE UN
POZO GEOTERMICO

TESIS PROFESIONAL

RAFAEL DIAZ CURIEL

Fig. 2. 2.

Todas estas tuberías se cementan utilizando cemento Portland con aditivos para retardar el fraguado que se incrementa por las altas temperaturas.

Las zonas productoras de los pozos, que se detectan con los registros eléctricos, sónicos y térmicos, que se realizan en cada uno de ellos, se hace fluir, en algunos casos, por perforación de las tuberías por medio de disparos, y en otros, a través de una sección final de tubería previamente ranurada.

Para mantener bajo control el pozo, en todo momento, durante la perforación, se instala en la tubería de anclaje un equipo de seguridad consistente en un preventor de reventones, el cual cierra el pozo automáticamente al presentarse presiones peligrosas.

Al dar por concluída la perforación del pozo se desmonta este equipo de seguridad, y en el cabezal de las tuberías se instala el árbol de válvulas de donde salen los ductos de los fluidos geotérmicos.

5.- PRODUCCION.

La producción de los pozos geotérmicos de Cerro Prieto consiste en una mezcla agua-vapor por lo que para su utilización se requiere separarla, y enviar el vapor seco a las turbinas de la planta -

geotermoeléctrica.

La separación de la mezcla agua-vapor se logra pasando el fluido del pozo a los separadores centrífugos, donde por la acción de la fuerza centrífuga el agua se pega a las paredes descendiendo al fondo del separador, del cual sale hacia los silenciadores mientras que el vapor, por su mera densidad, asciende en el separador y es extraído por un tubo central por el que fluye hacia la red de recolección.

El agua separada, actualmente se desecha a través de una --descarga a los silenciadores, y, posteriormente, a los canales de drenaje.

Los silenciadores tienen por objeto amortiguar el ruido producido por la descarga del vapor o del agua a alta presión a la atmósfera. En Cerro Prieto se utilizan dos tipos diferentes de silenciadores: horizontales y verticales dobles.

El primer tipo de silenciadores está formado por una serie de tubos de diámetro creciente, cuyo efecto consiste en disminuir gradualmente la velocidad del flujo con lo que disminuye el ruido producido al descargar a la atmósfera.

El segundo tipo consiste en dos tubos gemelos verticales, -construidos de madera, colocados sobre una estructura de concreto. La

tubería de descarga del separador conecta directamente con la estructura de concreto donde el flujo de agua separada o de la mezcla, es dividido en dos corrientes hacia los tubos verticales en las cuales, por efecto centrífugo, similar al de los separadores, es separada el agua del vapor que se haya formado por la disminución de presión, saliendo el vapor por la parte superior a la atmósfera y el agua remanente por la parte inferior hacia el canal de drenaje. Como los tubos son de diámetro grande, la velocidad de salida del vapor es baja y el ruido producido por su descarga disminuye grandemente.

6.- CONDUCCION DEL VAPOR.

El vapor separado, que fluye del separador, es conducido a través de cientos de metros de tubería hasta la planta geotermoelectrica (Fig.2.3)

Este vapor arrastra una pequeña cantidad de agua que, conjuntamente con la que se forma por condensación de una pequeña parte del flujo, es separada, mediante trampas de vapor, en la trayectoria hacia la planta, ya que en las turbinas el vapor debe entrar perfectamente seco.

Para mayor seguridad, a la entrada de la planta, el flujo total del vapor se pasa a unos separadores de humedad donde cualquier vestigio de la misma, es eliminado.

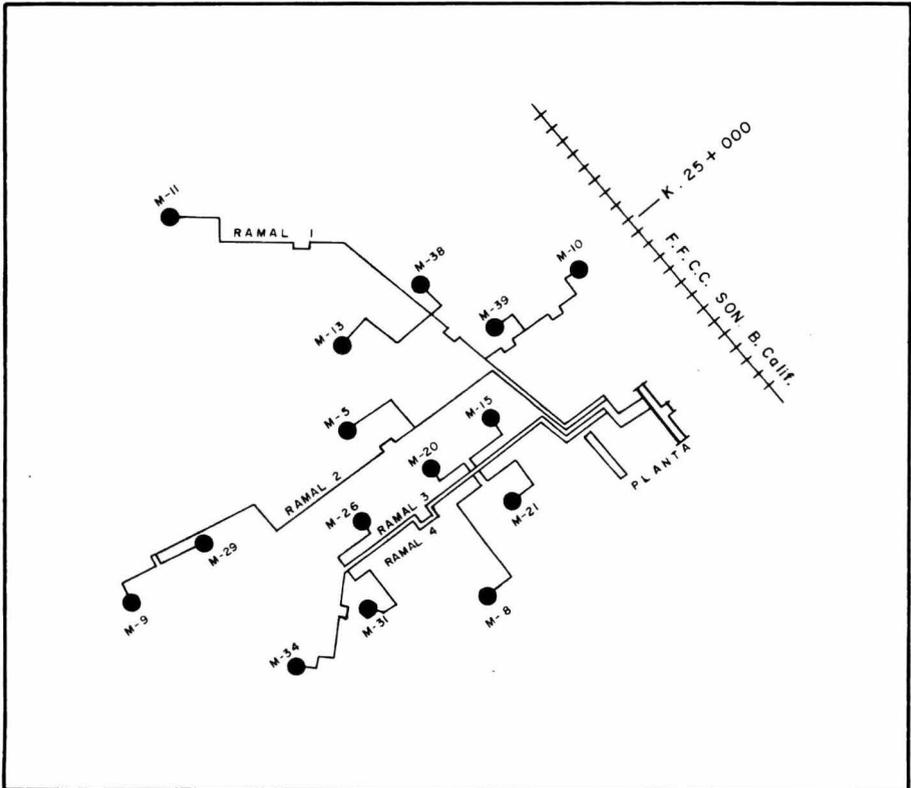


Fig. 2. 3.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
PLANO DE LOCALIZACION DE POZOS Y TUBE- RIAS DE CONDUCCION DE VAPOR
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CURIEL

Las tuberías de conducción están arregladas en cuatro ramales, en los que quedan conectados todos los pozos productores.

En todos los ramales se tienen grandes curvas de expansión para absorber los esfuerzos mecánicos producidos por la dilatación térmica de las tuberías.

Estos ramales se conectan en la planta a dos colectores de vapor de donde salen las tuberías para los grupos turbogeneradores.

La longitud total de líneas con diámetro de 40.64 cm. (16") a 86.36 cm. (34") es de más de 6 Km. existiendo además varios kilómetros de líneas secundarias de menor diámetro.

7.- LA PLANTA GEOTERMoeLECTRICA.

La casa de máquinas para esta primera etapa se diseñó siguiendo las líneas generales de las plantas térmicas convencionales. La estructura de acero galvanizado, cubre una área de 60 m. x 14.5 m. y tiene una altura de 30 m. En ella se encuentran los grupos turbogeneradores con sus auxiliares, exceptuando los condensadores que por su tamaño se instalaron en el exterior.

La casa de máquinas se divide en tres niveles, en los cuales están instalados los turbogeneradores, los sistemas de aceite e hidróge

no, el laboratorio de instrumentos, la sala de control, diversas oficinas administrativas y servicios.

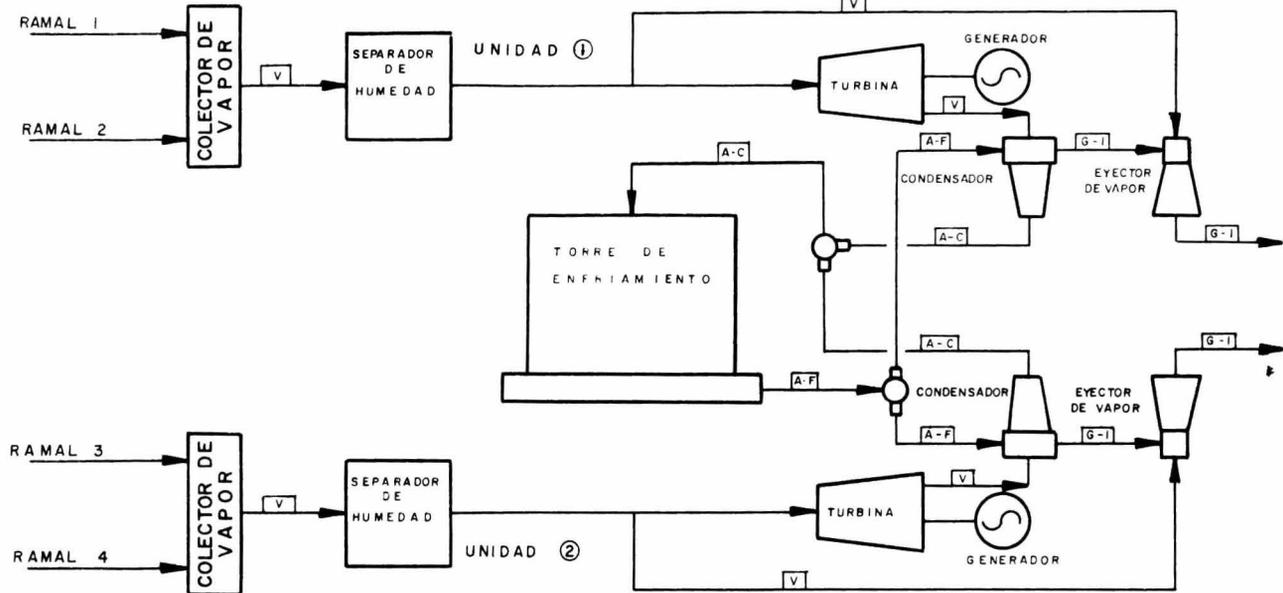
El vapor exhausto, después de ser utilizado en los turbogeneradores, se condensa mediante condensadores de mezcla, en las cuales se inyecta agua fría que, al mezclarse con el vapor de baja presión, lo -- condensa, fluye ndo conjuntamente al sistema de circulación de agua. -- (Fig.2.4).

Los gases no condensables se eliminan de los condensadores -- por medio de eyectores operados con vapor.

Tomando en cuenta que la zona geotérmica es desértica, y el agua de que dispone no llena los requisitos necesarios para utilizarse como medio líquido de enfriamiento, es necesario utilizar el mismo vapor condensado para reponer el flujo de agua de enfriamiento del sistema, por lo cual se recircula por una torre para este objeto.

Esto constituye el equipo sobresaliente de la zona por sus - grandes dimensiones (146 x 25 x 18 m.) pudiendo enfriar 27 000 m³/hr.- de agua en un rango de 16°C. La torre es de madera tratada, de inducción forzada con flujo cruzado.

El agua caliente se envía a la torre de enfriamiento por medio de dos bombas centrífugas de flujo mixto con capacidad de 6 950 m³



CLAVE DE FLUJOS

- V VAPOR
- A-C AGUA CALIENTE (CONDENSADO)
- A-F AGUA FRIA
- G-I GASES INCONDENSABLES

Fig. 2.4.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PLANTA GEOTERMICA
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CURIEL

/hr. cada una y equipadas con motores de 386 HP; el agua fría se envía al condensador y el equipo de enfriamiento por otras dos bombas similares, pero de 6 750 m³/hr. de capacidad y con motores de 560 HP cada una.

Adjunta a la casa de las máquinas se encuentra la subestación con arreglo de doble barra a base de cuchillas para una adecuada conexión radial de la planta al Sistema Eléctrico Tijuana-Mexicali, dejando dos salidas de reserva para dos líneas futuras. El abastecimiento de energía se hará a través de dos líneas de transmisión de 161 KV.

Los transformadores principales están localizados junto a la casa de máquinas en forma convencional para poder conectarse con barra de fase aislada a los generadores.

8.- POSIBILIDADES FUTURAS Y BENEFICIOS.

El campo plutónico de Cerro Prieto no es el único en México, pues se conocen 120 focos termales más, desde Tijuana hasta el volcán de Tecaná en el extremo sur del país; la Comisión Federal de Electricidad realiza estudios constantes en Pathé, municipio de Tecozautla, estado de Hidalgo, donde se obtuvo en 1956 el primer brote de vapor; en los Negritos, municipio de Villamar y en Ixtlán de Hervores, en el municipio del mismo nombre, ambos en el estado de Michoacán.

Los beneficios que reportará la instalación de la planta geotermoelectrica de Cerro Prieto en Mexicali, B. C., están altamente incrementados por la situación geográfica tan favorable del área.

Estos factores de localización son los siguientes:

1.- Al entrar en operación la planta geotermoelectrica, se conectará con una larga línea de transmisión, disminuyéndose en esta forma los problemas que esto ocasiona, como son: interrupciones por fallas en la misma, regulación, etc.

2.- Ahorro de combustible en una zona de difícil abastecimiento, ya que siendo el petróleo en su mayor parte producido en la Costa del Golfo de México, para abastecer las plantas localizadas a lo largo de la costa del Pacífico, es necesario transportarlo a través del Istmo de Tehuantepec, lo que no puede hacerse a la fecha en la cantidad que exige la demanda, quedando sólo la alternativa de transportarlo en barco dando la vuelta hasta el canal de Panamá, o importarlo.

El sistema eléctrico del estado de Baja California depende actualmente de una sola planta, que es la de Tijuana. Fallas imprevisibles pueden originar interrupciones, como ya ha sucedido, las que son altamente perjudiciales para la economía local.

Debe considerarse además, el hecho de que con la instalación

y funcionamiento de la planta, con el aprovechamiento de este recurso energético, no afectan las variaciones en el precio del combustible.

Continuamente se programan actividades de perforación de pozos los que no sólo sirven para respaldar el abastecimiento de vapor a la planta geotermoeléctrica sino adicionalmente, para aumentar la producción del campo para planear ampliaciones, lo cual permitiría no solamente el crecimiento de la demanda de energía eléctrica, sino también substituir parte de la generación de la planta de Tijuana, con el objeto de ahorrar combustible y aumentar la reserva del sistema.

En la actualidad, la planta piloto que se construyó para la producción de agua potable para las necesidades de construcción de la geotermoeléctrica, continúa en operación y la experiencia que se está obteniendo de la misma, será muy útil para plantear la producción de agua en gran escala.

La Comisión Federal de Electricidad está en contacto con la Comisión para el Aprovechamiento de Aguas Salinas, con el objeto de -- llevar a cabo estudios relacionados con la producción de agua potable, aprovechando el vapor geotérmico que ya se utilizó en las turbinas y - que podrá servir para abastecer, como se indica antes, de agua de buena calidad a Mexicali.

Igualmente, se han iniciado los estudios tendientes a la re-

cuperación de los productos químicos que se encuentran, disueltos o en suspensión, en el agua separada del vapor, y cuyo aprovechamiento hace vislumbrar para lo futuro un incremento en la industrialización y desarrollo del Estado de Baja California.

Se ha logrado la iniciación de la operación comercial de la primera etapa en la unidad de la planta en el segundo trimestre de --- 1972, entrando en servicio la segunda unidad dos o tres meses después.

9.- CARACTERISTICAS DEL EQUIPO PRINCIPAL.

TURBINA

Tipo	Turbina de impulso, de condensación, de cilindro simple y doble flujo
Potencia	37 500 kw
Velocidad	3 600 rpm
Presión del vapor a la entrada	5.27 kg/cm ² man.
Temperatura del vapor a la entrada	160°C
Presión de descarga	89 mm de Hg abs.
Número de pasos	6 x 2
Flujo de alimentación	285 480 kg/hr

CONDENSADOR

Tipo	Condensador barométrico, cilíndrico, vertical de chorro
Capacidad de condensación	286 160 kg/hr
Presión absoluta	84 mm de Hg
Temperatura de entrada del agua	32°C

Cantidad de agua de enfriamiento	27 800 mts ³ /hr
GENERADOR	
Tipo	Generador sincrónico, tres fases C.A., campo revolvente con rotor cilíndrico horizontal totalmente cubierto, enfriado por hidrógeno
Número de pólos	2
Capacidad	44 200 KVA
Velocidad	3 600 rpm
Voltaje	13 800 v
Frecuencia	60 hz
Presión del hidrógeno de enfriamiento	2 kg/cm ² man
Método de excitación	Autoexcitado, con excitador estático y regulador automático de -- voltaje
Conexión	Estrella
Aislante	Clase B
Código aplicado	ASA-C50
Transformadores de potencia	OA/FA, trifásico, vertical, sumergido en aceite, 60 hz, 161 KV/13.8, conexión estrella/delta, 41 MVA.
Auxiliares m	OA, trifásico, vertical, sumergido en aceite, 60 hz, 13.8 KV/4.16 KV, conexión delta/estrella, 7 500 KVA
De servicios	OA/FA, trifásico, vertical, sumergido en aceite, 60 hz, 161 KV/4.16 KV, conexión estrella/estrella, -- 3 750 KVA.

10.- CARACTERISTICAS PROMEDIO DEL FLUJO GEOTERMICO.

Producción promedio por pozo	55 ton/hr
Relación agua/vapor	2.5
Presión de trabajo de los pozos	10 kg/cm ²
Presión máxima al cierre	50 kg/cm ²
Temperatura máxima	300°C
Entalpia promedio de la mezcla	280 cal/gr
Composición química del agua separada.	
Cloruro de Sodio	2.060 %
Cloruro de Potasio	0.370 %
Cloruro de Litio	0.015 %
Cloruro de Magnesio	0.008 %
Cloruro de Calcio	0.120 %
Acido Bórico	0.009 %
Sílice	0.090 %
Bromuro de Sodio	0.003 %
Yoduro de Sodio	0.001 %
Otros	0.003 %
Composición química del vapor separado.	
Anhídrido carbónico	2.3 % en peso
Acido sulfhídrico	0.2 % en peso
Sólidos Totales	20 ppm

11.- PROBLEMAS DE CONTAMINACION.

Los principales contaminantes que se derivan de la utilización de los recursos geotérmicos son:

Contaminación térmica y ruido.- El uso de los recursos geotérmicos para la generación de electricidad comparten con las plantas nucleares y con las plantas que utilizan combustibles fósiles el potencial para provocar contaminación térmica; las plantas geotérmicas son en las que mayor cantidad de calor se desprende por unidad eléctrica generada, esto se debe a las bajas eficiencias de las turbinas, lo cual a su vez es provocado por la baja presión del vapor geotérmico.

Otro problema de contaminación que es inherente en el desarrollo geotérmico es el ruido que se tiene en las etapas de perforación, de prueba y de producción.

Todo esto puede constituir problemas en el medio ambiente, los cuales requieren de algún control, dependiendo de su severidad.

Contaminación química.- Esta contaminación es causada por la presencia de minerales en el agua que proviene de los recursos geotérmicos.

Aparte de la contaminación se puede tener algunos problemas como por ejemplo: el agua de muchos sistemas de agua caliente, cuando se evaporan instantáneamente y se enfrían provocando depositación de SiO_2 o CaCO_3 , en forma de incrustación, en la superficie de las tuberías y en los pozos, lo que provoca con el tiempo obstrucción en éstas. Si una evaporación instantánea similar y por lo tanto una depositación mineral ocurriera en los extractos inmediatamente adyacentes a los pozos, la permeabilidad y la producción decrecerían rápidamente.

También se tienen problemas de corrosión, los cuales son debidos principalmente a la alta salinidad del agua o a su alto contenido de CO_2 y también debido a una gran acidez (formación de ácido sulfúrico).

Otro problema de contaminación química se tiene con el agua de desperdicio, ya que viene con sólidos disueltos, los cuales se concentran a bajas proporciones en el agua residual. Los constituyentes solubles como el cloruro de sodio, normalmente no precipitan, pero los constituyentes de baja o muy baja solubilidad, tales como SiO_2 , CaCO_4 , causan problemas porque precipitan. Y los constituyentes solubles causan problema cuando se quiere disponer del agua de desperdicio.

Contaminación atmosférica.- Es principalmente causada por la presencia de H_2S . Este se puede considerar como el más agudo problema de contaminación que se puede presentar en una planta de tipo geotérmica.

co. Por lo que se consideró como el principal objetivo para el presente trabajo, de su origen, principales problemas que causa, así como -- los métodos posibles de eliminación se hablarán en los siguientes capítulos.

C A P I T U L O I I I

PROBLEMAS OCASIONADOS POR LA CONTAMINACION DEL H₂S

- 1.- Problemas Fisiológicos en el Hombre
- 2.- Problemas Ecológicos en el Medio Ambiente
- 3.- Problemas Técnicos

1.- PROBLEMAS FISIOLÓGICOS EN EL HOMBRE.

El ácido sulfhídrico es un gas incoloro e inflamable, el cual tiene un olor desagradable (ofensivo) y un sabor dulzón. Es altamente tóxico y doblemente peligroso ya que es más pesado que el aire (densidad = 1.1895). Su olor desagradable (como el de huevo podrido) ha sido como un indicador, pero ésta no es una advertencia digna de confianza, debido a que la gente difiere en su habilidad para detectar olores.

Toxicidad.- El ácido sulfhídrico es un gas irritante y extremadamente tóxico. Es casi tan tóxico como el ácido cianhídrico y entre 5 y 6 veces más tóxico que el monóxido de carbono. Algunos individuos se pueden habituar al olor del gas, tanto que no lo notan, pero una tolerancia a sus efectos no se adquiere nunca. En lugar de ésto, se puede presentar una hiper-susceptibilidad a la exposición al gas.

Los efectos tóxicos producidos por el ácido sulfhídrico, varían considerablemente con la concentración a la que se encuentre. En bajas concentraciones, tiene una acción irritante sobre las membranas mucosas y sobre la córnea. En concentraciones altas, tiene un efecto sistemático y en un envenenamiento agudo, la muerte es tan rápida como por el envenenamiento por cianuro.

