



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
INGENIERIA QUÍMICA

TITULO DE TESIS:

DISEÑO, ARRANQUE Y OPERACIÓN DE UN SISTEMA
DE REACCIÓN A ESCALA MICRO PARA EL PROCESO
(SUPER)CLAUS

ALUMNA:

LLANOS DIMAS FRANCIS CHRISTIAN

DIRECTOR: DR. ROBERTO QUINTANA SOLÓRZANO
(INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO)

ÁREA ESPECIFICA DEL PROYECTO DE TESIS:

INGENIERIA CATALITICA

ENERO DEL 2012

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la vida, por permitirme llegar a este momento, en el que puedo ver concluida una parte importante de mi desarrollo académico y a todas las personas que me han ayudado a hacerlo posible.

Agradezco a Sergio Solano, por todo su apoyo incondicional siempre y por ser la persona que me motiva a ser mejor día con día.

Agradezco a mi familia, a mi madre Rosario por darme la educación y los valores que me han acompañado siempre y por enseñarme la importancia del trabajo. A mis hermanas Pao y Lu, por ser las mejores amigas y darme los mejores recuerdos de la infancia junto con su cariño.

Agradezco a la UNAM y la FES- Zaragoza por haberme formado y haber sido como una segunda casa, en la cual pase los mejores años como estudiante.

Agradezco al Dr. Roberto Quintana Solórzano, por su valioso tiempo y dedicación para la revisión del presente trabajo.

Agradezco al IMP, al programa CONACYT-SENER y al Dr. Roberto García de León, por incorporarme a su investigación, a la cual debo el desarrollo de la presente tesis.

ÍNDICE GENERAL

	Pág
ÍNDICE GENERAL.....	I
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABLAS.....	X
NOMENCLATURA.....	XII
RESUMEN.....	XVI
SUMMARY.....	XVIII
OBJETIVOS.....	XX

	Pág.
CAPITULO 1. GENERALIDADES DEL PROCESO SÚPERCLAUS....	1-1
1.1 FUENTES DE GAS ÁCIDO.....	1-2
1.2 UNIDADES DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE (SRU).....	1-4
1.3 ANTECEDENTES DEL PROCESO SUPERCLAUS.....	1-7
1.4 CONFIGURACIÓN TÍPICA DEL PROCESO SUPERCLAUS.....	1-8
1.4.1 Etapa térmica.....	1-9
1.4.2 Etapa catalítica.....	1-12
1.4.2.1 Reactores 1 y 2.....	1-12
1.4.2.2 Reactor 3 (SuperClaus).....	1-14
1.5 ESCENARIO DE OPERACIÓN DE UNA UNIDAD SUPERCLAUS COMERCIAL.....	1-16
1.6 SISTEMAS CATALÍTICOS Y SU DESACTIVACIÓN.....	1-19
1.6.1 Catalizadores para Claus.....	1-19
1.6.2 Catalizadores para SuperClaus.....	1-21
1.6.3 Desactivación de los catalizadores empleados en el proceso Claus.....	1-22
1.6.3.1 Sulfatación.....	1-22
1.6.3.2 Condensación capilar de azufre elemental.....	1-23
1.6.3.3 Formación de Coque.....	1-24
1.7 PERSPECTIVAS DEL PRESENTE TRABAJO.....	1-25
1.8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	1-26