Acción fisiológica del ácido sulfhídrico.-

Período de exposición	Partes de H ₂ S por millón de partes de aire.
Concentración máxima permisible para exposición prolongada	20
Síntomas ligeros después de varias horas de exposición	70 - 150
Concentración máxima que puede ser inhalada, durante una hora sin consecuencias serias	170 - 300
Peligroso después de una exposición de 30 min. a una hora	400 - 500
Fatal en exposiciones de 30 min. o menos	600 - 800

La concentración máxima permisible de ácido sulfhídrico en el aire, aceptada y publicada por "The American Standards Association" es de 20 partes por millón por volumen de aire, correspondiente a --- 0.028 miligramos por litro de aire a 25 C y 760 mm de Hg, para una exposición que no exceda de 8 horas diarias.

Dos distintos tipos de accidentes son causados por este gas: asfixia e irritación. El envenenamiento producido por las diferentes concentraciones de ácido sulfhídrico pueden ser divididas en: agudas.- resultando en la mayoría de éstas, asfixia instantánea y parálisis respiratoria; sub-agudas, resultando en éstas una irritación principalmente de los ojos y del tracto respiratorio, seguido de una depresión del sistema nervioso central. La acción del ácido sulfhídrico sobre el sistema ntrvioso se lleva a cabo solo durante el tiempo en el cual, el -- ácido sulfhídrico se encuentre en la sangre, el grado del efecto depen

de de la concentración presente.

Síntomas de intoxicación aguda se desarrollan inmediatamente cuando se inhala este gas, pero debido a su rápida oxidación en la sangre, desaparece cuando cesa la inhalación.

La muerte en un envenenamiento agudo por ácido sulfhídrico, viene como resultado de una falla en la respiración como una asfixia -consecuente. Esta falla en la respiración es ocasionada a través de --dos procesos, por separado, dependiendo de la concentración del gas inhalado.

Inhalaciones excesivas causan excitación del nervio vago de las partes terminales de los pulmones con lo que resulta una hiperpnea (exceso de aire pulmonar) y baja el contenido de CO_2 en la sangre ---- (acapnia), lo cual causa un decremento o inclusive un cese de la respiración (ápnea). La respiración espontánea puede o no empezar de nuevo, dependiendo del poder de recuperación del centro respiratorio.

En concentraciones muy altas, ocurre una parálisis respiratoria, sin que se tenga una recuperación espontánea, hasta que se apli--que respiración artificial.

En intoxicaciones menos severas, las convulsiones y el acor--tamiento de la respiración son síntomas marcados. En intoxicaciones --

sub-agudas, los síntomas mínimos son los de irritación de los ojos y - en un grado menor, del tracto respiratorio. La irritación de los ojos - varía desde conjuntivitis moderada hasta la inflamación de la conjuntiva, fotofobia o intolerancia a la luz y ceguera temporal.

En el caso de irritación del tracto respiratorio, se puede - producir casos de irritación de la nariz, garganta y pulmones, lo que - muy a menudo causa: rinitis, laringitis y bronquitis. A consecuencia - de estas irritaciones puede sobrevenir un edema pulmonar. Sin embargo, la irritación directa de los pulmones o el toser, pueden cesar, apar-- tándose del lugar en donde está expuesto al gas. De todas maneras, se - tiene todavía peligro de adquirir neumonía o alguna infiltración de lí - quido a los pulmones.

2.- PROBLEMAS ECOLOGICOS EN EL MEDIO AMBIENTE.

El ácido sulfhídrico contenido en la atmósfera, puede ser ab - sorbido del aire por la vegetación. Esta absorción causa daño a la ve - getación dependiendo de muchos factores como pueden ser:

- + tipo de terreno
- + humedad relativa
- + cantidad y tipo de alimentación
- + grado de crecimiento
- + concentración del contaminante
- + tiempo de exposición

+ cantidad de luz

En general el fitotóxico (phytotoxicant) es absorbido a través del estoma de la hoja, así que cualquier factor que tienda a mantener el estoma abierto, incrementa la susceptibilidad de la planta.

Muchas variedades de plantas tales como coles, duraznos, fresas, cerezas, manzanas, plantas rastreras y claveles, se ha encontrado que son resistentes a la acción del ácido sulfhídrico a concentraciones menores de 400 ppm. Otro tipo que influye: trigo, berros, girasoles, gladiolas, pimientos y rosas muestran un daño moderado cuando son expuestos a concentraciones entre 40 y 400 ppm.

El grupo más sensitivo, el cual experimenta daño a concentraciones entre 20 y 40 ppm. en cerca de 5 horas de exposición comprenden: dalias, rábanos, tomates, amapola, pepinos, soya y tabaco.

El ácido sulfhídrico tiene un patrón diferente del de la mayoría de los gases tóxicos, ya que causa necrosis y muerte del tejido inmaduro antes de que el tejido maduro sea dañado.

Aparte del daño visible a las plantas, hay muchas especulaciones sobre el daño invisible, como puede ser el retardo del crecimiento o degeneraciones de la planta, todo ello como resultado de la absorción de ácido sulfhídrico.

3.- PROBLEMAS TECNICOS.

De acuerdo con los análisis reportados por el laboratorio -- geotermoquímico de la residencia de Mexicali, B. C., los gases incondensables presentes en el vapor endógeno tienen la siguiente composición:

	% en peso
CO ₂	2.20
H ₂ S	0.26
Aire y gases diversos	0.04
H ₂ O	97.50

De ellos, el ácido sulfhídrico causa grandes problemas técnicos en diversos materiales como pueden ser:

Cobre y plata.- En presencia de ácido sulfhídrico, el cobre y la plata pierden lustre con rapidez, debido a la formación de una película de sulfuro.

Este revestimiento (película de sulfuro) que se forma en los contactos eléctricos fabricados a base de cobre o de plata cuando están expuestos a la intemperie, puede provocar que se incremente en forma considerable la resistencia a través de estos contactos, cuando éstos se encuentran cerrados. También puede causar que se suelden los --

contactos.

Zinc.- Este metal en presencia del ácido sulfhídrico se corroe, debido a que este ácido destruye el revestimiento de carbonato normalmente formado sobre el zinc.

El ácido sulfhídrico provoca corrosión, debido a que en presencia de oxígeno hay una formación probable de ácido sulfuroso o aún sulfúrico, lo cual es causa de una rápida corrosión en la mayoría de los metales.

Pinturas.- Las pinturas que contienen pigmentos a base de plomo, se oscurecen rápidamente en presencia de ácido sulfhídrico, inclusive a bajas concentraciones, debido a la formación de sulfuro de plomo, el cual es de color negro.

Aparentemente, la severidad del oscurecimiento, está relacionada con la cantidad de plomo presente en la pintura, la cantidad de ácido sulfhídrico en el aire, tiempo de exposición y la humedad presente durante el tiempo de exposición.

En base a lo antes mencionado, se comentarán los problemas que causa el ácido sulfhídrico en una planta geotermoeléctrica y sus posibles soluciones.

Para evitar la corrosión en el condensador y en el equipo donde sea necesario manejar los gases con cantidades apreciables de oxígeno, se recurre al empleo de recubrimientos protectores, como son: resinas epóxicas o a materiales resistentes al ataque del sulfhídrico, como son: la fibra de vidrio o el acero inoxidable.

Los tubos de los enfriadores de H_2 (hidrógeno) del generador o de aceite de la turbina, conviene que sean de acero inoxidable debido a la presencia de cierta concentración de sulfhídrico en el agua de enfriamiento.

Otro problema provocado por el ácido sulfhídrico, es el de la contaminación del aire en la sala de máquinas y área circundante, pues además del desagradable olor, provoca la sulfurización de contactos de cobre y plata, así como de los conmutadores. Esto crea la necesidad de emplear contactos de platino o con recubrimientos especiales.

Asímismo, con objeto de evitar que el ácido sulfhídrico ataque los contactos de cobre de interruptores o relevadores, es necesario además de estañar dichos contactos, cerrar herméticamente los tableros en donde éstos se encuentran, introduciendo constantemente una corriente de aire que previamente se hace pasar por filtros que oxidan el H_2S y manteniendo una presión positiva en el interior del tablero, evitando así la entrada del aire exterior que pudiera estar contaminado.

Además se tienen problemas al parar una turbina para su mante
nimiento, puesto que se introduce oxígeno a la misma. Como consecuencia
se presenta una corrosión intensa de los álabes, siendo necesario mante
nerla en atmósfera inerte de nitrógeno hasta que se destape y ventile o
también inyectando aire caliente a la turbina para eliminar la humedad,
disminuyendo así la corrosión.

C A P I T U L O I V

PROCESO DE RECUPERACION DE AZUFRE

- 1.- Procesos existentes
- 2.- Absorción por Soluciones Arsenicales
 - a) Proceso Thylox
 - b) Proceso Giammarco-Vetrocoke
- 3.- Absorción por Catalizadores Orgánicos
 - a) Proceso Stretford ADA
 - b) Proceso Perox
- 4.- Absorción por Suspenciones de Oxido de Fierro
 - a) Proceso Ferrox
- 5.- Procesos con Absorción en Solución de Aminas

Contemporaneamente los procesos para la recuperación de azufre pueden ser clasificados en cuatro grandes categorías:

- (1) 1.- Conversión Catalítica sobre cama seca (tales como el proceso de Claus modificado y el de Oxidación Directa).
- (2) 2.- Conversión Catalítica y Absorción sobre Cama Seca (tales como el proceso Haines, y el proceso de cedazo molecular de Shell)

↑
Tesis ↓
- (3) 3.- Oxidación con Aire y Absorción en medio líquido (tales como los procesos Giammarco-Vetrocoke, Stretford, Lacy-Keller, Thylox, Perox y Ferrox).
- 4.- Conversión Directa y Absorción en medio líquido, (tales como los procesos Townsend y una nueva patente del proceso Shell).

↑
Tesis ↓
Tesis ↓

1.- PROCESOS EXISTENTES.

De acuerdo con el reporte del laboratorio geotermoquímico de la residencia de Cerro Prieto, B. C., se estarán manejando 12 891 kg/hr de gases incondensables en los eyectores al generarse 150 Mw teniendo la siguiente composición en peso:

	% en peso	Kg/hr
CO ₂	74.68	9 627
H ₂ S	7.87	1 015
Aire y gases diversos	5.14	2 010
Agua	12.31	<u>239</u>
		12 891

Estos gases incondensables se dejan escapar a la atmósfera, lo que en otras palabras quiere decir, que si no se efectúa ninguna depuración se están enviando a la atmósfera 1 015.0 kg de ácido sulfhídrico por hora. Por evidentes razones de los efectos tóxicos producidos por el ácido sulfhídrico, éste es un motivo suficiente para investigar la purificación del gas de escape. Sin embargo, éste no es el único motivo. El ácido sulfhídrico acompañado de cantidades apreciables de anhídrido carbónico ataca a todas las estructuras metálicas; su agresividad se manifiesta en particular al contacto con los cables eléctricos de cobre, en las piezas descubiertas también de cobre, de las máquinas eléctricas.

Esto nos indica que el ácido sulfhídrico incrementa los gastos de mantenimiento, sin embargo, el problema de su eliminación no es tan fácil de resolver, se trata de una masa de gas muy grande con una naturaleza muy particular a causa de su gran contenido de dióxido de carbono y humedad, así como de su contenido relativamente alto de ácido sulfhídrico.

La mayoría de los procesos para eliminar ácido sulfhídrico de los gases industriales, están basados en la naturaleza ácida del sulfhídrico. Es comprensible, que teniendo en estos gases (a tratar) dióxido de carbono, otro gas ácido, también será eliminado. Esto dió como resultado el desarrollo de procesos capaces de eliminar el ácido sulfhídrico en presencia del dióxido de carbono.

Los procesos que se han estudiado para solucionar el problema, han sido la oxidación en fase líquida del ácido sulfhídrico a azufre elemental en soluciones en las cuales no hay absorción de CO_2 y la absorción selectiva del ácido sulfhídrico en un medio líquido, el cual también absorbe CO_2 , pero a una velocidad menor.

El proceso típico de oxidación en fase líquida del ácido sulfhídrico, implica la absorción del H_2S en una solución ligeramente alcalina la cual contiene portadores de oxígeno. La regeneración de la solución se lleva a cabo mediante una oxidación por medio de aire. El ácido sulfhídrico es oxidado a azufre elemental. El aire también actúa como -

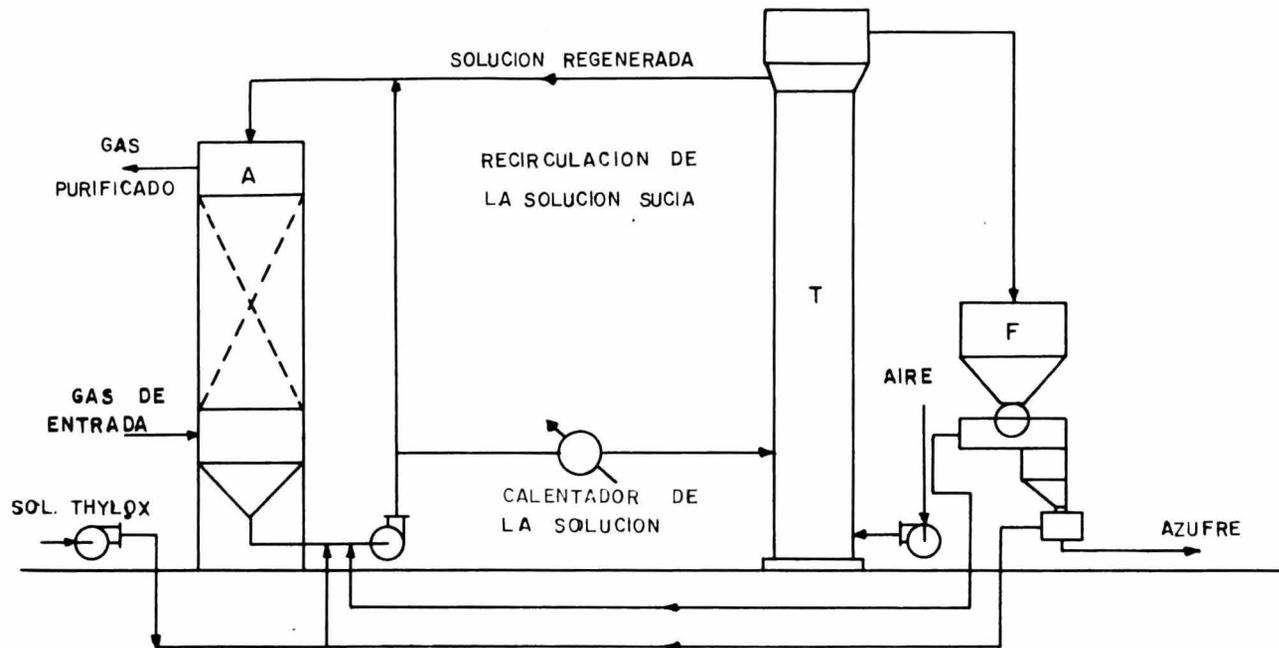
agente de flotación para el azufre, el cual es colectado en la superficie de la solución regenerada en forma de espuma. La espuma de azufre recolectada puede ser filtrada o centrifugada, lo cual produce una torta de azufre (sulfur cake), la cual puede ser recuperada como polvo seco o como una pasta húmeda.

A continuación se hará una descripción de los procesos que caen dentro de la clasificación de procesos de oxidación en fase líquida, únicamente mencionando aquellos que se puedan aplicar a nuestras necesidades, mencionando en cada uno de ellos sus ventajas y desventajas.

2.- ABSORCION POR SOLUCIONES ARSENICALES.

a).- Dentro de esta clasificación está el proceso llamado --Thylox.

Descripción del proceso: Un diagrama básico de flujo del proceso Thylox se muestra en la Fig. 4.1. El gas de alimentación entra en el fondo del absorbedor, en donde es lavado en contracorriente con la solución (neutra o ligeramente alcalina, la cual contiene tíoarseniato de sodio o de amonio como ingrediente activo). Esencialmente todo el ácido sulfhídrico es eliminado en esta operación. La solución sucia es bombeada desde el fondo del absorbedor pasando por un cambiador de calor, donde la solución se calienta aproximadamente hasta 110°F, hasta-



CLAVE

- A ABSORBEDOR
- T TIONIZADOR
- F FILTRO

Fig. 4.1.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIAGRAMA DE FLUJO BASICO DEL PROCESO THYLOX
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CURIEL

el fondo de un tñonizador o regenerador, dentro del cual la solución sucia fluye en forma ascendente dentro del tñonizador en donde es regenerada por medio de una corriente de aire en el mismo sentido. El aire no solo libera el azufre sino que también actúa como un agente de flotación para el azufre, el cual se colecta de la superficie de la solución en forma de espuma.

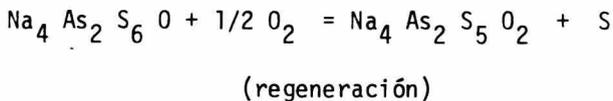
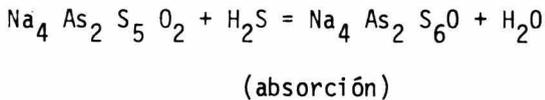
El nivel del líquido en el tñonizador es mantenido debajo de una compuerta sobre la cual la espuma de azufre fluye hacia el tanque-recolector de azufre. Como la torre de aereación o tñonizador se encuentra inundada por la solución sucia, la cual como ya se mencionó antes se regenera por el paso del aire a través de ella, cae por gravedad una vez regenerada hacia la parte superior del absorbedor.

El lodo de azufre, que se encuentra en el tanque recolector, es filtrado para su posterior procesamiento, para la preparación del producto final. El filtrado que se obtiene de la anterior operación, puede ser regresado a la corriente de solución sucia o puede ser parcial o totalmente descartado, teniéndose con esta operación un sistema de purga.

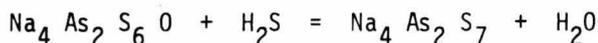
Normalmente, una pequeña porción de la solución es desechada del sistema para prevenir acumulación de tiosulfatos. El arsénico puede ser recuperado de este líquido mediante la adición de ácido y por medio de filtración del sulfuro de arsénico formado. El sulfuro de arsénico-

se disuelve en una solución de carbonato de sodio y se recircula al -- sistema.

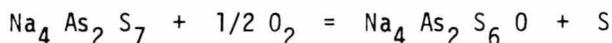
Reacciones químicas.- Los mecanismos de reacción que se llevan a cabo dentro de las diferentes fases del proceso, son muy complicadas debido a la posible existencia de una gran variedad de especies iónicas. Las reacciones principales implican el reemplazo de un átomo de oxígeno por un átomo de azufre en la molécula de tíoarseniato durante la absorción y viceversa durante la regeneración. Las reacciones -- pueden ser simbolizadas por las siguientes ecuaciones:



Estas dos reacciones se llevan a cabo a una alta velocidad y son indudablemente las dos reacciones principales que ocurren bajo la mayoría de las condiciones de operación. Cuando se trata de un gas que contiene concentraciones altas de ácido sulfhídrico o cuando se tienen tiempos de contacto prolongados, otras reacciones más lentas pueden -- llevarse a cabo:



(absorción)



(regeneración)

La solución es preparada disolviendo trióxido de arsénico y carbonato de sodio, en una proporción de 2 moles de carbonato de sodio a una mol de trióxido de arsénico, en agua. La solución resultante con tiene carbonato y bicarbonato de sodio, arsenito de sodio y ácido arsenioso el cual reaccionando con el ácido sulfhídrico y con el oxígeno - se convierte en tíoarseniato de sodio.

Durante la oxidación del arsenito, el pH es disminuido y el dióxido de carbono es gradualmente excluido. Cuando la solución es completamente oxidada, prácticamente no contiene dióxido de carbono.

Quando se está preparando la solución, es importante mante--ner una relación de cuando menos dos átomos de sodio por un átomo de arsénico. Si el sodio está presente en forma insuficiente, el pH decrece abajo de 7.5 y el sulfuro de arsénico se precipita. Como mejor opera el proceso es en un rango de pH de 7.5 a 8.

Parte del azufre se convierte a tiosulfato y debido a esta -

reacción, el tfoarseniato activo tiene que ser añadido continuamente - mediante la aportación de óxido de arsénico y carbonato de sodio.

La solución Thylox no es lo suficientemente alcalina para ab sorber el dióxido de carbono en un grado apreciable. La velocidad de - circulación de la solución que se maneja es tal que, un exceso conside rable de óxido de arsénico debe de ser mantenido, sobre la cantidad -- estequiométrica requerida para que reaccione con el ácido sulfhídrico.

La reactivación de la solución también se lleva a cabo con - exceso de oxígeno, comparando con la cantidad estequiométrica requeri da. La velocidad del flujo de aire reportada en la literatura varía de planta a planta, pero se cree que cerca de 5 moles de oxígeno por mol- de ácido sulfhídrico se requieren para obtener una buena reactivación- de la solución.

El calor de la reacción generado en forma considerable en la oxidación del ácido sulfhídrico a azufre elemental se disipa mediante- la evaporación de agua en el tñonizador. A medida que las soluciones - de baja concentración de arsénico son usadas y consecuentemente, gran- des volúmenes de líquido son circulados, no se encuentra un incremento apreciable en la temperatura de la solución. El azufre formado por es- te proceso, está en forma de una pasta consistente, de aproximadamente 50% de azufre finamente dividido y 50% de agua, más pequeñas cantida-- des de impurezas tales como el arsénico y otras sales solubles.

VENTAJAS

Las ventajas de este proceso son las siguientes: químicamente este proceso es aplicable para resolver nuestro problema. Aparte, se -- tiene una recuperación de azufre y la regeneración del solvente se lleva a cabo por medio de una aereación. Además este proceso se ha experimentado en el campo geotérmico de Larderello en Italia.

DESVENTAJAS

Como desventajas principales se tiene que: el tamaño del equipo de recuperación está en proporción directa a la cantidad de azufre - producido, lo que quiere decir que se requerirán recipientes extremadamente grandes para corrientes de gas que contengan grandes cantidades - de azufre.

ANÁLISIS ECONÓMICO.

En nuestro caso se tienen 1 015 kg de ácido sulfhídrico por - hora, lo que nos dá 24 360 kg de ácido sulfhídrico por día. Con un rendimiento teórico para este proceso del 90% se producirían 22 toneladas - por día de azufre aproximadamente. En la literatura se reporta que para que este proceso sea económico, se debe de tener un máximo de produc- - ción de azufre de 10 a 15 toneladas por día. Además, se reporta que este proceso dá mejores resultados para gases que contienen de 1 a 1000 - granos de H_2S por 100SCF teniéndose en nuestro caso 3 350 granos de --- H_2S por 100 SCF.

RESULTADOS

Por lo anterior y teniéndose además una capacidad de carga de la solución relativamente baja, se llega a la conclusión de que aunque este proceso es químicamente factible, no lo es en el aspecto económi--

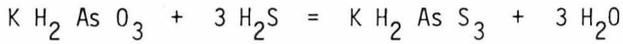
co, puesto que se producirían aproximadamente 22 toneladas por día de azufre, lo que nos daría como resultado un equipo muy costoso de recuperación. Y como la solución Thylox es corrosiva se requerirá equipo con protección.

Además, debido a las impurezas que contiene el azufre que se produce en este proceso, el mercado para esta forma de azufre se ve limitado ya que se tendría que usar dicho azufre en fungicidas agrícolas y productos similares, a menos que se siga un proceso de purificación por destilación, lo que incrementaría los costos.

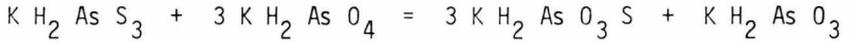
b).- Dentro de los procesos que efectúan oxidación en fase líquida por medio de absorción por soluciones arsenicales, se encuentra también el proceso llamado Giammarko-Vetrocoke. Este proceso está basado en la absorción y reacción del ácido sulfhídrico en arsenitos y arsenatos alcalinos.

Estos arsenitos y arsenatos alcalinos son formados a partir de una solución de carbonato de potasio activada con arsénico.

La química del proceso de eliminación del ácido sulfhídrico es bastante compleja pero puede ser representada por las siguientes ecuaciones:



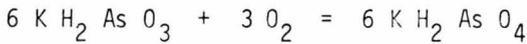
(absorción)



(digestión)



(acidificación)



(oxidación)

El paso en donde ocurre la absorción es muy rápido y es seguido por el paso de la digestión, en el cual el azufre se estabiliza en tal forma, que no se ve afectado por el CO_2 y el oxígeno.

La presión de vapor al equilibrio del ácido sulfhídrico es extremadamente baja sobre el mono-tioarseniato ($\text{KH}_2\text{AsO}_3\text{S}$) lo cual asegura cantidades despreciables de ácido sulfhídrico en el gas ya tratado. En el paso de acidificación el mono-tioarseniato se descompone en azufre elemental y ésto es logrado mediante una disminución del pH de la solución.

En el paso final de oxidación, se pone en contacto la solución con aire el cual regenera el arsénico y nos sirve como agente de flotación llevando al azufre a la superficie de la solución en forma de espuma.

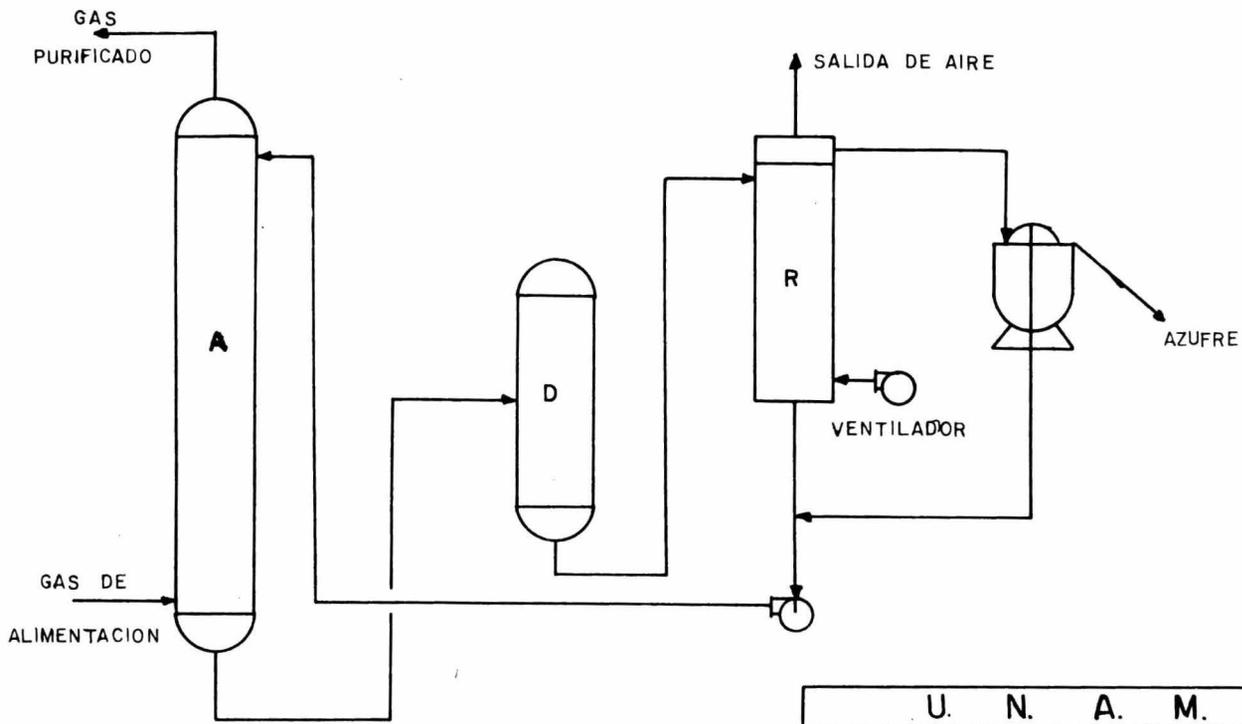
La espuma de azufre contiene aproximadamente 10% de azufre y 90% de solución, la cual es filtrada, lavada y después refiltrada para producir la pasta de azufre como producto final, la cual contiene pequeñas cantidades de arsénico.

En la Fig. 4.2 se muestra un diagrama de flujo del proceso de eliminación de H_2S Giammarko-Vetrocoke. El gas es alimentado al absorbedor donde es puesto en contacto en contracorriente con la solución de arsénico, la cual entra por la parte superior del absorbedor.

La solución sucia sale por la parte inferior del absorbedor y fluye hacia el digestor, el cual es un tanque con agitación. En el digestor se tiene un cierto tiempo de retención, el cual permite que se lleve a cabo la reacción de digestión, la cual es un poco lenta.

La solución es regenerada poniéndola en contacto con aire en el regenerador. El aire se pasa a través del regenerador y el azufre es liberado de la solución por flotación.

El proceso Giammarko-Vetrocoke puede operar en un rango de tem



- C L A V E
- A A B S O R B E D O R
 - D D I G E S T O R
 - R R E G E N E R A D O R

Fig. 4.2.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO GIAMMARCO-VETROCOKE
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CURIEL

peraturas de 70 a 300°F debido a la baja presión de vapor del H_2S sobre la solución y también por la velocidad alta de absorción del H_2S . Esto produce que en el gas de salida se tengan concentraciones muy bajas, casi despreciables, de H_2S .

Esto presenta una gran ventaja de este proceso sobre los de su tipo y además la capacidad de la solución hacia el H_2S es mucho mayor que la de otros procesos de oxidación líquida. Finalmente, la degradación de la solución y la corrosión del equipo, que son el principal problema de algunos procesos de oxidación líquida no lo son en el proceso Giammarko-Vetrocoke.

La principal limitación del proceso de eliminación de H_2S -- Giammarko-Vetrocoke, es que el gas de entrada no debe de exceder en -- 1.5% de H_2S .

En nuestro caso, se tiene una concentración de entrada de --- H_2S del 7.87% lo cual presenta un obstáculo insalvable para la aplicación de nuestro gas a este proceso. Aparte de las desventajas económicas que se mencionaron en el proceso anterior.

3.- ABSORCIÓN POR CATALIZADORES ORGANICOS.

De los procesos que usan catalizadores orgánicos y que se pueden adaptar a nuestras necesidades, se encuentran reportados en la lite

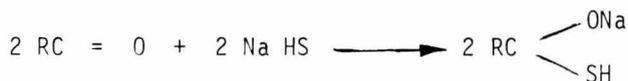
ratura, dos principalmente:

a).- Proceso Stretford ADA.- Este proceso usa una solución al calina, de las sales de sodio de los ácidos disulfónicos de antraquinonas. Se considera que este proceso se lleva a cabo en 5 etapas:

-Absorción de H_2S en el álcali:

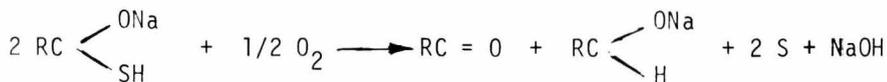


-Reducción del ácido disulfónico de antraquinona ADA por medio de la adición de azufre al grupo carbonilo:

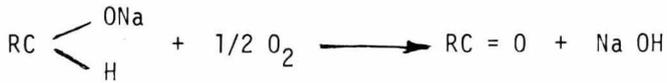


donde $RC = O$ es la molécula de ADA

-Liberación del azufre de la molécula reducida de ADA, mediante la interacción con el oxígeno disuelto en la solución:



-Reoxidación de la molécula reducida de ADA por medio de aire:



-Reoxigenación de la solución alcalina, lo que provee O_2 disuelto en la solución para ser utilizado en la etapa tercera del proceso.

Este proceso se descarta, puesto que requiere tiempos de reacción demasiado prolongados para prevenir que las reacciones no sean incompletas. Aparte, hay una gran pérdida de azufre por la formación de tiosulfato. Además, la capacidad de carga de azufre en la solución se ve limitada a estar dentro de un rango entre 50 y 100 ppm.

En vista de lo anterior, este proceso fué objeto de modificaciones para superar las desventajas anteriores. El principal objetivo de estas mejoras fué el de aumentar las velocidades de reacción. El aditivo que mayor éxito tuvo en lograr este propósito fué el vanadato de sodio. Inicialmente la meta fué la de incrementar la velocidad de reacción entre el sulfhidrato y el ácido disulfónico de la antraquinona para producir azufre. Sin embargo, se encontró que la velocidad de reacción dependía de la concentración de vanadatos.

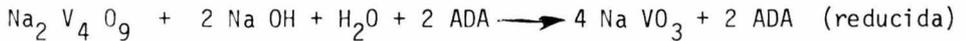
En esta nueva versión, el metavanadato de sodio reduce los productos intermedios (sales de sodio de los ácidos disulfónicos de antraquinona) mediante la aportación de oxígeno para la reacción total:



El azufre libre aparece cuando el ácido sulfhídrico (como -- sulfhidrato, SH^-) reduce el vanadio desde un estado pentavalente a un estado tetravalente ($\text{V}^5 \longrightarrow \text{V}^4$):



El vanadato se reoxida posteriormente y se hace reaccionar con una solución alcalina de antraquinona:



El oxígeno es reintegrado a la solución de ADA poniéndolo en contacto con una corriente de aire o de oxígeno:

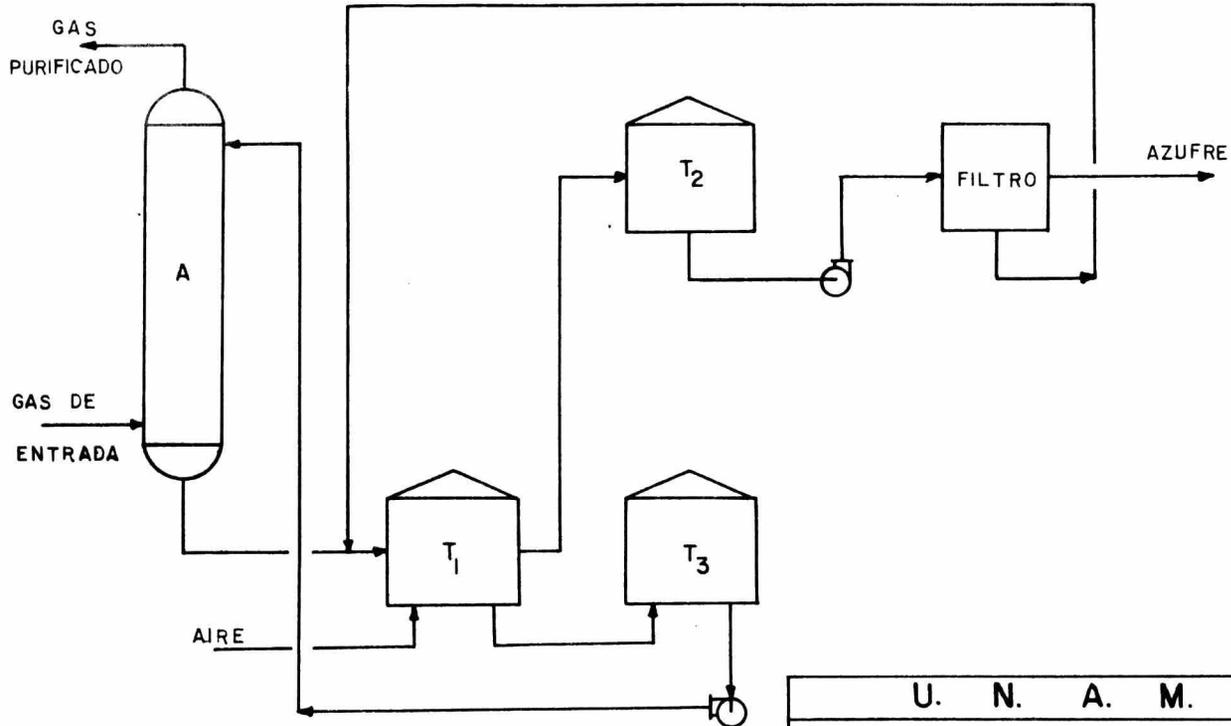


En la Fig. 4.3 se muestra un esquema del diagrama de flujo de este proceso.

No obstante las mejoras a las que fué sometido este proceso no es aplicable a nuestro caso, debido a las siguientes razones:

Fig. 4.3 Esquema del diagrama de flujo

-Se reporta en la literatura que este proceso resulta econó-



C L A V E

- A ABSORBEDOR
- T₁ TANQUE DE OXIDACION
- T₂ TANQUE DE ASENTAMIENTO
- T₃ TANQUE DE AGITACION

Fig. 4.3.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO SIRETFORD ADA
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CURIEL

mico para tratar gases que contengan de 10 a 700 granos de H_2S por 100 SCF. En nuestro caso se tienen aproximadamente 3 350 granos de H_2S por 100 SCF, por lo que se ve que cae muy fuera del rango económico repor-tado en la literatura.

-La solución circulante es alcalina por lo que recoge tam--bién CO_2 , lo que dá como resultado una formación de bicarbonato de so--dio.

DESVENTAJAS

-El azufre que se recupera en este proceso, viene contamina--do con vanadio, lo que reduce su campo de aplicación.

El tamaño del equipo de regeneración de la solución está en proporción directa con la cantidad de azufre producido, lo que en nues--tro caso resultaría un equipo de regeneración demasiado costoso.

Estas razones son lo suficientemente fuertes para descartar este tipo de procesos.

Otro proceso que cae dentro de esta clasificación es el pro--ceso llamado Perox. Este proceso se discutirá brevemente puesto que --presenta las mismas desventajas que el proceso anterior.

b).- Proceso Perox.- Este proceso fué desarrollado en Alema--nia después de la Segunda Guerra Mundial. Consiste en la absorción del ácido sulfhídrico en una solución acuosa de amoníaco la cual contiene--

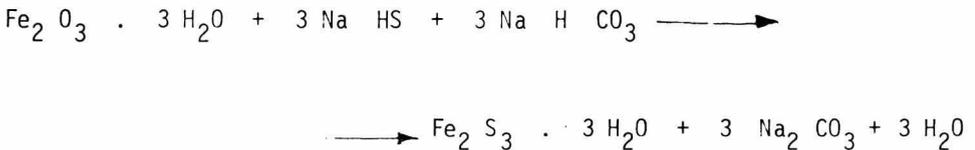
el 0.3% de un catalizador orgánico de oxidación, que usualmente es una hidroquinona, seguida por una oxidación del sulfhidrato de amonio a -- azufre elemental poniendo en contacto a la solución con aire.

El diagrama de flujo para este proceso es bastante simple y similar al de los otros procesos de oxidación. El gas que contiene ácido sulfhídrico se pasa primero a través de un enfriador, en donde se ajusta la temperatura mediante el contacto directo del gas con agua. De aquí el gas fluye hacia un absorbedor en donde se pasa en contracorriente con la solución Perox y aquí prácticamente todo el H_2S es eliminado. La solución se regenera poniéndola en contacto con aire y de aquí se regresa al absorbedor. En el regenerador el azufre elemental se separa en forma de espuma. De allí se pasa a un filtro de donde sale para seguir su proceso de refinación. El filtrado obtenido se regresa a la solución circulante.

4.- ABSORCION POR SUSPENSIONES DE OXIDO DE FIERRO.

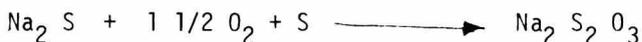
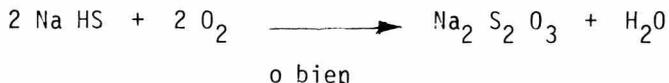
Un paso lógico en el desarrollo de procesos que emplean líquidos en ciclos regenerativos fué el de la utilización de la reacción entre el óxido de fierro y el ácido sulfhídrico seguido por la conversión del sulfuro de fierro a óxido de fierro y azufre elemental. Existen varios procesos que usan suspensiones de óxido de fierro. La química de todos estos procesos está basada en la reacción del ácido sulfhídrico con un compuesto alcalino, que puede ser carbonato de sodio o de

amonio, seguido de la reacción del sulfhidrato con óxido de hierro. La regeneración se efectúa mediante la conversión del sulfuro de hierro a azufre elemental y óxido de hierro por medio de aereación. Las siguientes ecuaciones representan el mecanismo de esta reacción:



Aparte de estas reacciones, hay varias reacciones secundarias (la mayoría dan compuestos indeseables de azufre) que ocurren en estos procesos, los cuales dependen de las condiciones de operación y de la composición del gas que se va a tratar. Normalmente hay una formación de tiosulfato lo cual es inevitable.

La formación del tiosulfato puede ser de acuerdo con las siguientes reacciones:

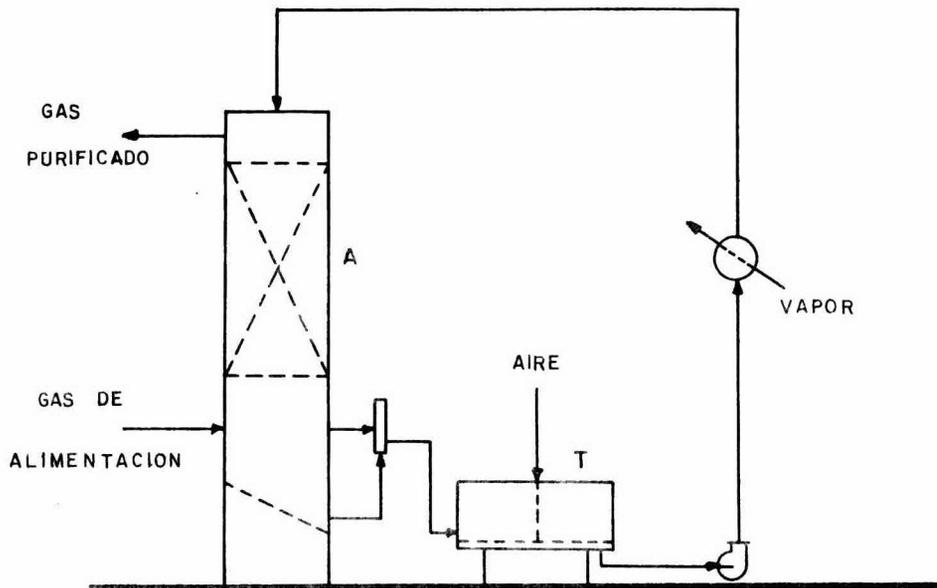


Dentro de los procesos que usan suspensiones de óxido de fierro, se describirá únicamente uno, el cual ha sido experimentado en geotermia y es el que se reporta como más factible en la literatura.

a).- Proceso Ferrox.- Un diagrama de flujo del Proceso Ferrox se muestra en la Fig. 4.4 La solución circulante (normalmente compuesta de carbonato de sodio e hidróxido férrico) se bombea hasta la parte superior del absorbedor donde es puesta en contacto en contracorriente con el gas de alimentación, el cual se introduce en la base del absorbedor. La solución que contiene el ácido sulfhídrico fluye desde la base del absorbedor hasta un regenerador o tñonizador, en donde se forma azufre elemental, mediante el contacto de la solución con aire. El azufre se acumula en la superficie de la solución en forma de espuma, de donde pasa a un tanque recuperador de azufre. La solución regenerada se bombea desde el tñonizador hasta el absorbedor pasando por el cambiador de calor, completándose de esta manera el ciclo.

La solución es puesta en circulación a una velocidad tal que se tenga un exceso de hidróxido de fierro de dos a tres veces más que el estequiométrico, para que se tenga una reacción completa con el H_2S presente. Se ha establecido que los requerimientos de oxígeno para la oxidación del sulfuro de fierro, deben de estar dentro del cociente de cerca de 10 moles de oxígeno a una mol de ácido sulfhídrico.

Los sólidos obtenidos en los filtros contienen de un 30 a -



CLAVE
A **ABSORBEDOR**
T **TIONIZADOR**

Fig. 4. 4.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO FERROX
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CURIEL

un 50% de azufre elemental, aproximadamente un 50% de humedad y de un 10 a 20% de sales (carbonato de sodio e hidróxido de fierro).

Este proceso presenta las siguientes desventajas:

-En el filtrado, como se mencionó con anterioridad, se pierden hidróxido de fierro y carbonato de sodio, los cuales tienen que -- ser añadidos continuamente a la solución. Esto afecta económicamente, puesto que se llegará a un punto en donde la cantidad de azufre recuperable es tan pequeña que la regeneración de la solución resulta anti--económica.