CAPITULO 2. ESTUDIO DE LA TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DEL PROCESO SUPERCLAUS.....	2-1
2.1 CÁLULO DE VARIABLES TERMODINÁMICAS.....	2-2
2.1.1 Entalpía de Reacción Estándar.....	2-2
2.1.2 Efecto de la temperatura en la Entalpía de Reacción Estándar.....	2-3
2.1.3 Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de reacción.....	2-5
2.1.4 Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio.....	2-7
2.2 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS PARA LAS REACCIONES EN LA SECCIÓN TÉRMICA DEL PROCESO SUPERCLAUS.....	2-8
2.2.1 Oxidación de H ₂ S en la sección térmica.....	2-9
2.2.2 Reacción Claus en la sección térmica.....	2-10
2.3 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS PARA LAS REACCIONES EN LA SECCIÓN CATALÍTICA (REACTORES 1 Y 2) DEL PROCESO SUPERCLAUS.....	2-12
2.3.1 Reacción Claus en etapa catalítica.....	2-12
2.3.2 Efecto del agua en la alimentación.....	2-16
2.3.3 Reacciones de hidrólisis en sección catalítica.....	2-17
2.3.4 Reconversión de especies de azufre elemental.....	2-19
2.4 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS PARA LAS REACCIONES EN LA SECCIÓN CATALÍTICA (REEACTOR 3) SUPERCLAUS.....	2-21
2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	2-21

CAPITULO 3. DISEÑO DE UNA UNIDAD DE MICRO-REACCION PARA EL PROCESO SUPERCLAUS.....	3-1
3.1 REACTORES A ESCALA BANCO.....	3-2
3.2 CONCEPTUALIZACIÓN Y BASES DE DISEÑO DE LA U-SCLAUS.....	3-3
3.2.1 Gases a proceso.....	3-3
3.2.1.1 A Reactor 1.....	3-3
3.2.1.2 A Reactor 3.....	3-4
3.2.2 Reactor experimental.....	3-5
3.2.3 Bases para el diseño de la U-SCLAUS.....	3-7
3.3 DESCRIPCIÓN DE LA U-SCLAUS Y COMPONENTES MÁS IMPORTANTES.....	3-10
3.3.1 Sección de alimentación de gases.....	3-11
3.3.2 Agua por arrastre con nitrógeno.....	3-16
3.3.3 Sección de Reacción.....	3-18
3.3.4 Sección de colección de azufre elemental.....	3-20

ÍNDICE GENERAL

3.3.5	Sección de análisis cromatográfico.....	3-22
3.4	CALIBRACIÓN DE COMPONENTES PRINCIPALE.....	3-24
3.4.1	Termopares.....	3-24
3.4.2	Controladores de flujo másico (MFC's).....	3-25
3.4.3	Calibración del sistema de análisis cromatográfico.....	3-27
3.5	Balance de materiales y calificadores del desempeño catalítico.....	3-31
3.5.1	Flujo por componente a la entrada del reactor.....	3-31
3.5.2	Flujo molar por componente a la salida del reactor.....	3-32
3.5.3	Flujos por átomo a la entrada y salida del reactor.....	3-34
3.5.4	Aproximación de la cantidad de azufre producido por reacción química por balance atómico.....	3-37
3.5.5	Calificadores del desempeño catalítico por componente y por átomo.....	3-37
3.5.5.1	Conversiones.....	3-38
3.5.5.2	Rendimientos.....	3-38
3.5.5.3	Selectividad.....	3-39
3.5.6	Velocidades de reacción y constantes de desactivación.....	3-39
3.6	TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES: EJEMPLO.....	3-40
3.6.1	Flujos alimentados al reactor.....	3-40
3.6.2	Flujos a la salida del reactor.....	3-43
3.6.3	Recuperación global.....	3-45
3.6.4	Conversiones.....	3-46
3.6.5	Rendimientos.....	3-47
3.6.6	Selectividades.....	3-47
3.7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	3-47

CAPITULO 4. EVALUACION DE PROPIEDADES CATALITICAS DE MATERIALES EN EL PROCESO SUPERCLAUS.....