-La Agresividad de la solución tratada hacia los materiales (equipos), de acero al carbono, provoca la utilización de equipo que - resista la corrosión, lo que resulta antieconómico.

-Como en los demás procesos de oxidación en fase líquida, - el tamaño del equipo de recuperación está en proporción directa con la cantidad de azufre producido. Para este proceso se tiene reportado un rendimiento de aproximadamente un 90%, lo cual daría en nuestro caso - 22 toneladas/día de azufre, lo que nos produciría un alto costo en el equipo de recuperación.

-La instalación es muy costosa para su rendimiento a total-capacidad. La explotación que es complicada exige mucha mano de obra y

sus gastos de mantenimiento son muy elevados a causa de la agresividad de los gases de contacto con los materiales.

Todas estas desventajas nos hacen llegar a la conclusión -- que estos procesos no pueden ser aplicados satisfactoriamente a nues-- tras necesidades.

Otros posibles métodos de eliminación del ácido sulfhídrico en presencia de CO_2 , pueden ser por absorción. Un ejemplo típico de es te tipo de procesos es el de la absorción en soluciones de aminas.

5.- PROCESOS CON ABSORCION EN SOLUCIONES DE AMINAS.

De las soluciones de aminas que más comunmente se usan para el tratamiento de gases son: Monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), tetraetanolamina (TEA) y metildietanolamina (MDEA). Estas son respectií vamente una amina primaria, una secundaria y dos aminas terciarias.

Las aminas primarias y secundarias absorben tanto al ácido sulfhídrico como al dióxido de carbono, por lo que se discutirán única mente los procesos con aminas terciarias.

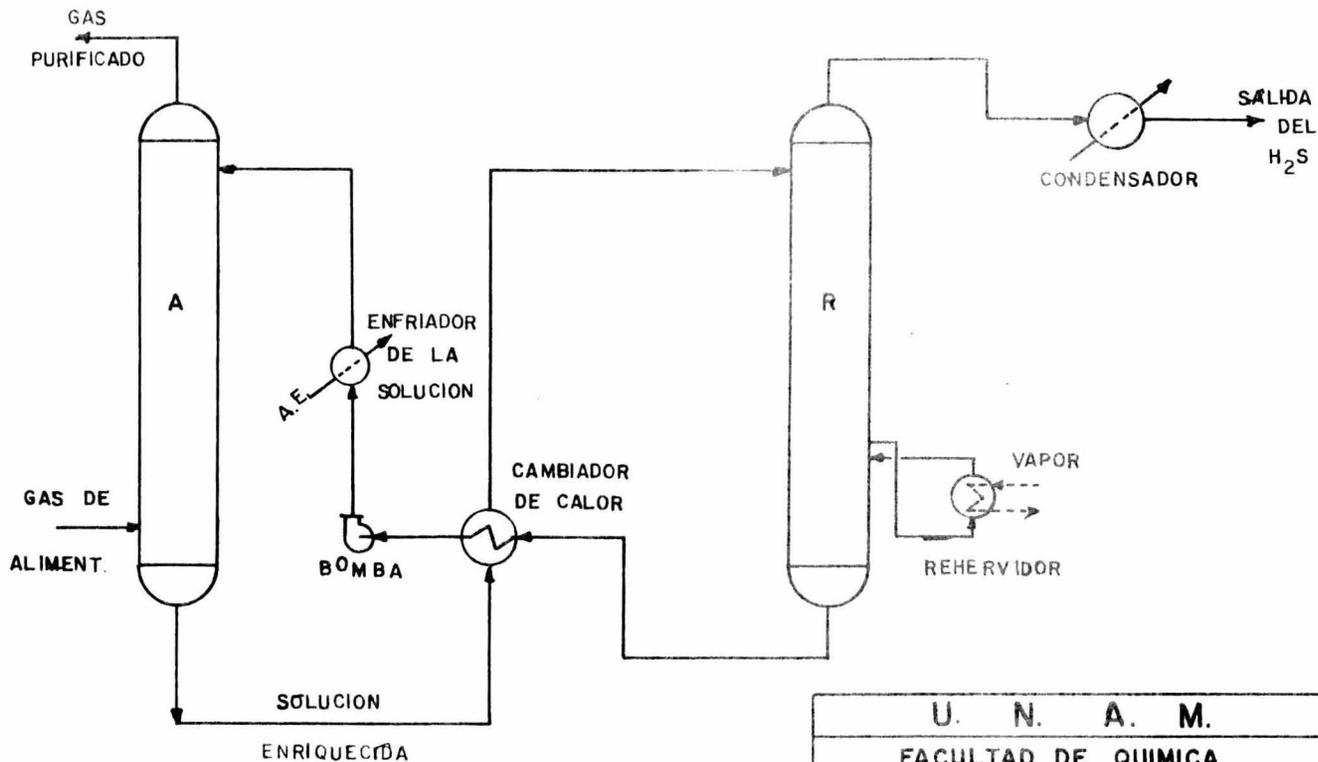
La selectividad de este proceso se debe principalmente a -- una diferencia considerable en la velocidad de absorción del ácido -- sulfhídrico y el CO_2 .

El ácido sulfhídrico es capaz de reaccionar directamente -- con las aminas terciarias formando sulfuros de la amina y bisulfuros. La velocidad de esta absorción está gobernada por medio de una difu--- sión física. El dióxido de carbono reacciona directamente con las ami- nas primarias y secundarias para formar un carbonato. Con las aminas - terciarias, sin embargo, la formación del carbonato es mucho más diff- cil de que se lleven a cabo, debido a que el dióxido de carbono siendo el anhídrido de un ácido, no puede reaccionar directamente con este ti- po de compuestos y aunque el mecanismo exacto de esta absorción se des conoce, varios investigadores han mostrado que está gobernado por me-- dio de una reacción química lenta.

El uso de aminas para la eliminación de ácido sulfhídrico - en un proceso regenerativo, está basado sobre el hecho de que a bajas- temperaturas las aminas como el amoníaco, forman sales con el ácido -- sulfhídrico, el cual se disocia fácilmente por medio de calentamiento. Durante la regeneración, el ácido sulfhídrico volátil se separa de la- amina, la cual es relativamente no volátil.

Para eliminar el ácido sulfhídrico de la solución, se usa - vapor, el cual es generado mediante la ebullición de la solución de la amina. Este paso sirve para regenerar la solución. El diagrama de flu- jo típico para este proceso se presenta en la Fig. 4.5.

En este proceso el gas que contiene el H_2S entra en la base



CLAVE

- A** ABSORBEDOR
- R** REACTIVADOR

Fig. 4.5.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DE ABSORCION EN SOLUCION DE AMINAS
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CUIEL

del absorbedor, dentro del cual fluye en forma ascendente y en contracorriente con la solución absorbente, en este caso la amina terciaria. El gas purificado sale por la parte superior de la torre. La solución que contiene al ácido sulfhídrico llamada solución rica o sucia, sale por el fondo del absorbedor y fluye hacia el reactivador pasando por uno o unos cambiadores de calor.

El absorbedor y el reactivador, son torres empacadas a torres con platos de burbujeo. En el reactivador, la solución fluye en forma ascendente, en donde es calentada y por lo tanto liberada del ácido sulfhídrico, por medio de vapor, el cual fluye en forma ascendente. Este vapor es generado en un rehervidor, que se encuentra generalmente en la base de la torre, en donde la solución se pone en ebullición. (1) El ácido sulfhídrico y el vapor pasan de la parte superior de la torre a un condensador, en donde el vapor se condensa y se elimina del gas. De este paso se obtiene H_2S listo para cualquier uso. La solución que cae en la base del reactivador, ha sido esencialmente liberada de H_2S , de aquí se recircula a través de un cambiador de calor y después se pasa por un enfriador, en donde la solución se enfría con aire o agua, para después regresarla al absorbedor.

(1) El calor para el rehervidor es suministrado por vapor de agua, --- aceite caliente, fuego directo o de otras maneras. En algunos procesos el vapor es introducido directamente en la torre de reactivación.

La principal desventaja de los procesos que usan aminas, es el alto consumo de calor durante la regeneración de la solución. Se han hecho modificaciones a estos procesos para que se tenga una cierta economía en el consumo de calor, pero esto usualmente conduce a que se tenga una corrosión excesiva en el equipo de acero al carbono. Además, las aminas son sustancias volátiles y están sujetas a una degradación química, lo que da como resultado una pérdida cuantiosa de estos productos, los cuales son relativamente caros.

Otras desventajas de este proceso son: que se requiere un equipo costoso de regeneración, que haya una absorción simultánea de dióxido de carbono y que se regenere el H_2S .

Todas estas desventajas guían a la búsqueda de un proceso en el cual se eviten al máximo este tipo de dificultades y además que resulte económicamente atractivo.

De este proceso se hablará en el capítulo siguiente, en el cual se hará un estudio más a fondo del problema y en donde se llegará a la conclusión final.

C A P I T U L O V

PROCESO DE OXIDACION DIRECTA

- 1.- Descripción del proceso de Oxidación Directa.
 - a) Proceso de Claus Modificado.
 - b) Método de Oxidación Directa.
- 2.- Reacciones.
- 3.- Estudios Catalíticos.
- 4.- Variables del Método de Oxidación Directa y sus Efectos.
 - a) Efecto de la Composición del Gas de Entrada.
 - b) Efecto de la temperatura en la conversión del Acido Sulfhidrico.
 - c) Efecto del Espacio-Velocidad en la Conversión del Acido Sulfhidrico.
- 5.- Selectividad.
- 6.- Envenenamiento del Catalizador.
- 7.- Conclusiones.

Después de haber revisado los métodos para la eliminación del ácido sulfhídrico que se encuentran reportados en la literatura, se llegó a la conclusión de que el método idóneo que nos resolverá el problema de nuestro gas es el método comercialmente llamado "Proceso de Oxidación Directa".

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DIRECTA.

En el proceso de oxidación directa, el oxígeno contenido en el aire reacciona con el ácido sulfhídrico sobre un catalizador de bauxita, para producir azufre, usualmente en varias etapas.

En este método se tiene una aplicación lógica en situaciones donde el gas ácido contiene insuficiente ácido sulfhídrico para que se pueda llevar a cabo una combustión estable. Los procesos que se usan actualmente para la recuperación de azufre a partir de ácido sulfhídrico son modificaciones del proceso Claus. En este proceso una tercera parte del ácido sulfhídrico se quema a dióxido de azufre, el cual se hace reaccionar con las dos terceras partes remanentes del ácido sulfhídrico sobre un catalizador, para dar azufre elemental.

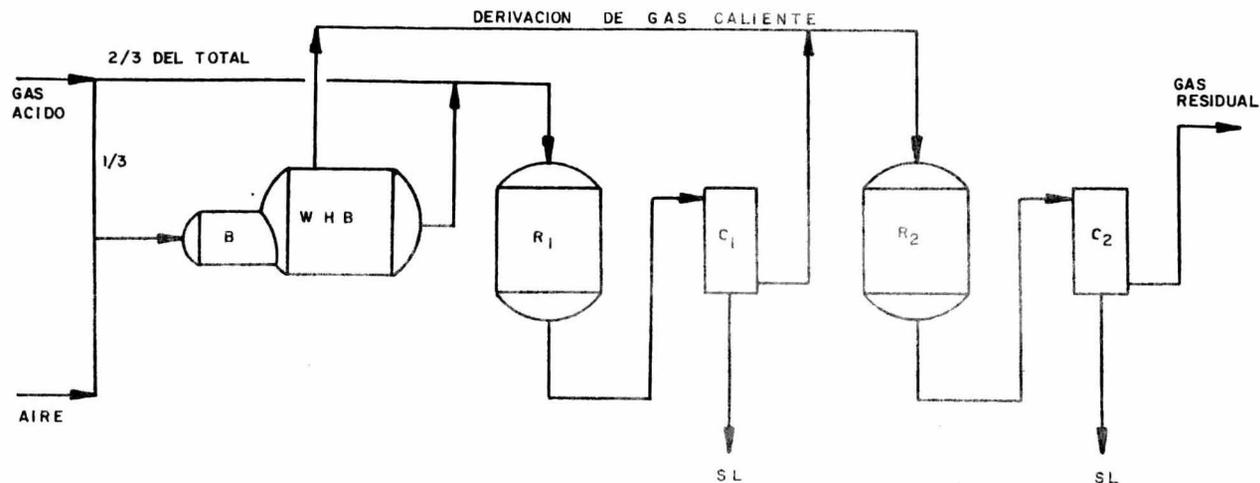
a).- Proceso Claus Modificado.- El proceso Claus es uno de los métodos más antiguos para producir azufre elemental mediante la oxidación del ácido sulfhídrico con aire. I.G. Farbenindustrie utilizó una forma del proceso en dos etapas, en la cual una tercera parte del H_2S

se quemó completamente hasta formar el dióxido de azufre en la primera etapa. El producto gaseoso del paso anterior se mezcló con las dos terceras partes remanentes del ácido sulfhídrico y se pasaron a un convertidor catalítico, dentro del cual el H_2S y el dióxido de azufre forman azufre elemental y agua. (ver fig. 5. a.)

En la forma actual del proceso, un número de etapas (usualmente dos ó más) de reactores catalíticos, se usan para incrementar la producción de azufre, ya que si se usara una sola etapa, se obtendría una alta temperatura de salida en el convertidor, lo cual podría limitar el rendimiento a cerca de un 75% del valor teórico.

Sawyer et al. describieron un proceso para hacer azufre a partir de H_2S en Industrial Engineering Chemistry, Vol. 42. pg. 1944 (1950). En la primera etapa el ácido sulfhídrico se oxidó con aire en un horno, el cual operaba a aproximadamente 1900 °F. Los vapores de azufre y el producto gaseoso se enfriaron hasta 750 °F y se pasaron a través de dos convertidores catalíticos en serie con un condensador de azufre después de cada convertidor. El azufre producido en el horno es cerca del 50% del valor teórico y en conjunto con los dos convertidores, la recuperación de azufre del 80%.

b).- Método de Oxidación Directa.- Se presentó la posibilidad de que se podría desarrollar un proceso en el cual no se tuviera horno sino sólo reactores catalíticos. El proceso se simplificará si la máxi-



C L A V E

- B QUEMADOR
 W H B CALDERA DE CALOR DE ESCAPE
 R₁ CONVERTIDOR CATALITICO PRIMARIO
 R₂ CONVERTIDOR CATALITICO SECUNDARIO
 C₁ CONDENSADOR PRIMARIO
 C₂ CONDENSADOR SECUNDARIO
 S L AZUFRE LIQUIDO

SE ADICIONA SUFICIENTE AIRE PARA QUEMAR EL H_2S a SO_2 Y TODOS
 HIDROCARBUROS A CO_2 EN UNA TERCERA PARTE DEL GAS ACIDO

Fig. 5.a.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
PLANTA CLAU. ESQUEMA DEL PROCESO A FLUJO EN PARTES
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CUIEL

ma temperatura en los reactores fuera limitada, entonces se podría tener la posibilidad de oxidar al ácido sulfhídrico.

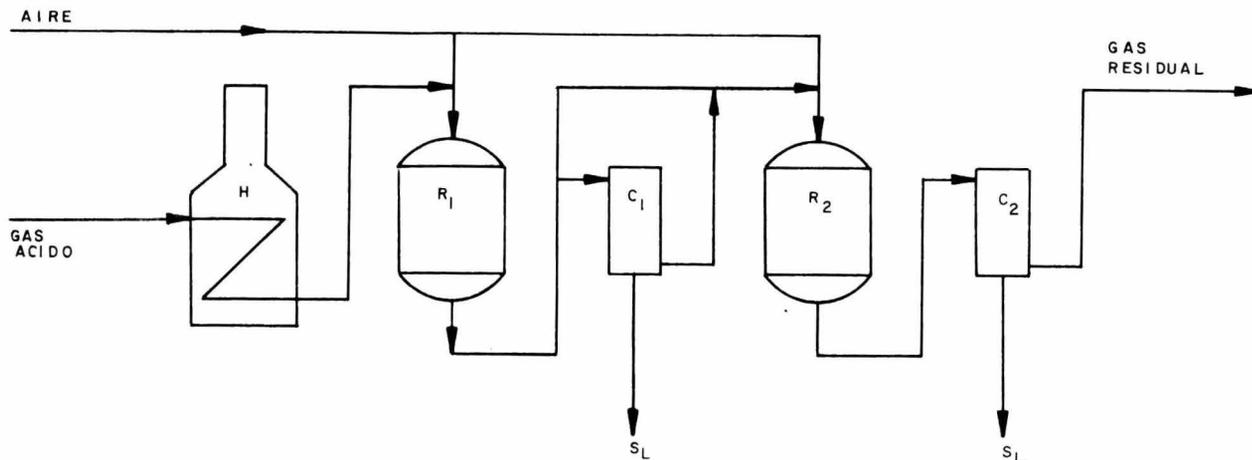
En un sistema como el anterior, una porción más importante de H_2S puede ser eliminada de la corriente principal por medio de una oxidación directa a azufre si el nitrógeno diluyente pudiera ser tolerado en el producto gaseoso.

El proceso de oxidación directa puede ser usado en una forma ventajosa cuando se vayan a procesar mezclas de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, demasiado pobres en ácido sulfhídrico para mantener una combustión no catalítica.

En el proceso estándar, se tendría que añadir combustible a este gas ácido para que pudiera operar el horno.

En general, para una planta de oxidación directa, (ver fig. 5. b.) el aire y/o el gas ácido son precalentados y alimentados a un reactor catalístico seguido por un condensador y por otro reactor. Como en otros tipos de plantas, los procesos de oxidación directa requieren de dos reactores para obtener la máxima rentabilidad. El segundo reactor usualmente funciona para obtener conversiones al equilibrio de H_2S y SO_2 de azufre y agua.

El gas ácido es precalentado a una temperatura tal que cuando éste se mezcle con el aire requerido tenga la temperatura de entrada ---



76

Fig. 5.b.

C L A V E

H	PRECALENTADOR DE FUEGO INDIRECTO
R ₁	CONVERTIDOR CATALITICO PRIMARIO
R ₂	CONVERTIDOR CATALITICO SECUNDARIO
C ₁	CONDENSADOR PRIMARIO
C ₂	CONDENSADOR SECUNDARIO
S _L	AZUFRE LIQUIDO

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
PROCESO DE OXIDACION DIRECTA DE PAN AMERICAN USO DE CONVERTI- DORES CATALITICOS.
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CURIEL

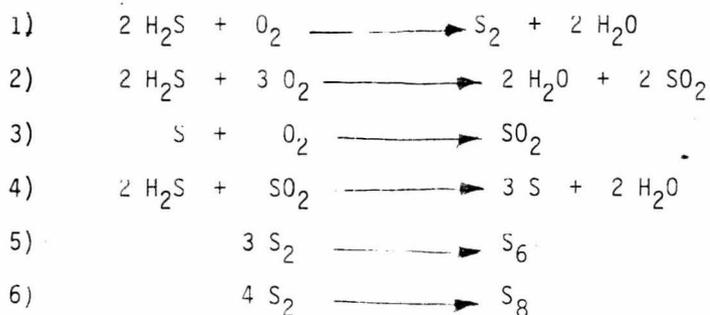
correcta para el primer reactor catalítico.

Una planta de oxidación directa podría ser usada en cualquier gas que contenga suficiente H_2S para justificar un precalentamiento hasta 400 °F.

Los productos de reacción son enfriados para eliminar el azufre y los gases remanentes son precalentados con gas derivado del primer reactor, mezclado con aire adicional y se pasa a un segundo reactor. -- Los gases que salen del segundo reactor se enfrían para eliminar el azufre y después se escapan a la atmósfera.

□ 2.- REACCIONES.

Algunas de las reacciones posibles en este proceso de oxidación directa son:



Las reacciones 1) y 2) son reacciones primarias en las que toman parte los gases de alimentación, ácido sulfhídrico y oxígeno, mientras que las reacciones 3) y 4) son reacciones secundarias, las cuales involucran los productos de las reacciones primarias.

Las ecuaciones 5) y 6) representan cambios entre las formas moleculares de azufre en el vapor, a temperaturas arriba de 1200 °K y abajo de 2000 °K, la única especie molecular estable de azufre es la forma diatómica. Abajo de 1200 °K y arriba de 300 °K, existe un complicado equilibrio entre el S_8 , S_6 y S_2 , de composición dependiente de la temperatura y de la presión parcial total de azufre.]

Preunen y Schupp (1) reportaron datos suficientes sobre la densidad de vapores de azufre.

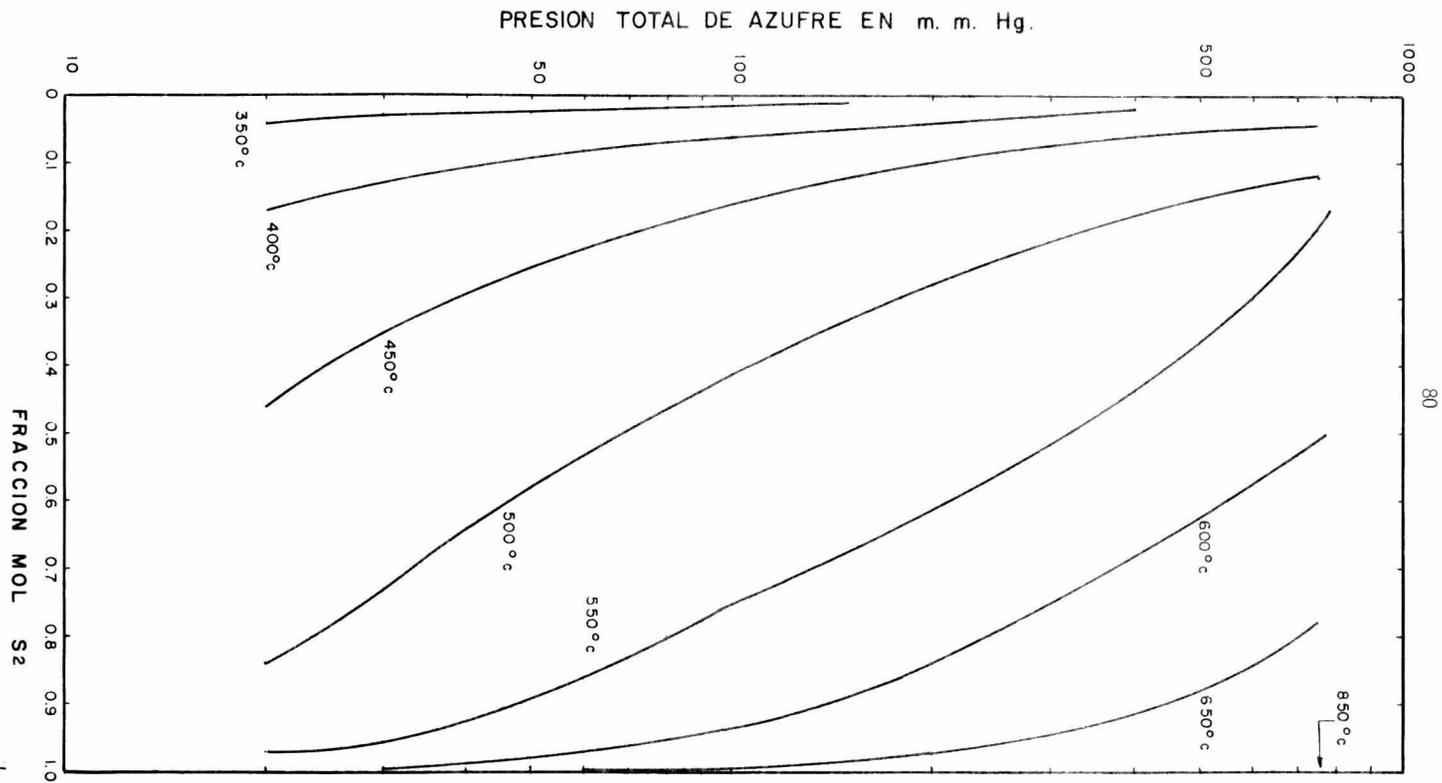
Kelley (2) revisó los datos anteriores y calculó los cambios de energía libre para este equilibrio. Basándose sobre las constantes de equilibrio calculadas, las variaciones sistemáticas de S_8 , S_6 y S_2 -- con la temperatura y la presión han sido desarrolladas y se presentan en las Figs. (5.1), (5.2) y (5.3) (3).

Recientemente Klemm y Kilian (4) repitieron este trabajo -- para un rango de temperaturas entre 450 a 850 °C con un equipo más moderno y obtuvieron pesos moleculares ligeramente más altos de los que obtuvieron Preuner y Schupp.

La Fig. (5.4) (5) representa el tipo de variación obtenida --- entre las especies moleculares de azufre a una atmósfera de presión total de azufre, arriba del punto de ebullición del azufre y abajo de la presión de vapor de saturación del azufre.

Se han propuesto un gran número de catalizadores para estas reacciones, los cuales aparecen reportados en la literatura. De éstos se incluye: Al_2O_3 , carbones activados, gel de sílice, sulfatos de Al^{+++} y Fe^{++} y los álcalis y tierras alcalinas de metales, sulfuros de metales y compuestos alcalinas (6).





VARIACION DEL AZUFRE DIATOMICO CON LA TEMPERATURA Y PRESION CUANDO LA PRESION TOTAL ES DEBIDA A AZUFRE

Fig. 5, 1.

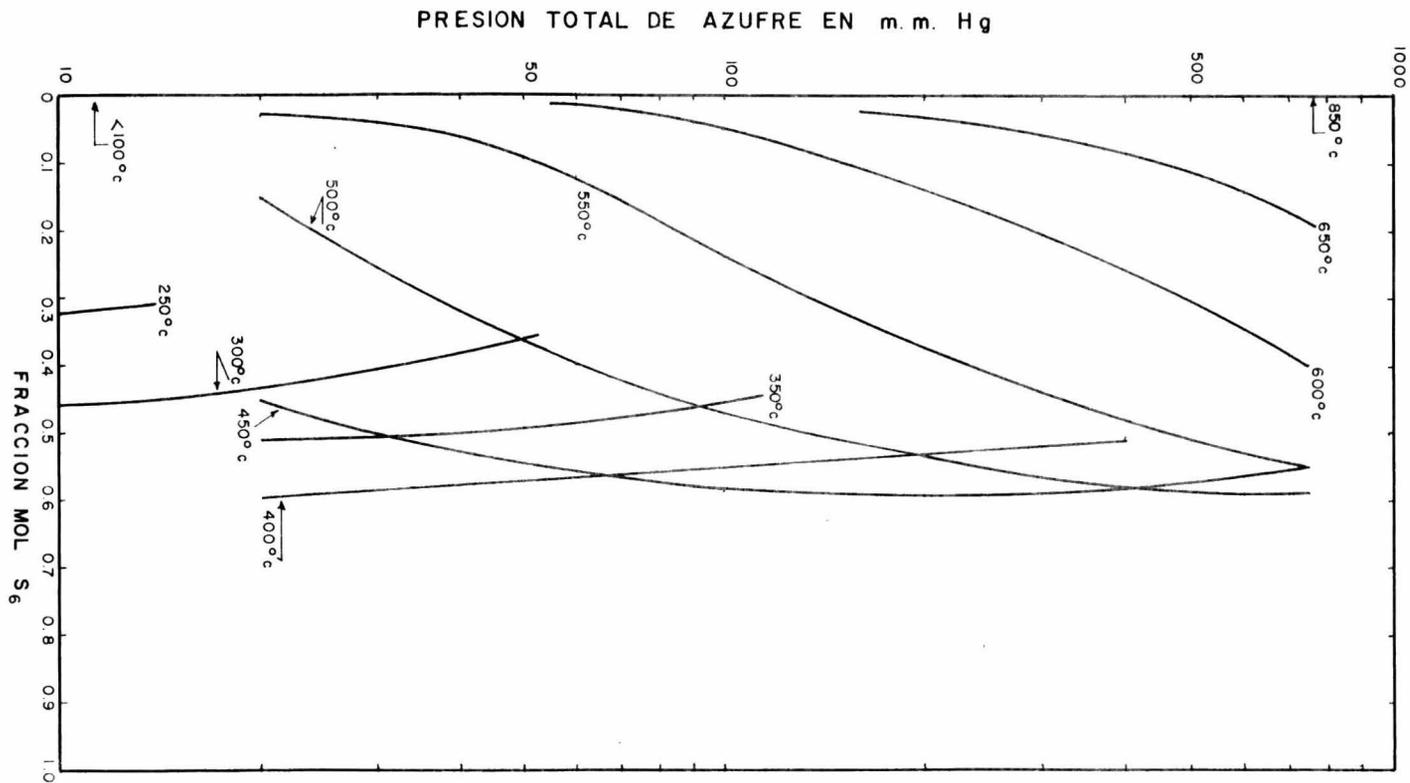
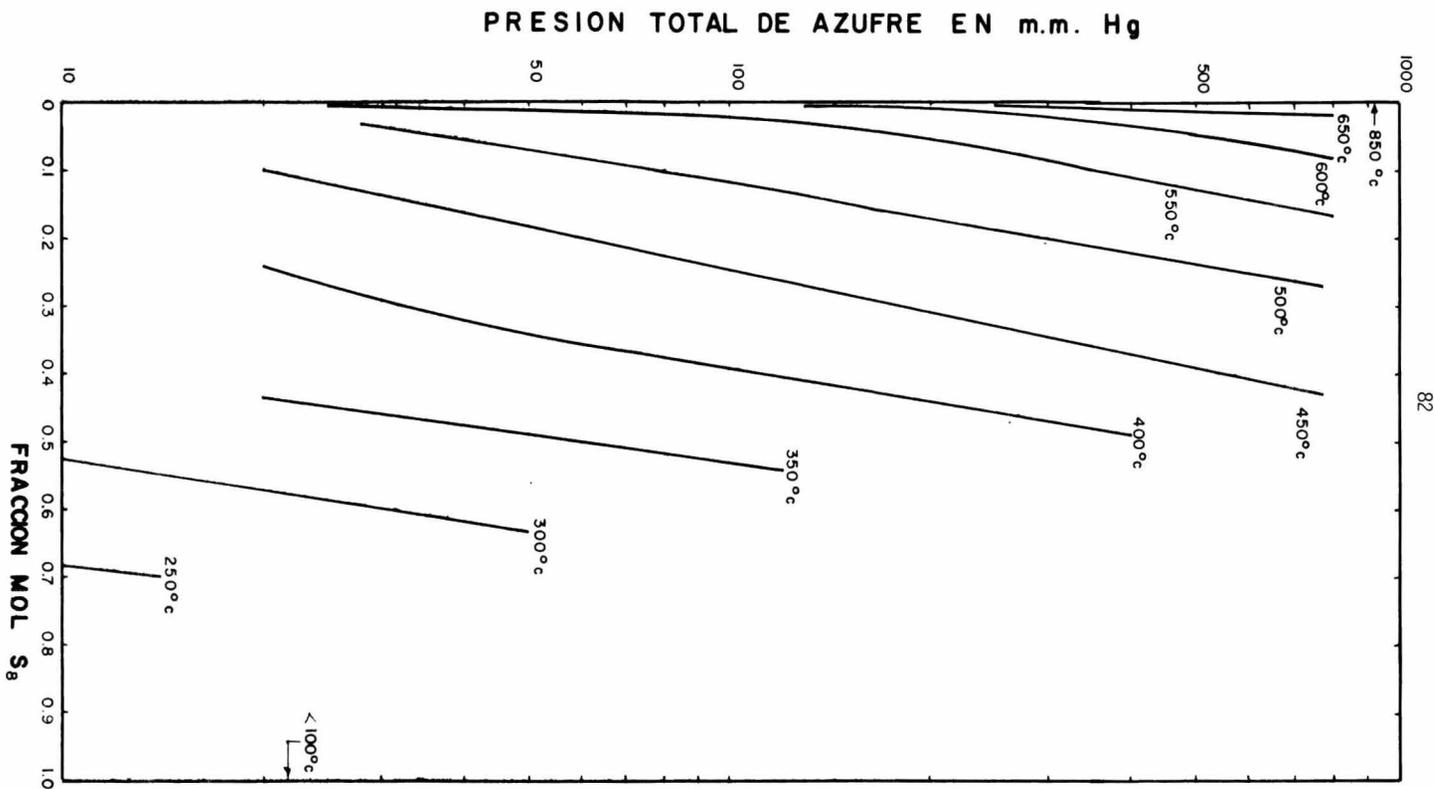
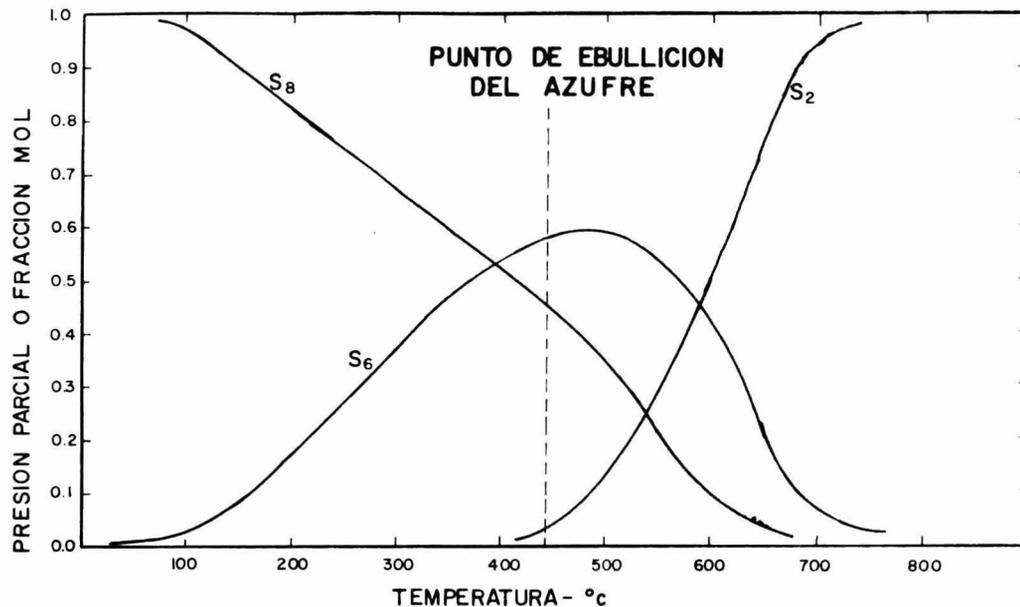


Fig. 5.2.



VARIACION DEL AZUFRE DETATONICO CON LA TEMPERATURA Y LA PRESION CUANDO LA PRESION TOTAL ES DEBIDA AL AZUFRE

Fig. 5. 3.



$P_{S_8} + P_{S_6} + P_{S_2} + P_S = 1$ ATMOSFERA ARRIBA DEL PUNTO DE EBULLICION

$P_{S_8} + P_{S_6} + P_{S_2} + P_S =$ PRESION DE VAPOR ABAJO DEL PUNTO DE EBULLICION.

Fig. 5. 4.

U. N. A. M.

FACULTAD DE QUIMICA

EQUILIBRIO ENTRE LAS ESPECIES
MOLECULARES DEL AZUFRE

TESIS PROFESIONAL

RAFAEL DIAZ CURIEL

De todos éstos, la bauxita aparece como el más importante, puesto que combina el bajo costo, durabilidad y alta actividad. En esencia la bauxita es un hidrato de alúmina, impurificado por cantidades variables de óxido de fierro.

La composición teórica de la bauxita es:

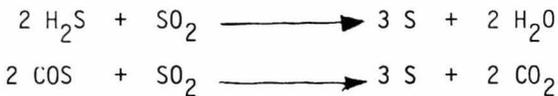


Además de alúmina, óxido de fierro y agua, existen en la bauxita SiO_2 , CaO , MgO , TiO_2 .

3.- ESTUDIOS CATALITICOS.

Para los propósitos en la investigación experimental de la conversión catalítica como la segunda etapa en el proceso, de oxidación directa se asume que la conversión en equilibrio calculada de azufre se logró en la etapa de combustión a alta temperatura. A una temperatura de combustión de 1280 °K., se calculó una conversión de 69.4% y que esta cantidad debe de ser la removida antes que la corriente entre a la cámara catalítica.

Muchas de las corrientes comerciales de H₂S contienen apreciables cantidades de dióxido de carbono e hidrocarburos ligeros. Se ha establecido que la combustión a alta temperatura de un gas sirve, con buen resultado, para la conversión de parte de estos compuestos de carbono a sulfuro de carbonilo. Por lo tanto, el efluente de la unidad de combustión contendrá azufre, nitrógeno, vapor de agua, dióxido de azufre, sulfuro de carbonilo, y ácido sulfhídrico que no reaccionó. Si la combustión es llevada a cabo con las proporciones adecuadas de aire, el efluente contendrá la cantidad estequiométrica de SO₂ necesario para convertir todo el sulfuro de carbonilo y H₂S a azufre de acuerdo con las siguientes reacciones:



El catalizador usado en la etapa final del proceso de recuperación debe, por lo tanto, promover estas dos reacciones eficientemente. Por lo tanto, la actividad del catalizador de bauxita comercial fué probada en cada una de estas reacciones separadamente lo mismo que para la oxidación de CS_2 y la bauxita es sugerida en la literatura (6), (10), como el más eficiente para la conversión de COS y CS_2 con SO_2 .]

El reactor catalítico (Fig. 5.c.) contiene un tubo de sillimanite de 1 1/2 in. I.D., de 36 in. de largo, calentado eléctricamente por medio de resistencias de alambre de nicromo. La cama del catalizador ocupa la mitad del tubo con 18 in. Los gases reactantes fueron introducidos por medio de reguladores de presión y flujómetros. El agua es introducida por medio de una saturación de nitrógeno con vapor de agua a una temperatura controlada. -- El condensador depósito de azufre, lo mismo que. -- En las líneas de salida se mantiene el punto de fusión del azufre para mantener el agua dentro en forma de vapor y que sirva como solvente para más reacción entre SO_2 y H_2S . El catalizador usado fué Porocel de 4-8 mesh, el cual es una bauxita -- activada con bajo contenido de hierro y con el 2% de contenido volátil.

En un experimento típico, el catalizador es cargado y el reactor fué llevado a 250-300 °C. Cuando la temperatura tomada es relativamente constante, los reactantes son introducidos y se ajustan las velocidades de flujo. La reacción es conducida y se procede hasta los últimos 15 minutos para purgar el sistema con los productos de reacción. Luego de esto, la temperatura fué marcada, los gases de salida son desviados a un lavado analítico con un intervalo de tiempo definido. El azufre líquido fué pesado y la producción de H_2S que no reaccionó + SO_2 se determinó analíticamente. El método de análisis que fué usado es el de absorber de H_2S que no reaccionó y SO_2 en NH_4OH concentrado. El total del gas de donde fué quemado el azufre es determinado por titulación dometrica en --

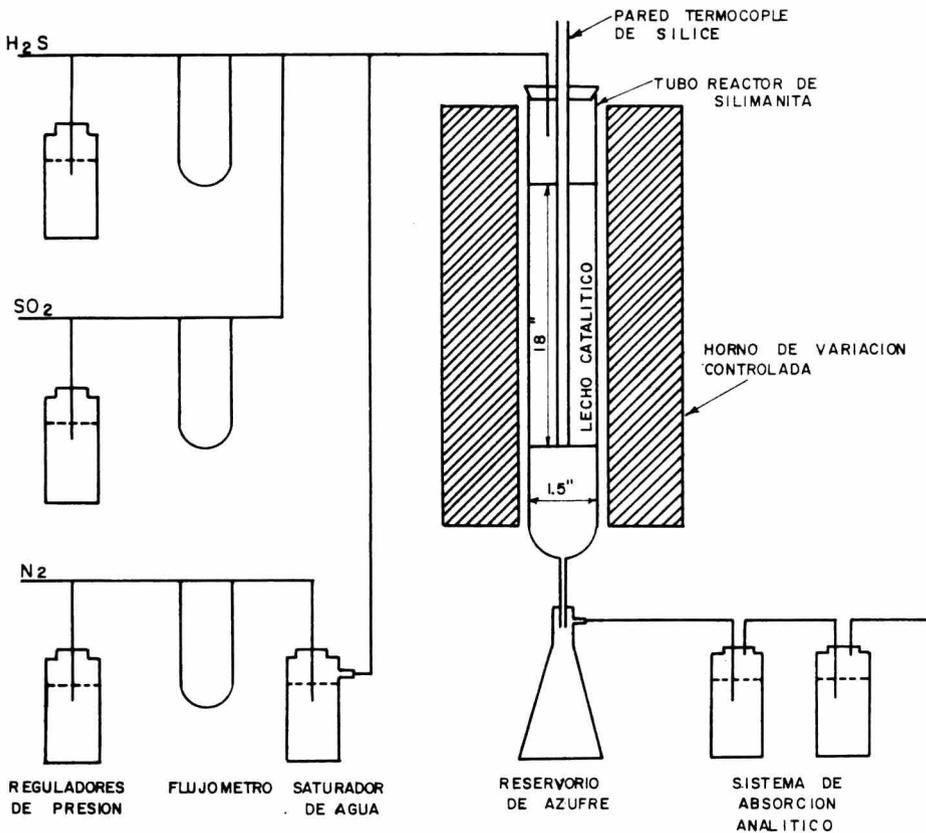


Fig. 5.c.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
REACTOR CATALITICO EXPERIMENTAL
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CUIEL

una alicuota de la muestra; en otra alicuota, el H_2S se precipito con exceso de nitrato de plata, -- se filtró y el AgNO_3 se volvió a titular con tio--- cianato de potació.³ La composición de gas reactante fué esencialmente el mismo que aquel del efluente en la combustión no catalítica de H_2S puro (asumiendo una conversión de 69.4% a azufre) después de que se a enfriado para condensar todo el azufre. - Un análisis exacto es mostrado en la Tabla A.

TABLA A.- % Mol

H_2S	6.78
SO_2	3.39
N_2	63.00
H_2O	26.83

En la Fig. 5.d. y la Tabla 1 se presentan la producción de --- azufre para el proceso total (combustión a alta temperatura seguida por la reacción catalítica) como una función del recíproco del espacio-velocidad (hr) y la temperatura de la reacción catalítica. Estas producciones fueron calculadas de los datos experimentales asumiendo un 69.4% de conversión del azufre en la combustión a temperatura alta. Como el --- espacio-velocidad disminuye, la curva parece ser que se aproxima asintóticamente a un valor de equilibrio. La derecha de cada curva se muestra la conversión calculada en equilibrio a cada temperatura. Estos valores se toman en consideración para el desplazamiento del equilibrio, resultado de la eliminación del azufre del efluente, de la condensación posterior a la combustión antes de la introducción al reactor catalítico.