4.1	OPERACIÓN EN MODO REACTOR 1.....	4-1
4.1.1	Claus "seca".....	4-2
4.1.1.1	Pruebas en blanco: reactor vacío.....	4-2
4.1.1.2	Claus "seca" sobre materiales de referencia puros.....	4-3
4.1.1.3	Prueba en blanco con diluyente (cuarzo) en reactor.....	4-6
4.1.1.4	Claus "seca" sobre materiales de referencia diluidos.....	4-7
4.1.2	Hidrólisis de sulfuros.....	4-8
4.1.2.1	En la ausencia de SO ₂	4-10
4.1.2.2	En la presencia de SO ₂	4-13
4.1.3	Claus + Hidrólisis de sulfuros.....	4-16
4.1.3.1	Conversiones.....	4-17
4.1.3.2	Rendimientos.....	4-20
4.1.3.3	Velocidades de reacción iniciales y desactivación.....	4-22

ÍNDICE GENERAL

4.2	OPERACIÓN EN MODO DE REACTOR 3.....	4-24
4.2.1	SuperClaus seca.....	4-24
4.2.2	Conversiones.....	4-27
4.2.2.1	Selectividades.....	4-29
4.2.2.2	Velocidades iniciales y desactivación.....	4-30
4.2.3	“Claus seca” sobre catalizadores SuperClaus.....	4-33
4.2.3.1	Conversiones.....	4-33
4.2.3.2	Rendimientos.....	4-35
4.2.4	SuperClaus en presencia de vapor de agua (10 %mol).....	4-36
4.2.4.1	Conversiones.....	4-37
4.2.4.2	Selectividades.....	4-39
4.2.4.3	Velocidades iniciales y desactivación.....	4-40
4.3	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	4-42

CONCLUSIONES.....	XXI
-------------------	-----

APENDICE A. MANUAL DE OPERACIÓN DE LA UNIDAD DE MICRO-REACCION SUPERCLAUS.....	A-1
--	-----

APENDICE B. SEGURIDAD EN EL MANEJO DE GASES.....	B-1
B.1 Dióxido de azufre.....	B-1
B.2 Acido sulfhídrico.....	B-2

APENDICE C. CROMATOGRAMAS DEL “BY PASS” Y EFLUENTE DEL REACTOR EN DIFERENTES MODOS DE REACION.....	C-1
C.1 Modo de Reactor 1: “Claus seca”.....	C-1
C.2 Modo reactor 2: “Claus + hidrólisis de sulfuros”.....	C-3
C.3 Modo de Reactor 3: “SuperClaus seca”.....	C-4
C.4 Modo de Reactor 3: “SuperClaus + H ₂ O 10%”.....	C-6

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1-1 Esquema mostrando las diferentes fuentes/ ubicaciones del gas natural....	1-2
Figura 1-2 Esquema simplificado del proceso de endulzamiento de gas natural mediante tratamiento con aminas.....	1-3
Figura 1-3 Esquema mostrando las diferentes opciones para el tratamiento de gas ácido conteniendo H ₂ S.....	1-4
Figura 1-4 Gráfico mostrando la evolución de las emisiones SO _x absolutas en los estados unidos en las últimas dos décadas.....	1-5
Figura 1-5 Diagrama de flujo del proceso simplificado del proceso SuperClaus.....	1-8
Figura 1-6 Diagrama de un horno empleado en la etapa térmica del proceso SuperClaus con condiciones de operación típicas y corrientes de entrada y salida.....	1-10
Figura 1-7 Diagrama simplificado de la formación de azufre a través de la reacción de Claus sobre alúmina.....	1-13
Figura 1-8 Variación del factor de efectividad con el módulo de Thiele debido a la condensación capilar de azufre en el catalizador Claus.....	1-24
Figura 1-9 Niveles de estudio de catalizadores en procesos heterogéneos a nivel de superficie catalítica y posicionamiento de este trabajo de tesis sobre el mismo [16].....	1-25
Figura 2-1 Escenario termodinámico vs cinético para las reacciones exotérmicas (aplicable a la reacción Claus en la sección catalítica [2].....	2-2
Figura 2-2 Constantes de equilibrio vs Temperatura para la reacción (1), efectuada en la etapa térmica.....	2-9
Figura 2-3 Efecto de la temperatura y el contenido de inertes sobre la conversión de H ₂ S al equilibrio en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 3/2 \text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ etapa térmica a 1 atm de presión.....	2-11
Figura 2-4 Efecto de la temperatura y el contenido de inertes sobre la conversión de H ₂ S al equilibrio en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 3/2 \text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ etapa térmica a 5 bar de presión.....	2-12
Figura 2-5 Efecto de la temperatura y el contenido de inertes sobre la conversión del H ₂ S en la reacción " $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 3/x \text{S}_x + 2\text{H}_2\text{O}$ " en la etapa térmica del proceso Claus. Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica en ausencia de inertes a 1bar.....	2-14
Figura 2-6 Efecto del contenido de inertes sobre la conversión del H ₂ S en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 3/8 \text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica considerando dos niveles de inertes 5 a 1 y 10 a 1 de inertes a H ₂ S a 1bar.....	2-15