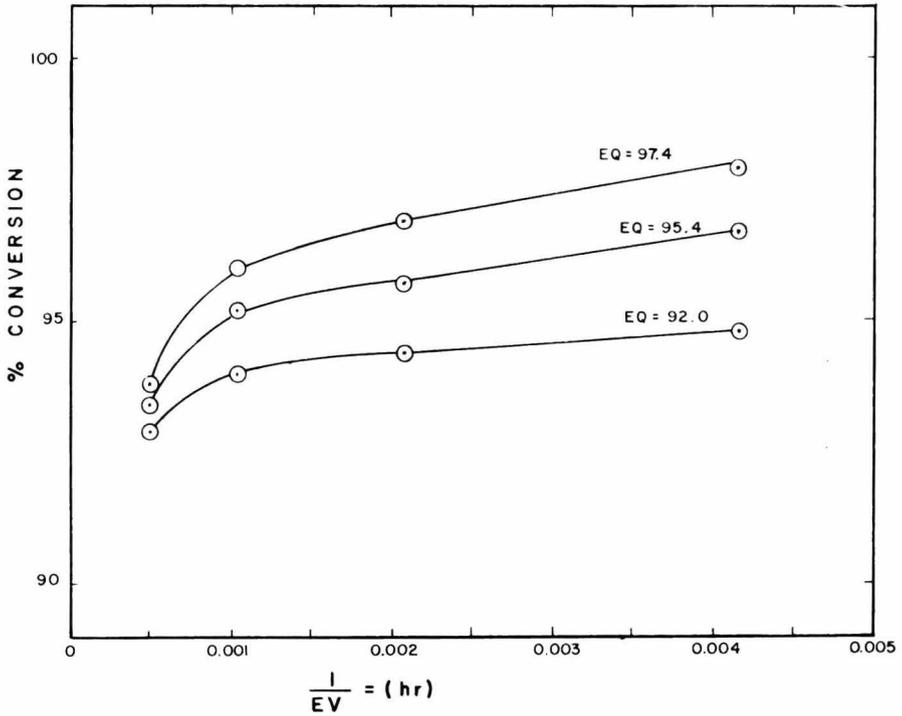


Fig. 5.d.

U. N. A. M.

FACULTAD DE QUIMICA

PRODUCCION TOTAL DE AZUFRE A UNA PRESION
TOTAL DE 1 ATM. Y LA ELIMINACION DE AZUFRE
DE 69.4% DESPUES DE UNA COMBUSTION A
FLAMA LIBRE

TESIS PROFESIONAL

RAFAEL DIAZ CUIEL

Los valores determinados de. En equilibrio calculado y experimentales a un espacio-velocidad de 240 son muy parecidos. Sin embargo, los resultados experimentales son algunas veces mayores que los valores teóricos. La Tabla 2 contiene los datos para las curvas experimentales extrapoladas de la Fig. 5.d. a un espacio-velocidad de cero la cual es la última conversión a temperatura constante. La diferencia entre estos y los valores calculados están graficados como una función de temperatura en la Fig. 5.d.

TABLA 1.- Producción Total de Azufre a 1 Atm. de Presión Total y una --- Eliminación del 69.4% Después de la Combustión a Flama Libre.

Espacio-Velocidad		Temperatura, °C	Conversión Total
ft ³ std. gas/ (ft ³ cat.) (hr)			
240		230	97.9
240		260	96.7
240		300	94.8
480		230	96.9
480		260	95.8
480		300	94.4
960		230	96.0
960		260	95.2
960		300	94.0
1920		230	93.8
1920		260	93.4
1920		300	92.9

TABLA 2.- Por Cierta de la Diferencia entre la Última Producción Experimental Extrapolada y la Producción Teórica Calculada a 1 Atm. de Presión Total y una Eliminación del 69.4% de azufre Después de la Combustión a Flama Libre.

<u>Temperatura</u> <u>°C.</u>	<u>Producción</u> <u>Final, %</u>	<u>Producción</u> <u>Teórica, %</u>	<u>Incremento</u> <u>Teórico Final,(A)</u>
300	95.2	92.0	3.2
260	97.4	95.4	2.0
230	98.3	97.4	0.9

Esta diferencia entre los resultados teoricos y experimentales es probalemente debido a las ligeras inexactitudes en los datos basicos de Preuner & Schupp. En la Fig. 5.e. se mira, como una aproximación, el factor de corrección para la curva teorica en un rango de temperatura.

Se ha encontrado que la reacción catalítica debe llevarse a -- cabo a una temperatura en la cual el azufre liquido se condense fuera -- de la mezcla de reacción, porque el azufre líquido envenena efectivamente la actividad del catalizador. En este estudio, la condensación inicial del azufre de la mezcla de reacción, ocurre a los 250 °C. Sin embargo, se obtuvieron datos de producción aparentemente confiables por -- debajo del punto de rocío a bajas espacios-velocidades por el siguiente procedimiento:

La reacción se llevo a cabo a una temperatura arriba de 250 °C., para purgar el sistema los productos de la reacción y acondicionar el catalizador.-- Cuando los reactantes fueron detenidos y la cama -- del catalizador se enfrió a una temperatura abajo -- de 250 °C, los gases de reacción fueron introducidos otra vez y tan pronto como la temperatura fué constante (casi 5 min.) se hizo el análisis. A espacios-velocidades por debajo de 500, los análisis fueron obtenidos antes que el envenenamiento fuera apreciable. De este modo los datos obtenidos para temperaturas por debajo de 250 ° tienden a ser un calculo conservativo de las conversiones obtenibles a aquellas temperaturas.

Para una investigación experimental de la conver--- sión de sulfuro de carbonilo a azufre por oxidación con dióxido de azufre, el aparato, procedimiento -- y catalizador usados son los mismos que aquellos -- antes descritos para la reacción de $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_2$. El

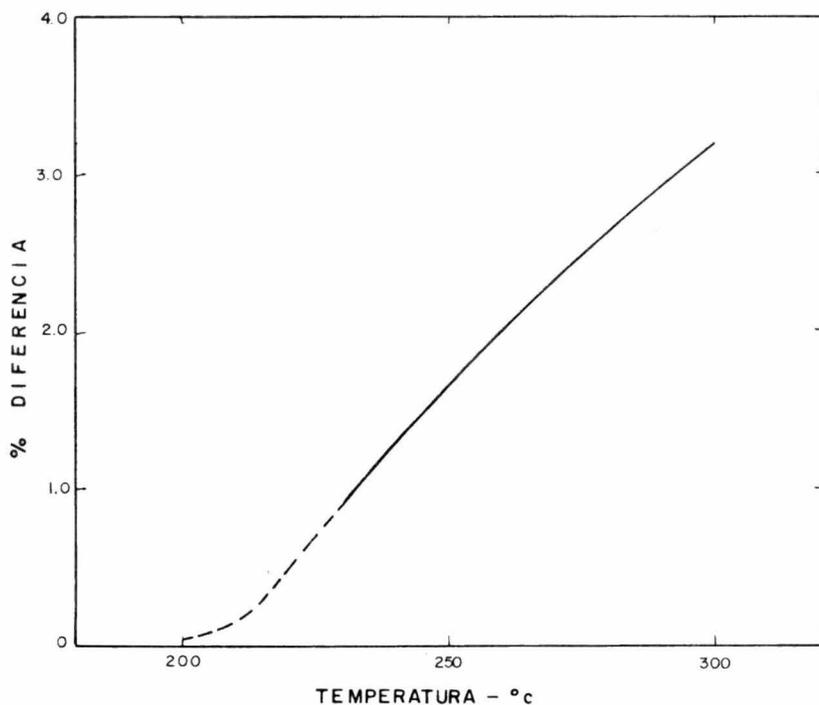


Fig. 5.a.

U. N. A. M.

FACULTAD DE QUIMICA

POR CIENTO DE DIFERENCIA ENTRE LA PRODUCCION EXPERIMENTAL EXTRAPOLADA Y LA PRODUCCION TEORICA CALCULADA A 1 ATM. DE PRESION TOTAL Y UNA ELIMINACION DEL 69.4 % DEL AZUFRE DESPUES DE UNA COMBUSTION A FLAMA LIBRE

TESIS PROFESIONAL

RAFAEL DIAZ CURIEL

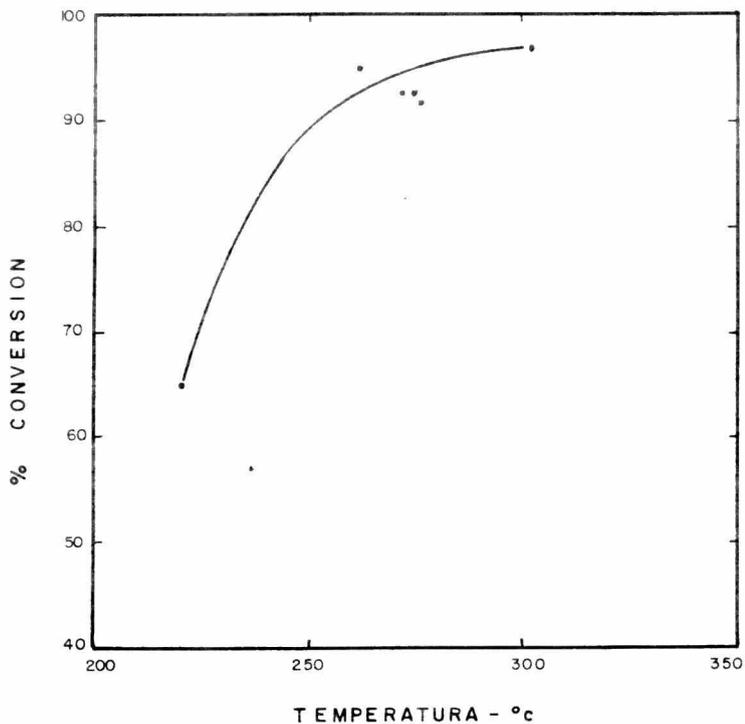
gas reactante comprende de una mezcla de sulfuro de carbonilo, dióxido de azufre y nitrógeno, en concentraciones como las que pueden esperarse en el efluente de la unidad de combustión. El análisis exacto está mostrado en la Tabla B.

TABLA B.- % Volumen.

COS	5.5
SO ₂	2.75
N ₂	91.75

Los gases de salida del reactor son lavados para eliminar el SO₂ con hidróxido de sodio acuoso y el sulfuro de carbonilo es absorbido en hidróxido de sodio alcohólico. Estas soluciones son analizadas, se pesa el azufre, y la producción de azufre es calculada como la diferencia entre moles de azufre cargado y el recuperado en los gases de salida.

Se hicieron cinco corridas a un espacio-velocidad de 200 y a varias temperaturas entre 255 °C y 303 °C. La producción de azufre parece ser que es relativamente constante sobre este rango, teniendo un promedio de 94.5 = 2%. Los datos para abajo de 250 °C., el cual es aproximado al punto de rocío del producto de la mezcla, no son muy seguros. De cualquier modo, parece que la conversión disminuye rápidamente - abajo de 255 °C., como aproximadamente el 65% a --- 220 °C. Esto es mostrado en la Fig. 5.f. y la ---- Tabla 3.



CONVERSION DEL SULFURO DE
CARBONILO POR EL DIOXIDO
DE AZUFRE SOBRE BAUXITA



Fig. 5.f.

U. N. A. M.

FACULTAD DE QUIMICA

CONVERSION DEL SULFURO DE CARBONILO

TESIS PROFESIONAL

RAFAEL DIAZ CUIEL

TABLA 3.- Por Cierta de Reducción del Sulfuro de Carbonilo a Azufre ---
Sobre un Catalizador de Bauxita.

Corrida #	Espacio-Velocidad		Temperatura, °C.	% Producción de Azufre.
	ft ³	std. /ft ³ hr.		
10	200		272	93.5
11	200		262	95.1
12	200		303	97.2
13	200		222	65.3
14	200		280	93.0
15	200		248	57.0
16	200		278	93.5

4.- VARIABLES DEL METODO DE OXIDACION DIRECTA Y SUS EFECTOS.

Durante las investigaciones que se han llevado a cabo sobre este proceso, se vió que las variables que pueden tener efecto, ya sea, en la conversión del ácido sulfhídrico o en la selectividad de la oxidación, ya sea parcial (para obtener azufre) o completa (para obtener SO_2), son las siguientes:

- Composición del gas de entrada.
- Efecto de la temperatura en la conversión del ácido sulfhídrico.
- Efecto del espacio-velocidad.

a).- Efecto de la composición del gas de entrada.- Los dos factores principales en la composición del gas de entrada con: la concentración de ácido sulfhídrico y la relación de oxígeno a ácido sulfhídrico.

1).- Concentración del ácido sulfhídrico.- Se encontró que para un espacio-velocidad dado de reactivos, la conversión del ácido sulfhídrico se incrementa mediante el incremento de la concentración de ácido sulfhídrico. Esto es equivalente a incrementar la conversión con el incremento del tiempo de residencia.

2).- Relación de oxígeno a ácido sulfhídrico.- Para cualquier planta y situación de operación, la recuperación óptima de azufre depende de mantener una relación de oxígeno a ácido sulfhídrico que nos dé como resultado una relación molar (H_2S/SO_2) de 2.0 en el gas de cola. Cuando se tiene una recuperación alta, la relación en el gas de cola es muy sensible con respecto a la relación de oxígeno a ácido sulfhídrico. En vista de que con instrumentación ordinaria, la relación de H_2S a SO_2 no puede mantenerse con exactitud, es importante conocer cuál podría ser el decremento en el rendimiento a azufre, dentro de un rango probable de control del 90 a 110% del aire estequiométricamente correcto.

La reacción total para producir azufre, por medio de la reacción del ácido sulfhídrico con oxígeno es estequiométricamente igual a:



En la cual cada mol de oxígeno produce dos moles de azufre. Un exceso de oxígeno podría convertir el azufre, ya producido por medio de oxígeno estequiométrico, a dióxido de azufre por medio de la reacción estequiométricamente igual a:



Mientras que una reacción toma 1/2 mol de oxígeno para convertir el ácido sulfhídrico a azufre, la otra toma una mol de oxígeno para convertir al azufre a dióxido de azufre. Debido a este requerimiento -

extra de oxígeno, el efecto de la estequiometría en el rendimiento de azufre para un porcentaje de aire en exceso es sólo la mitad del valor que se obtendría para el mismo porcentaje de deficiencia de aire. Estequiométricamente una deficiencia o exceso de aire fijará un límite absoluto de conversión menor del 100%. Las líneas superiores de la Fig. (5.5) (7) muestran este límite estequiométrico.

Un 10% de deficiencia de aire dictará que la conversión no pueda exceder de un 90%, y un 10% en exceso un 95%.

Se ha observado que la conversión del ácido sulfhídrico a azufre no cambia apreciablemente con el incremento del oxígeno teórico (estequiométrico) mientras que la selectividad de la oxidación hacia el dióxido de azufre se incrementa considerablemente con el porcentaje teórico de oxígeno.

b).- Efecto de la temperatura en la conversión del ácido sulfhídrico.- El efecto de la temperatura del catalizador se estudió mediante el control de la temperatura de entrada y de las temperaturas de pares del reactor, a una velocidad y composición del gas de entrada fijas.

De esta manera cuando la temperatura de la camisa del reactor o la temperatura de alimentación eran de menos de 370 °F, se observó

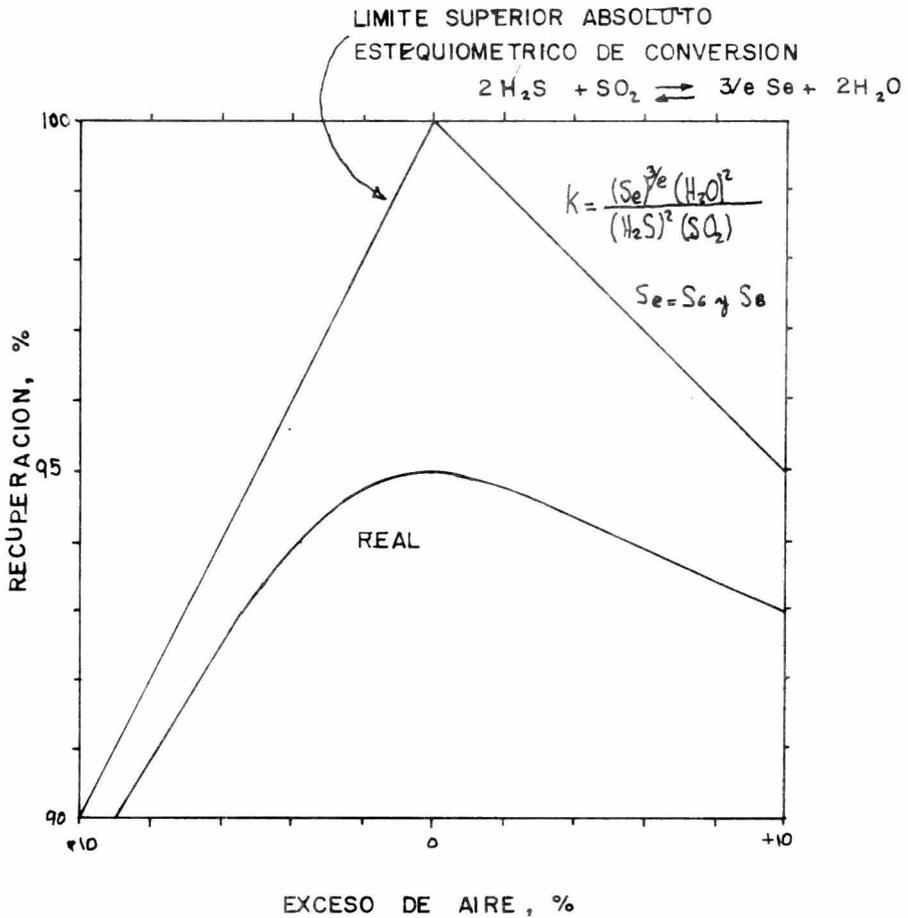


Fig.5.5.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
LA RECUPERACION COMO UNA FUNCION DEL EXCESO DE AIRE
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CURIEL

que la reacción gradualmente se hacía más lenta y el punto caliente o -- zona de reacción gradualmente se cambiaba de la entrada a la salida del reactor y el catalizador se volvía inerte.

A temperaturas del catalizador entre 370 y 1000 °F no se vió un efecto significativo de la temperatura en la conversión del ácido --- sulfhídrico sobre un catalizador de bauxita.

El efecto de la temperatura es aparentemente menor comparado - con el efecto de la composición del gas de entrada o el efecto del espacio-velocidad.

La temperatura máxima de salida deseable es usualmente el factor limitante en la determinación del grado de reacción permitido en el reactor. La temperatura de salida del reactor es una función de la temperatura de precalentamiento y de la relación de oxígeno a cantidad de - gas alimentado al reactor. La temperatura del gas de alimentación debe ser lo suficientemente alta para que se inicie la reacción sobre el ca--- talizador.

c).- Efecto del espacio-velocidad en la conversión del ácido sulfhídrico. Se ha encontrado que incrementado el espacio-velocidad dá como resultado una menor conversión del ácido sulfhídrico y a un espa--- cio-velocidad dado la conversión se incrementa mediante un incremento en el porcentaje de aire.

Se ha encontrado una relación lineal para el logaritmo de la relación del oxígeno de salida / oxígeno alimentado contra el recíproco del espacio-velocidad (8). Esto nos indica que es una reacción de primer orden o una reacción controlada por difusión.

Debido a que la temperatura no entra como un parámetro en la correlación, se cree que la difusión entre la fase gaseosa y el catalizador es el factor controlante.

Se ha llegado a la conclusión de que la oxidación parcial del ácido sulfhídrico a azufre y agua predomina sobre la oxidación completa del ácido sulfhídrico a dióxido de azufre y agua.

5.- Selectividad.- Los productos de la oxidación parcial del ácido sulfhídrico consisten de: dióxido de azufre y agua. Aún cuando el color del azufre sea obscuro, ningún otro producto de reacción ha sido identificado en el gas de salida. La discusión de la selectividad se limita entonces a la distribución entre el azufre y el dióxido de azufre. A espacios-velocidades arriba de 20 000 la selectividad del ácido sulfhídrico convertido a azufre es de cerca del 90% esencialmente independiente de la temperatura. A estos espacios-velocidades el equilibrio no es factor controlante. La selectividad esta controlada por las velocidades de reacción de las reacciones 1), 2) y/o 3). La relación del gas de salida es:

$$\frac{(H_2O)^2 \times (S_2)^{3/2}}{(H_2S)^2 \times (SO_2)}$$

La cual se encontró que está en **concordancia** con la constante de equilibrio a la temperatura de salida y a un bajo espacio-velocidad. Se concluye que a espacios-velocidades bajos, los productos reaccionan con el ácido sulfhídrico no convertido y alcanzan un equilibrio sustancial de acuerdo con la reacción Claus. Bajo dichas condiciones, las temperaturas de salida bajas dan como resultado altos rendimientos en azufre elemental

6.- Envenenamiento del catalizador.- Si la temperatura de la alimentación o la temperatura de la cama catalítica caen abajo del punto de rocío del azufre, el azufre se depositará sobre el catalizador desactivándolo. Este es un envenenamiento temporal puesto que se puede restaurar la actividad del catalizador completamente, mediante la circulación de gas caliente, a una temperatura bastante superior a la del punto de rocío, a través de la cama catalítica hasta que el azufre sea completamente eliminado.

7.- CONCLUSIONES.

Como conclusiones del método de oxidación directa se tienen:

1.- De las reacciones primarias en la oxidación del ácido sulfhídrico sobre un catalizador de bauxita, se observa que la oxidación parcial del ácido sulfhídrico a azufre y agua predomina sobre la oxidación completa del ácido sulfhídrico a dióxido de azufre y agua.

2.- A bajos espacios-velocidades, los productos reaccionan -- con el ácido sulfhídrico no convertido y alcanzan un equilibrio sustan-- cial en concordancia con la reacción Claus. Bajo dichas condiciones, -- las temperaturas bajas de salida dan como resultado altos rendimientos - de azufre elemental.

3.- A un espacio-velocidad constante de ácido sulfhídrico la conversión de H_2S se incrementa mediante el incremento del porcentaje -- teórico de aire a pesar del correspondiente decremento en el tiempo de residencia.

4.- A un espacio-velocidad de H_2S constante y una composición del gas de alimentación también constante, no hay efecto significativo - de la temperatura en la conversión del ácido sulfhídrico sobre un catali-- zador de bauxita, para temperaturas del catalizador que estén entre 370 y 1000 °F.

5.- El proceso de oxidación directa tiene su aplicación co--- mercial cuando la corriente gaseosa a tratar sea incombustible, o sea para corrientes gaseosas de un 2 - 15% en mol de ácido sulfhídrico.

6.- Todas estas conclusiones, conducen a que este método sea escogido como el proceso más apropiado para manejar nuestro gas proble-- ma, en vista de que los demás procesos muestran, como ya se mencionó --

en el capítulo anterior, demasiadas desventajas su aplicación, siendo -- que este proceso presenta menos dificultades.

Referencias.

- (1) Preuner, G. and Schupp, W., Z. Physik-Chem., 68, 129, (1909).
- (2) Kelley, K., U.S. Bur. Mines. Bull, 406, (1937).
- (3) Chemical Engineering Progress, 204, 205, April (1953).
- (4) Klemm, W., and Kilian, H., Z. Physik-Chem., 4913, 279, (1941).
- (5) Chemical Engineering Progress, 205, April (1953).
- (6) Chowdhurry, J.K., and Datta, R.M. Indian Chemical Society, 20, 253, (1943).
- (7) Chemical engineering Progress, Vol. 61, No. 9, 72, Sept. (1965).
- (8) Oil and Gas Journal, Vol. 57, No. 30, (1959).

C A P I T U L O VI

PREDISEÑO DEL PROCESO DE OXIDACION DIRECTA

- 1.- Método de Cálculo para el Proceso de Oxidación Directa.
 - a) Cálculo de los Reactores Catalíticos
 - b) Cálculo de los Condensadores
 - c) Cálculo de los Precalentadores
- 2.- Resultados
- 3.- Diseño y Costos
- 4.- Conclusiones

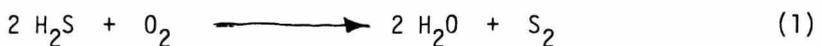
1.- METODO DE CALCULO PARA EL PROCESO DE OXIDACION DIRECTA.

A continuación se hace un breve resumen sobre el método de cálculo que se utilizó para desarrollar el proceso de oxidación directa aplicado a las necesidades requeridas en el campo geotérmico de Cerro Prieto, Mexicali, B. C.

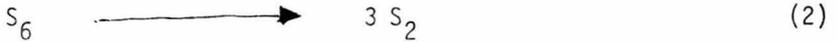
a) Cálculo de los reactores catalíticos.

Balance de materiales.- La evidencia experimental y datos teóricos obtenibles en la literatura relativos al mecanismo de la oxidación selectiva del H_2S a azufre elemental, son escasos. A causa de esto muchos procesos diferentes combinan la combustión a flama libre y cámaras de catalizadores tipo Claus, obteniendo todos estos resultados equivalentes. El problema teórico es bastante complicado a causa de presentarse numerosas especies de azufre gaseoso, y la existencia de reacciones de competencia.] Las variaciones sistemáticas de S_8 , S_6 y S_2 con la temperatura y la presión están presentadas en las Figs. 5.1, 5.2 y 5.3.

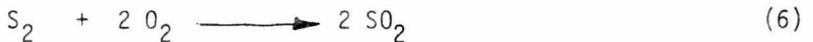
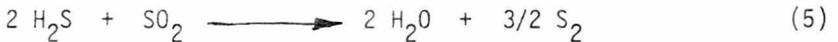
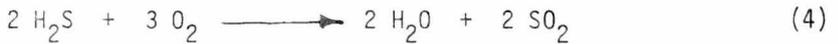
La reacción estequiométrica que representa en la forma más simple, la oxidación del H_2S , es la siguiente:



Esta expresión está condicionada por una especie secundaria de azufre en equilibrio,



Aunque la ecuación (1) representa la estequiométrica de la reacción, otras reacciones ocurren en el complejo equilibrio de reacción las cuales son indicadas por las siguientes reacciones,



Las constantes de equilibrio termodinámico para las reacciones (1), (4) y (6) son tan grandes a las temperaturas de combustión a flama libre que no existe oxígeno elemental en la mezcla de reacción. Por lo tanto, el equilibrio real puede calcularse tomándose en consideración las reacciones (2), (3) y (5).

Como la combustión del H_2S se hace en presencia de aire de acuerdo con la estequiometría de la ecuación (1), el equilibrio está --

más condicionado por las ecuaciones (7) y (8), las cuales relacionan la presión parcial del nitrógeno a las presiones parciales de los gases -- que contienen oxígeno y la relación de H_2S a SO_2 como está definida por la ecuación (5),

$$N_2 = 3.76 (SO_2 + 1/2 H_2O + O_2) \quad (7)$$

$$H_2S = 2 SO_2 \quad (8)$$

La presión total es expresada por la siguiente ecuación,

$$\text{Presión Total} = H_2S + SO_2 + S_2 + S_6 + S_8 + H_2O + N_2 \quad (9)$$

Por la estequiometría del sistema, puede escribirse un balance de azufre y oxígeno haciendo que "los átomos gramo de azufre sean -- iguales a los átomos gramo de oxígeno". En términos de las presiones -- parciales de los constituyentes y notando que el contenido de oxígeno -- es efectivamente cero, la ecuación (10) puede escribirse como,

$$H_2S + SO_2 + 2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8 = 2 SO_2 + H_2O \quad (10)$$

El equilibrio de la reacción completa puede ser calculada -- por la evaluación de las constantes de equilibrio como una función de -- la temperatura para las ecuaciones (2), (3) y (5) y resolviendo éstas -- simultáneamente con las condiciones límites del sistema representadas -- por las ecuaciones (7), (8), (9) y (10). Se presenta a continuación un-

método único y relativamente simple para el cálculo, el cual por necesidad, es un procedimiento de prueba y error. Las constantes de equilibrio de interés son,

$$K_2 = \frac{(S_2)^3}{S_6} \quad (2a)$$

$$K_3 = \frac{(S_2)^4}{S_8} \quad (3a)$$

$$K_5 = \frac{(H_2O)^2 (S_2)^{3/2}}{(H_2S)^2 (SO_2)} \quad (5a)$$

Este método presentado y desarrollado por Gamson B., y Elkins, R.H. (10) se modificó de su forma original para adaptarlo al caso de Cerro Prieto, B. C., debido a que los mencionados autores no toman en cuenta la presencia de CO_2 y de H_2O .

Las ecuaciones a modificarse son las (7), (9) y (10) quedando de la siguiente manera,

$$N_2 = 3.76 (SO_2 + 0.5 ((H_2O - H_2O_{inicial}) + O_2)) + N_2 \text{ inicial} \quad (7')$$

$$\text{Presión Total} = H_2S + SO_2 + S_2 + S_6 + S_8 + N_2 + H_2O + CO_2 \quad (9')$$

$$H_2S + SO_2 + 2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8 = 2 SO_2 + H_2O - H_2O \text{ inicial} \quad (10')$$

Para el caso de las presiones parciales iniciales de N_2 y --

H_2O , así como el caso de la presión parcial de CO_2 , deben de suponerse sus valores, los cuales varían de una etapa a la otra, y se deben de verificar mediante un procedimiento de prueba y error.

Las ecuaciones (7'), (8) y (9') se combinan para dar,

$$P = 6.76 SO_2 + 2.88 H_2O + S_2 + S_6 + S_8 + N_2 \text{ inicial} + CO_2 - 1.88 H_2O \text{ inicial} \quad (11)$$

Combinando las ecuaciones (8) y (10') resulta,

$$H_2O = SO_2 + 2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8 + H_2O \text{ inicial} \quad (12)$$

Esta ecuación debe de modificarse después de cada etapa dependiendo de la conversión obtenida.

Al combinar las ecuaciones (5') y (8) nos dan como resultado,

$$K_5 = \frac{(H_2O)^2}{4(SO_2)^3} (S_2)^{3/2} \quad (13)$$

A causa de las bajas presiones a las que se trabajan en los sistemas comerciales para la recuperación de azufre, no excediendo de 2 atm, se hace la suposición de que las fugacidas son iguales a las presiones parciales y que el sistema sigue la ley de los gases ideales.

El procedimiento de cálculo involucra los siguientes pasos,

- 1) Suponga el cociente de $(H_2O)^2 / (SO_2)^3$ como un valor de A.
- 2) De la ecuación (13) se calcula la presión parcial de S_2 .
- 3) De la ecuación (2a) se calcula la presión parcial de S_6 .
- 4) De la ecuación (3a) se calcula la presión parcial de S_8 .
- 5) Se resuelven las ecuaciones (11) y (12) simultáneamente para obtener las presiones parciales de H_2O y SO_2 .
- 6) Del paso 5) se calcula la relación $(H_2O)^2 / (SO_2)^3$ y se compara -- con el valor supuesto de A del paso 1). Se repite el procedimiento hasta que el valor de A supuesto se iguale con el valor calculado de A.

Se pueden emplear ciertas técnicas de simplificación para hacer este cálculo, el cual resulta para no más de tres aproximaciones - y usualmente solo dos aproximaciones son necesarias. Por inspección, un valor aproximado de A que usualmente es seleccionado esta dentro de --- 0.05 a 20 veces el valor de A. La relación de los valores asumidos y -- calculados de A derivados del procedimiento anterior son graficados con_ tra la presión parcial del azufre diatómico, por ejemplo, en coordena-- das semilog. La naturaleza de la curva resultante es esencialmente rec_ ta con una pequeña curvatura y resulta una pendiente aproximadamente - uniforme para varias presiones a temperatura constante. El valor co--- rrecto de S_2 puede ser leído de esta curva y calcular el análisis de - composición completa.

La tabla 6.1 contiene los cambios de energía libre para las-

reacciones (2), (3) y (5) evaluadas como una función de temperatura a partir de los datos de Kelley (2) para las propiedades termodinámicas de los componentes de azufre y los datos de la National Bureau Of Standards para la energía libre de formación de vapor de agua. Las constantes de equilibrio correspondientes están en la Tabla 6.2.

El % de conversión está definida en términos de las presiones parciales en el equilibrio, como,

$$\% \text{ Conversión} = \frac{2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8}{2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8 + H_2S + SO_2} = x \ 100 \quad (14)$$

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los Reactores, así como las presiones parciales iniciales de N_2 , H_2O y CO_2 para cada uno de los casos fueron los siguientes:

REACTOR No. 1

$$N_2 \text{ inicial} = 0.0$$

$$H_2O \text{ inicial} = 0.036$$

$$CO_2 = 0.665$$

$$N_2 = 3.76 SO_2 + 1.88 H_2O - 0.06768 \quad (7')$$

$$P = 6.76 SO_2 + 2.88 H_2O + S_2 + S_6 + S_8 + 0.59732 \quad (11)$$

$$H_2O = SO_2 + 2 S_2 + 6 S_6 + 8 S_8 + 0.036 \quad (12)$$

$$\% \text{ Conversión} = 43.81 \%$$

Todo esto calculado a una temperatura de 800 K.

REACTOR No. 2

$$N_2 \text{ inicial} = 0.137$$

$$H_2O \text{ inicial} = 0.081$$

$$CO_2 = 0.0549$$

$$N_2 = 3.76 SO_2 + 1.88 H_2O - 0.01528 \quad (7')$$

TABLA 6.1 Cambios de Energía Libre en Calorías Gramo por Fórmula.

Temperatura °K	REACCION		
	(2)	(3)	(5)
400	36,815	53,532	5,793
600	22,196	31,225	2,958
700	14,764	20,013	1,147
750	10,947	14,145	423
800	7,310	8,518	-98
900	-203	-2,940	-1,547
1000	-7,750	-14,480	-3,000
1100	-15,370	-26,069	-4,459
1200	-23,016	-37,727	-5,917
1600	-53,883	-84,784	-11,598
2000	-85,157	-132,450	-17,057

TABLA 6.2 Constantes de Equilibrio = Kp

Temperatura °K	REACCION		
	(2)	(3)	(5)
400	7.71×10^{-21}	5.67×10^{-30}	6.84×10^{-4}
600	8.24×10^{-9}	4.24×10^{-12}	8.37×10^{-2}
700	2.50×10^{-5}	1.00×10^{-6}	0.75 277
750	6.46×10^{-4}	7.60×10^{-5}	0.6431
800	1.007×10^{-2}	4.71×10^{-3}	1.06
900	1.12	5.17	2.38
1000	49.3	1444	4.53
1100	1 132	1.55×10^5	7.69
1200	15 520	7.25×10^6	11.96
1600	-	-	38.4
2000	-	-	73.1

Cont. muestra #2.

$$P = 6.76 \text{ SO}_2 + 2.88 \text{ H}_2\text{O} + \text{S}_2 + \text{S}_6 + \text{S}_8 + 0.53372 \quad (11)$$

$$\text{H}_2\text{O} = 3.339 \text{ SO}_2 + 3.559 \text{ S}_2 + 10.678 \text{ S}_6 + 14.237 \text{ S}_8 + 0.081 \quad (12)$$

% Conversión = 20.05%

Todo esto calculado a una temperatura de 750°K.

REACTOR No. 3.

$$\text{N}_2 \text{ inicial} = 0.235$$

$$\text{H}_2\text{O inicial} = 0.113$$

$$\text{CO}_2 = 0.463$$

$$\text{N}_2 = 3.76 \text{ SO}_2 + 1.88 \text{ H}_2\text{O} + 0.2256 \quad (7')$$

$$P = 6.76 \text{ SO}_2 + 2.88 \text{ H}_2\text{O} + \text{S}_2 + \text{S}_6 + \text{S}_8 + 0.48556 \quad (11)$$

$$\text{H}_2\text{O} = 4.678 \text{ SO}_2 + 4.452 \text{ S}_2 + 13.357 \text{ S}_6 + 17.809 \text{ S}_8 + 0.113 \quad (12)$$

% Conversión = 14.256 %

Todo ésto calculado a una temperatura de 675°K.

Balance de Energía.- En virtud de que la temperatura de salida de los reactores es supuesta, se debe de comprobar mediante un balance de energía.

Por comodidad se designa:

a = H₂S T₁ = Temperatura inicial

b = H₂O T₂ = Temperatura final

c = CO₂ M_{i1} = Número de moles iniciales

d = N₂ M_{i2} = Número de moles finales

e = O₂ H_i^o(tr) = Calor de formación a la temperatura

de referencia

$$f = \text{SO}_2 \quad \bar{c}_{p_i} = \text{Capacidad calorífica media}$$

$$g = \text{S}_2 \quad H_i = \text{Entalpia}$$

Balance de calor para el REACTOR No. 1

$$M_{a1}H_{a1} + M_{b1}H_{b1} + M_{c1}H_{c1} + M_{d1}H_{d1} + M_{e1}H_{e1} = M_{a2}H_{a2} + M_{b2}H_{b2} +$$

$$+ M_{c2}H_{c2} + M_{d2}H_{d2} + M_{f2}H_{f2} + M_{g2}H_{g2}$$

y además,

$$H_i = H_i^{\circ}(\text{tr}) + \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_p \, dT$$

Combinando las ecuaciones podemos obtener la temperatura inicial para el Reactor, la cual debe de ser mayor que el punto de rocío del azufre, si es menor se debe de suponer una temperatura de salida mayor.

$$T_1 = T_2 + \frac{H_a^{\circ}(\text{tr})(M_{a2} - M_{a1}) + H_b^{\circ}(\text{tr})(M_{b2} - M_{b1}) + M_{f2}H_f^{\circ}(\text{tr}) + M_{g2}H_g^{\circ}(\text{tr})}{\sum M_i \bar{c}_{p_i}}$$

Balance de calor para los REACTORES No. 2 y 3.

$$M_{a1}H_{a1} + M_{b1}H_{b1} + M_{c1}H_{c1} + M_{d1}H_{d1} + M_{e1}H_{e1} + M_{f1}H_{f1} = M_{a2}H_{a2} +$$

$$+ M_{b2}H_{b2} + M_{c2}H_{c2} + M_{d2}H_{d2} + M_{f2}H_{f2} + M_{g2}H_{g2}$$

obteniendo una ecuación para la temperatura inicial:

$$T_1 = T_2 + \frac{H_a^\circ(\text{tr})(M_{a2} - M_{a1}) + H_b^\circ(\text{tr})(M_{b2} - M_{b1}) + H_f^\circ(\text{tr})(M_{f2} - M_{f1}) + M_{g2}H_g^\circ(\text{tr})}{\sum M_i \tilde{C}_{p_i}}$$

b) Cálculo de los Condensadores. Para condensar el azufre que sale en forma de vapor de los reactores se vió la conveniencia de usar - condensadores en los cuales se tuviera como medio de enfriamiento el --- aire.

Un método de cálculo simplificado para este tipo de condensadores se encontró que es el que propone Lerner E. J., (9) el cual dice lo siguiente:

-Se calcula la cantidad de calor que tendrá que remover el me dio de enfriamiento, mediante un balance de calor,

$$Q = \left[n_i C_{p_i} (T_e - T_s) \right]_i + \left[n_g C_{p_g} (T_e - T_{dp}) \right]_{\text{gas}} + n_g \lambda_g + \left[n_g C_{p_g} (T_{dp} - T_s) \right]_{\text{liq}}$$

donde, i = todos los componentes excepto el azufre

n_i = cantidad de flujo del componente

g = azufre

e = entrada

s = salida

dp = punto de rocío

T = temperatura

\tilde{C}_p = cantidad calorífica media

λ = calor latente de vaporización

-Se selecciona el coeficiente total de transferencia de calor (recomendado). Se evalúa el rango de enfriamiento (temperatura de entrada del gas - temperatura de salida del gas).

Se evalúa el acercamiento (temperatura de salida del gas --- temperatura de entrada del aire).

Se selecciona el número de hileras del condensador (recomendado)

Se lee de la curva apropiada (Fig.2-27, Hydrocarbon Processing, Feb.(1972), pg. 94-96) la superficie por Btu/hr.

-Se calcula la superficie total

-Se calcula el gasto de aire.

Se sigue el mismo procedimiento para los tres condensadores.

c) Cálculo de los PRECALENTADORES.- Para alcanzar la temperatura de entrada deseada a cada uno de los condensadores se proponen calentadores a base de vapor para cada uno de los reactores.

Las ecuaciones que se usaron para su evaluación fueron las siguientes:

$$\text{Para el gas:} \quad Q = \sum n_i \tilde{C}_{p_i} (T_s - T_e)$$

$$\text{Para el vapor:} \quad Q = m \lambda$$

- donde,
- Q = cantidad de calor que se va a suministrar
 - n_i = masa del i -ésimo de cada uno de los componentes
 - m = masa del vapor necesaria para precalentar a la temperatura deseada.
 - λ = calor latente del vapor a la temperatura requerida para el precalentamiento.
 - \tilde{c}_{pi} = capacidad calorífica media

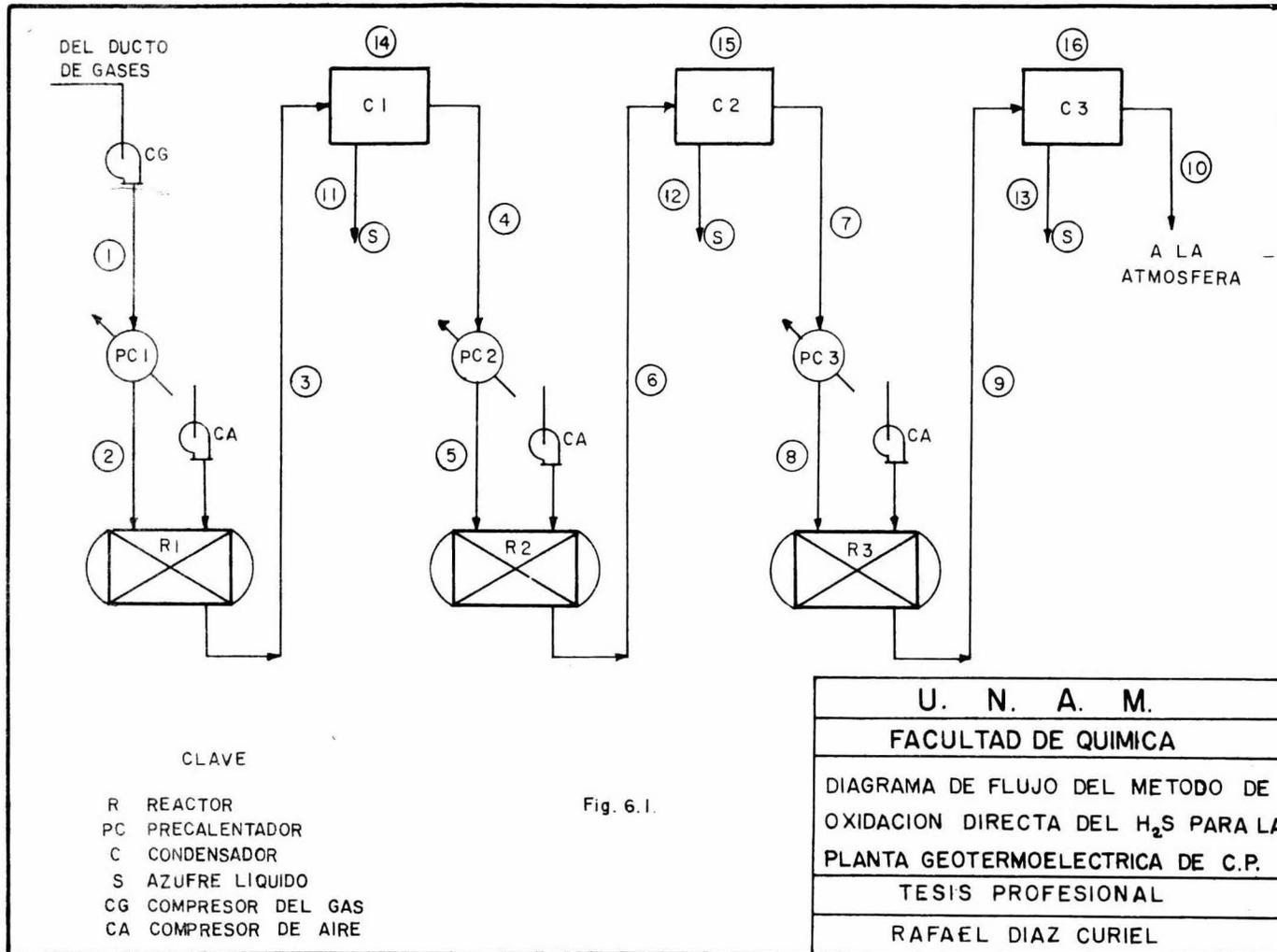


Fig. 6.1.