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-7	Efecto del contenido de inertes sobre la conversión del H ₂ S en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 3/8 \text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica considerando dos niveles de inertes 5 a 1 y 10 a 1 de inertes a H ₂ S a 1bar.....	2-15
Figura 2-8	Efecto de la incorporación de agua y agua/inertes en la alimentación sobre la conversión del H ₂ S en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 3/8 \text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica considerando una proporción 5 a 1 agua/H ₂ S y 8 a 1 de inertes a H ₂ S. Cálculos efectuados a 1bar.....	2-16
Figura 2-9	Evolución de la conversión de COS y CS ₂ al equilibrio en función a la temperatura para una alimentación estequiométrica en las reacciones $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ y $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$	2-18
Figura 2-10	Efecto del exceso de agua sobre la conversión del COS al equilibrio en función a la temperatura en la reacción $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	2-18
Figura 2-11	Efecto del exceso de agua sobre la conversión del CS ₂ al equilibrio en función a la temperatura en la reacción $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$	2-19
Figura 2-12	Efecto de la temperatura sobre la conversión al equilibrio de especies S ₂ . Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica sin la presencia de inertes a 1bar.....	2-20
Figura 3-1	Diagrama de bloques indicando las diferentes configuraciones y modos de operación de reactores mentales para reacciones catalíticas [2].....	3-2
Figura 3-2	Esquema simplificado del sistema de micro-reacción para estudiar las reacciones catalíticas del proceso SuperClaus.....	3-12
Figura 3-3	Pantalla principal del software de control de la unidad de micro-reacción instalada en el IMP.....	3-13
Figura 3-4	Líneas de alimentación para proceso y distribución de gases de pre tratamiento.....	3-14
Figura 3-5	Controladores de Flujo Másico para los gases de proceso.....	3-16
Figura 3-6	Evolución de la relación agua/nitrógeno obtenido por saturación en función a la temperatura en la saturación.....	3-17
Figura 3-7	Diagrama simplificado del saturador/condensador que será empleado para alimentar agua a la reacción a través de arrastre con nitrógeno.....	3-18
Figura 3-8	(a) Esquema simplificado de un reactor tubular típicamente utilizado en los experimentos de la reacción Súper Claus y (b) diagrama mostrando la posición del reactor en el horno de calentamiento.....	3-19
Figura 3-9	Esquema mostrando el horno del sistema de reacción y la posición del reactor dentro del mismo.....	3-20
Figura 3-10	Evolución de la viscosidad del azufre líquido en función a la temperatura.	3-21
Figura 3-11	Diagrama P vs T de las fases del azufre.....	3-21
Figura 3-12	Condensador/separador de azufre construido en vidrio pyrex que será utilizado en el Sistema de micro-reacción.....	3-22