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIAGRAMA DE FLUJO DEL METODO DE OXIDACION DIRECTA DEL H ₂ S PARA LA PLANTA GEOTERMoeLECTRICA DE C.P.
TESIS PROFESIONAL
RAFAEL DIAZ CURIEL

C		CO ₂	H ₂ S	H ₂ O	O ₂	N ₂	S ₂	S ₆	S ₈	SO ₂	Σ	T
1	xi	0.660	0.090	0.040	0.040	0.170	- - -	- - -	- - -	- - -	1.000	308°K
	KG/HR	9 627.0	1 015.0	239.0	424.0	1 586.0	- - -	- - -	- - -	- - -	12 891	
	CAL/G	-2 134.97	- 139.14	-3 203.67	+ 2.20	+ 2.48	- - -	- - -	- - -	- - -	-5 473.1	
2	xi	0.660	0.090	0.040	0.040	0.170	- - -	- - -	- - -	- - -	1.000	450°K
	KG/HR	9 627.0	1 015.0	239.0	424.0	1 586.0	- - -	- - -	- - -	- - -	12 891	
	CAL/G	-2 106.19	- 104.30	-3 143.42	+ 32.02	+ 38.10	- - -	- - -	- - -	- - -	-5 283.79	
3	xi	0.665	0.03423	0.09314	- - -	0.17176	0.01814	0.0006	0.00002	0.01711	1.000	800°K
	KG/HR	9 627.0	205.1	557.9	- - -	1 600.5	386.4	37.7	1.7	364.3	12 780.6	
	CAL/G	-2 046.24	- 43.12	-3 037.92	- - -	+ 90.63	+ 513.64	- - -	- - -	-1 044.37	-5 549.48	
4	xi	0.6800	0.030	0.100	- - -	0.170	- - -	- - -	- - -	0.020	1.000	390°K
	KG/HR	9 627.0	205.1	557.9	- - -	1 600.5	- - -	- - -	- - -	364.3	12 354.8	
	CAL/G	-2 241.6	- 252.9	-3 405.8	- - -	- 105.6	- - -	- - -	- - -	-1 182.9	-7 188.8	
5	xi	0.560	0.030	0.080	0.040	0.280	- - -	- - -	- - -	0.010	1.000	419°K
	KG/HR	9 627.0	205.1	557.9	314.0	2 610.8	- - -	- - -	- - -	364.3	13 679.1	
	CAL/G	-2 130.5	- 134.3	-3 194.3	+ 6.1	+ 2.7	- - -	- - -	- - -	-1 103.9	-6 554.7	
6	xi	0.549	0.02263	0.13393	- - -	0.27906	0.00395	0.00009	0.00000	0.011 31	1.000	750°K
	KG/HR	9 627.0	291.3	912.8	- - -	2 610.8	95.8	6.9	0.3	274.1	13 819.0	
	CAL/G	-2 053.0	- 51.9	-3 049.0	- - -	+ 93.2	+ 528.3	- - -	- - -	-1 048.9	-5 581.3	
7	xi	0.5510	0.0230	0.1340	- - -	0.2800	- - -	- - -	- - -	0.012 0	1.000	390°K
	KG/HR	9 627.0	291.3	912.8	- - -	2 610.8	- - -	- - -	- - -	274.1	13 716.0	
	CAL/G	-2 227.6	- 238.3	-3 377.2	- - -	- 92.4	- - -	- - -	- - -	-1 173.1	-7 108.5	
8	xi	0.4700	0.020	0.110	0.030	0.360	- - -	- - -	- - -	0.01000	1.000	405°K
	KG/HR	9 627.0	291.3	912.8	317.0	3 903.8	- - -	- - -	- - -	274.1	15 326.0	
	CAL/G	-2 133.7	- 137.8	-3 201.3	+ 3.4	+ 3.9	- - -	- - -	- - -	-1 106.9	-6 572.4	
9	xi	0.463	0.01599	0.1593	- - -	0.3521	0.001536	0.0001451	0.0000056	0.008 0	1.000	675°K
	KG/HR	9 627.0	243.4	1 282.4	- - -	3 903.8	43.9	12.4	0.6	228.7	15 341.9	
	CAL/G	-2 070.3	- 69.8	-3 080.0	- - -	+ 68.9	+ 519.9	- - -	- - -	-1 049.8	-5 680.6	
10	xi	0.4640	0.0170	0.1590	- - -	0.3520	- - -	- - -	- - -	0.0080	1.000	390°K
	KG/HR	9 627.0	243.1	1 282.4	- - -	3 903.8	- - -	- - -	- - -	228.7	15 285	
	CAL/G	-2 207.1	- 216.9	-3 343.1	- - -	- 72.7	- - -	- - -	- - -	-1 158.7	-6 998.5	

C		S ₂	S ₆	S ₈	AIRE		T
11	xi	0.96393	0.03198	0.00106	-	1.000	390°K
	KG/HR	386.4	37.7	1.7	-	425.8	
12	xi	0.97558	0.02368	0.00074	-	1.000	390°K
	KG/HR	95.8	6.9	0.3	-	103.0	
13	xi	0.91067	0.08601	0.00332	-	1.000	390°K
	KG/HR	43.9	12.4	0.6	-	56.9	
14							303°K
	KG/HR				241 324.5		
15							303°K
	KG/HR				214 054.8		
16							303°K
	KG/HR				246 540.8		

xi = FRACCION MOL.

C = CORRIENTE

2.- RESULTADOS

REACTORES.- Los resultados del balance de materiales y de energía para los reactores aparecen en la descripción de las corrientes de entrada y de salida correspondientes a cada reactor así como su temperatura.

CONDENSADORES.

	Condensador # 1	Condensador # 2	Condensador # 3
Calor por eliminar (Kcal/hr)	1 370 787	1 324 678	1 164 393
Q (MM BTU/hr)	5.44	5.25	4.62
U Recomendada (BTU/°F ft ² hr)	10	10	10
125 Rango de enfriamiento (°F)	737.6	647.6	513
Acercamiento (°F)	157	157	157
Superficie por MM BTU/hr (ft ² /MM BTU/hr)	250	230	300
Superficie total (ft ²)	1717.4	1 717.4	1 717.4
125 Gasto de Aire (Kg/hr)	241 324.5	214 054.8	246 540.8
125 Temperatura de salida de aire (°F)	126.9	130.5	120
Selección de hileras de tubos	5	5	5

PRECALENTADORES.

	Precalentador # 1	Precalentador # 2	Precalentador # 3	
Calor que se va a suministrar Q (Kcal/hr)	419 928.8	84 684.2	50477.5	
Masa de vapor necesaria (kg/hr)	869	166.9	97.5	126
Se usará un vapor (psia)	137	63	42	

3.- DISEÑO Y COSTOS

DISEÑO. Se usarán recipientes en forma cilíndrica y posición horizontal para los reactores.

REACTORES.

	REACTOR # 1	REACTOR # 2	REACTOR # 3
Reactor	Catalítico de cama fija	Catalítico de cama fija	Catalítico de cama fija
Material	Acero al Carbón	Acero al Carbón	Acero al Carbón
Volumen que maneja (ft ³ /hr)	466 584.4	489 029.6	516 624.7
Espacio de velocidad recomendado (ft ³ /hr/ft ³ catalizador)	1 000	1 000	1 000
Volumen del reactor (Vr)(ft ³)	466.584	489.029	516.624
Criterio de Diseño, H = 2D (ft)	H = 13.34 D = 6.67	H = 13.55 D = 6.77	H = 13.8 D = 6.9

CONDENSADORES.

	CONDENSADOR # 1	CONDENSADOR # 2	CONDENSADOR # 3
Selección de Bahía (ft x ft)	16x16	16x16	16x16
Superficie total (ft ²)	1717.4	1 717.4	1 717.4
Número de ventiladores	1 de 20 HP	1 de 20 HP	1 de 20 HP
Construcción	Acero al Carbón	Acero al Carbón	Acero al Carbón

PRECALENTADORES.

	PRECALENTADOR # 1	PRECALENTADOR # 2	PRECALENTADOR # 3
U recomendada (BTU/°Fft ² hr)	40	40	40
LMTD (°F)	103.53	72.46	125.42
Area (ft ²)	432	241	52.39
FLUJOS: lado tubos	Vapor	Vapor	Vapor
: Lado coraza	Gas	Gas	Gas

CANTIDAD TOTAL DE AZUFRE QUE SE OBTENDRA DURANTE EL PROCESO:

Salida del condensador # 1	425.8	Kg/hr
Salida del condensador # 2	103.0	Kg/hr
Salida del condensador # 3	56.9	Kg/hr
	<hr/>	
	585.7	Kg/hr

% CONVERSION DE H_2S A AZUFRE TOTAL: 61.34%

LA PRODUCCION ANUAL DE AZUFRE QUE SE OBTENDRA MEDIANTE EL USO DE ESTE --
 PROCESO SERA: 5 060 Ton, de Azufre/ año

7791.4 Tons
año

COMPRESOR DE GAS:

$$\text{BHP} = \frac{K}{k-1} \left(\frac{WR1}{550} \right) \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{K}} - 1 \right]$$

donde:

K = cp/cv

W = gasto de gas (lb mol/seg)

P₂ = Presión a la salida (atm)P₁ = Presión a la entrada (atm)T = Temperatura de entrada del gas
(°R)

BHP = 90 HP.

COMPRESOR DE AIRE:

(La misma ecuación)

BHP = 73 HP.

COSTOS. (13)

Reactores	\$	219 375.00
Pre calentadores		152 935.00
Condensadores		115 459.00
Compresores		827 450.00
		<hr/>
Costo del Equipo	\$	1 315 219.00
Costo de Materiales Directos (1 315 219)(1.62)*.	\$	2 130 655.00
Costo de Instalación (2 130 655)(0.36)*.		767 036.00
Costo Inicial de Catalizador		920 772.00
		<hr/>
Inversión	\$	3 818 463.00
+ 15% de Contingencias		572 769.00
		<hr/>
Inversión Total	\$	4 391 232.00

Nota: * El factor (1.62) es el factor de costo directo(13)
y el factor (0.36) es el factor de mano de obra(13)

Costo de Producción.

Costo variable.

Electricidad	\$	851 428.00/año
Vapor		61 281.00/año
Catalizador		438 281.00/año
		<hr/>
Total Costo Variable...	\$	1 350 990.00/año

Costo Fijo.

Mano de Obra...	6 Trabajadores/Turno	2 Operadores 3 Turnos 4 Ayudantes	
	Costo Total Mano de Obra		\$ 791 608.00/año
Mantenimiento	(3% sobre la inversión total		131 737.00/año
	Total Costos Fijos		<u>\$ 923 345.00/año</u>
Depreciación a 13 años			\$ 374 985.00/año
Ventas Brutas de Azufre			3 289 000.00/año
Gastos Administrativos (3% sobre Ventas)			90 670.00/año
Seguros (2% sobre la Inversión Total)			87 824.00/año
Gastos de Planta (2% sobre la Inversión Total)..			87 824.00/año
Costo de producción.			
Costos fijos			\$ 923 345.00/año
Costos Variables			1 350 990.00/año
Depreciación			374 985.00/año
Seguros			87 824.00/año
Gastos de Planta			87 824.00/año
Gastos Administrativos			98 670.00/año
	- Costo Total de Producción		<u>\$ 2 923 638.00/año</u>
	+ Ventas Brutas		<u>3 289 000.00/año</u>
	Ganancias Netas		\$ 365 362.00/año

Costos de Producción por Tonelada de Azufre:

C. P. T. A. = \$ 854.43/ Tonelada de Azufre

Los cálculos anteriores se realizaron pensando que el presente proyecto se pueda llevar a cabo durante el año 1979.

Los costos presentados por el autor (13) datan del año de 1969. Se tomó un incremento del 4%/año sobre el costo de los equipos.- El incremento total fué del 44%.

Tomando en consideración el precio de venta del azufre de 52 US Dlls/Tonelada = 650 Pesos/Tonelada y comparándolo con el Costo de Producción se observa que no se tiene gran ganancia en la operación de este proceso, sin embargo el objeto de este proceso no es el de obtener beneficios de este tipo, sino obtener una reducción significativa en la contaminación del área de Cerro Prieto.

Referencias.

- (9) Lerner E. J., "Simplified Air Cooler Estimating", Hydrocarbon Processing, 93-100, Feb.(1972).
- (10) Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 4, 203-215.
- (11) Oil and Gas Journal, July 20 (1959)
- (12) Kern, D. Q., "Process Heat Transfer", Mc Graw Hill (1950)
- (13) Popper H., "Modern Cost Engineering Techniques", Mc Graw Hill Book Co. 88-108, (1970).

4.- CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones a las que se llegaron al efectuar estos cálculos son:

- La presencia y la formación de agua durante el proceso afecta considerablemente a la conversión del ácido sulfhídrico, disminuyéndola en forma apreciable durante las diferentes etapas.

- Secar el gas antes de iniciar el proceso, no da los resultados positivos que normalmente se esperan, puesto que la formación de agua durante el proceso alcanza proporciones considerablemente altas para afectar de nuevo y en forma apreciable la conversión después de la primera etapa.

- El nitrógeno también tiene un efecto negativo en la conversión del ácido sulfhídrico y va en aumento a través de las diferentes etapas, puesto que se introduce nitrógeno junto con el aire en las diferentes fases del proceso.

- Entre mayor es la temperatura de salida de los reactores menor es la conversión.

- El azufre que se obtiene mediante este proceso se encuentra libre de impurezas y listo para emplearse en cualquier otro proceso

subsecuente.

- El uso de condensadores, que utilicen aire como medio de enfriamiento es una medida acertada debido a las características del agua de la región no permitiendo que sea un medio de enfriamiento adecuado.

- La inversión total de este proceso no parece demasiado exagerada para aliviar el problema de contaminación en el área de Cerro Prieto, B.C.

- La disminución del H_2S después de las 3 etapas recomendadas se encuentra dentro de un nivel aceptable (de 84 144 ppm a 16 432 ppm).

- La eficiencia del proceso puede ser aumentada mediante un incremento en las etapas, lo cual no es muy recomendable, puesto que aumentaría el costo y no aumentaría en forma ventajosa la conversión.

C A P I T U L O VII

BIBLIOGRAFIA

- (1) Preuner, G. and Schupp, W., Z. Physik-Chem., 68, 129, (1909).
- (2) Kelley, K., U.S. Bur. Mines. Bull, 406, (1937).
- (3) Gamson B.W., Elkins, R.H., "Sulfur from Hydrogen Sulfide", Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 4, P. 204, 205, April - (1953).
- (4) Klemm, W., and Kilian, H., Z. Physik-Chem., 49 B, 279, (1941).
- (5) Gamson B.W., Elkins, R.H., "Sulfur from Hydrogen Sulfide", Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 4, P. 205, April - - - (1953).
- (6) Chowdhury, J.K. and Datta, R.M., J. Indian Chemical Society, -- 20, 253, (1943).
- (7) Grekel, H., Kunkel, L.V. and McGalliard, R., "Package Plants for Sul fur Recovery", Chemical Engineering Progress, Vol. 61, No. 9, P. 70-73 September (1965).
- (8) Rieye, R.W., Pilts, P.M., "Sulfur Recovery from Refinery Ga---ses", Oil and gas Journal, Vol. 57, No. 24, 180-184, (1959).
- (9) Lerner E.J., "Simplified Air Cooler Estimating", Hydrocarbon Progcessing P. 93-100, Feb. (1972).
- (10) Gamson B.W., Elkins, R.H., "Sulfur from Hydrogen Sulfide", Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 4, P. 203-215, April -- (1953).
- (11) Grekel H., "H₂S to S....By Direct Oxidation", The Oil and Gas - Journal; Vol. 57, No. 30, P. 76-79, July (1959).
- (12) Kern, D. Q., "Process Heat Transfer", Mc Graw Hill Book Co., (1950).
- (13) Popper H., "Modern Cost Engineering Techniques", Mc Graw Hill - Book Co., 88-108, (1970).

- (14) Axtmann, R., "Aspects of the Environmental Impact of Geothermal Power". United Nations Geothermal Symposium, Sn. Francisco, Cal. May 20-29, (1975).
- (15) Ellwood, P. "Meta-Vanadates Scrub Manufactured Gas", Chemical -- Engineering 128-130, July 20, (1964).
- (16) Frazier, H. D., Khon A. L., "Selective Absorption of Hydrogen -- Sulfide from Gas Streams", Industrial Engineering Chemistry, --- Vol. 45, 2288-2292, (1950).
- (17) Gamson, B. N., Elkins R. H., "Sulfur from Hydrogen Sulfide", --- Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 4, 203, April - - - (1953).
- (18) Gene Goar, B. "Contemporary Recovered Sulfur Processes", The -- Canadian Natural Gas Processing Association, May 9, (1968).
- (19) Gene Goar, B., "Today's Sulfur Recovery Processes", Hydrocarbon Processing, Vol. 47, No. 9, 248 - 252, (1968).
- (20) Geothermics, United Nations Geothermal Symposium, Vols. 1y 2, -- (1960).
- (21) Grekel, H., " H_2S to S by Direct Oxidation", Oil and Gas Journal, 76, July 20, (1969).
- (22) Grekel, H., Kunkel, L. V. and McGalliard, R., "Package Plant for Sul Recovery", Chemical Engineering Progress, Vol. 61, No. 9, 70, Sept. (1965).
- (23) Guiza. J., Alonso H., "Problemas en la Utilización del Vapor Geo termico para la Generación de Energía Eléctrica". C.F.E., Oct. (1965).
- (24) Hydrocarbon Processing, "Sulfur Recovery (Direct Oxidation Pro-- cess)". Vol. 46, No. 11, 225, Nov. (1967).

- (25) Jonakin, J., "The Gas Desulfurization", American Public Power, - Association Engineering and Operations Workshop, 25-28 Seattle, - Washington. Feb. (1975).
- (26) Kohl, A., Kiesenfeld, C. F., "Gas Purification", McGraw Hill, - Co., Inc. (1960).
- (27) Kohl, S. L. "Selective H₂S Absorption.... A Review of Available Processes", Petroleum Processing, 26-31, Jan. (1951).
- (28) Kruger, P., Otte, C. "geothermal Energy, Resources, Production, Stimulation", Stanford University Press. Calif. (1973).
- (29) Lerner, J. E., "Simplified Air Cooler Estimating", Hydrocarbong - Processing, 93-100, Feb. (1972).
- (30) Maddox, R. N., Burn, D. M., "Liquid Absorption-Oxidation Proce--- sses", The Oil and Gas Journal, 90-95, June 3, (1968).
- (31) Miller, F. E., Kohl A. L. "Here's a New Solution for Selective - Absorption of Hydrogen Sulfide", Oil and Gas Journal, Vol. 51, -- No. 51, -175-176, 178, 180, 183.
- (32) Mungen, R., and Grekel, H., "Pan American Direct Oxidation Sulfur Recovery Process" Presented at the Natural Gas Processing Symposium of the chemical Institute of Canada, June 6-8, (1966).
- (33) Nicklin, T., Brunner, E., "How Stretford Process is Working", --- Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, Vol 40, No. 12, --- 141.
- (34) Perry, R. Chemical Engineer's Handbook, McGraw Hill, 5a. Ed.
- (35) Popper, H. "Modern Cost Engineering Techniques", McGraw Hill, --- 80-108, (1970).

- (36) Reed, R., Updegraff, N., "Removal of Hydrogen Sulfide from industrial Gases" Vol. 42, No. 11, 2269, 2277.
- (37) Rieve, R. W., Pilts, P. M., "Sulfur Recovery from Refinety Gases"; Oil and Gas Journal, Vol. 57, No. 24, 180-184.
- (38) Royan, T. S., "Sulfur Recovery by Direct Oxidation Process", Canadian Gas Jr. 28-36, Jan-Feb., (1972).
- (39) Rushton, W., Wendell, H., "Selective Absorption to Remove H₂S", Oil and Gas Journal, 102-103, Sept. 18, (1961).
- (40) Sawyer, C. F., Hader, R. "Sulfur from Sour Gases", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 42, No. 10, 1938-1850.
- (41) Shell Oil of Canada, "Hydrogen Sulphide, a Hazard in the production of Oil", Shell Oil of Canada, (1961).
- (42) Stern, "Air Pellution", Academic Press.
- (43) Swain, C. D., "Gas Sweetening Processes of the 1960's", Hydrocarbon Processing, Vol. 49, No. 3, 127-130.
- (44) Wright W., Egleson, G. C. "Selective Absorption of Hydrogen Sulfide from Synthesis Gas", Industrial Engineering Chemistry, Vol. 45, 1378-1384, (1953).
- (45) Opekar, P. C., Goar, B. G., "This Computer Program Optimizes ---- Sulfur Plant Design and Operation", Hydrocarbon Processing, Vol. 45, No. 6, P. 181-185, June (1966).
- (46) West, J. R. "Thermodynamic Properties of Sulfur", Industrial --- and Engineering Chemistry, Vol. 42, No. 4, P. 713-718, April --- (1950).

- (47) Valdes, A. R., "New Look at Sulfur Plants, Part 1 Design", Hydrocarbon Processing, Vol. 43, No. 3, P. 104-108, March (1964).
- (48) Valdes, A. R., "New Look at Sulfur Plants, Part 2 Operations", - Hydrocarbon Processing, Vol. 43, No. 4, P. 122-124, April (1964).
- (49) Graff, R. A., "Sulfur from petroleum Gases" The Oil and Gas - - Journal, Vol. 58, No. 42, P. 118-121, October 17 (1960).
- (50) Taylor H. A. and Wesley, W. A., Journal Physics Chemistry Vol. - 31, P. 216 (1927).
- (51) Johnstone, H. E., Kelley, Max. D. "Fog Formation in Cooler-Condensers", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 42, No. 11, 2298-2302 (1950).