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-13	Cromatógrafo de gases que se utilizará para el análisis del efluente de reacción en la unidad de micro-reacción.....	3-23
Figura 3-14	Distribución de columnas y detectores en el GC que se utilizará para el análisis del efluente de reacción en la unidad de micro-reacción.....	3-24
Figura 3-15	Gráficos comparando flujos reales vs teóricos para los MFC que controlan flujo de gases no azufrados (N_2 , Aire y CO_2) a proceso.....	3-25
Figura 3-16	Gráficos comparando flujos reales vs teóricos para los MFC que controlan flujo de gases azufrados a proceso.....	3-26
Figura 3-17	Cromatograma del análisis del estándar primario - 1 mostrando los picos de los diferentes compuestos que aplican para la calibración del GC. (a) Detector TDC-frontal, (b) detector TCD-medio.....	3-29
Figura 3-18	Cromatograma del análisis del estándar primario - 2 mostrando los picos de los diferentes compuestos observados en el detector TCD-“middle”....	3-30
Figura 3-19	Cromatograma del análisis de una muestra de hidrocarburos, mostrando el potencial del GC para cuantificar hidrocarburos ligeros. La imagen presentada corresponde a la señal obtenida del detector FID “rear”	3-30
Figura 3-20	Diagrama simplificado del método de estándar interno [6].....	3-33
Figura 4-1	Fotografía del reactor insertado en el horno de calentamiento mostrando la acumulación de azufre elemental en el fondo del reactor al final de las pruebas experimentales con catalizadores de referencia puros.....	4-3
Figura 4-2	Perfil de temperatura axial en el horno y el reactor. La temperatura de control del horno fue fijada en 250, 300 y 350 °C.....	4-4
Figura 4-3	Diagrama mostrando las áreas de “by-pass” y reacción del reactor en blanco.....	4-5
Figura 4-4	Conversión de (a) H_2S y (b) SO_2 en los experimentos llevados a cabo para estudiar la reacción Claus en seco.....	4-7
Figura 4-5	Conversión de (a) COS y (b) CS_2 en los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS_2 en ausencia de SO_2	4-8
Figura 4-6	Rendimientos a: (a) H_2S (b) S_x y (c) CO_2 para los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS_2 en ausencia de SO_2	4-11
Figura 4-7	Conversión de (a) COS , (b) CS_2 y (c) SO_2 en los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS_2 en presencia de SO_2	4-12
Figura 4-8	Rendimientos a: (a) H_2S (b) SO_2 y (c) S_x para los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS_2 en presencia de SO_2	4-14
Figura 4-9	Conversiones vs tiempo para los experimentos Claus + Hidrólisis de sulfuros sobre materiales de referencia y restaurados evaluados a 280 °C. (a) H_2S y (b) SO_2	4-15
Figura 4-10	Conversiones vs tiempo para los experimentos Claus + Hidrólisis de sulfuros sobre materiales de referencia y restaurados evaluados a 280 °C. (a) COS y (b) CS_2	4-18
Figura 4-11	Perfiles de rendimientos en función al tiempo de reacción para (a) H_2S y	4-19

LISTA DE FIGURAS

	(b) S _x para los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS ₂ en presencia de SO ₂	
Figura 4-12	Perfiles de rendimientos en función al tiempo de reacción para (a) COS (b) CS ₂ para los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS ₂ en presencia de SO ₂	4-20
Figura 4-13	Velocidades iniciales de consumo de los diferentes azufrados (H ₂ S, SO ₂ , COS y CS ₂) utilizados como reactivos en los experimentos Claus + Hidrólisis de sulfuros. Los valores están dados en g S (gcat h).....	4-21
Figura 4-14	Funciones de desactivación asociadas al consumo de los diferentes compuestos de azufre utilizados como reactivos en los experimentos Claus + Hidrólisis de sulfuros sobre materiales de referencia y restaurados evaluados a 280 °C. (a) H ₂ S y (b) CS ₂	4-22
Figura 4-15	Cromatogramas de análisis del "by-pass" y del efluente del reactor correspondiente a la prueba en blanco en modo "SuperClaus seco" realizada sobre cuarzo (a) señal del detector TCD "front" y (b) señal del detector TCD "middle"	4-23
Figura 4-16	Conversión de (a) azufre contenido en el H ₂ S y (b) Oxígeno versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados en el modo "SuperClaus seca"	4-26
Figura 4-17	Selectividad a azufre contenida en el S _x versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados para la reacción SuperClaus en modo "seco"	4-28
Figura 4-18	Selectividad a azufre contenida en el SO ₂ versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados para la reacción SuperClaus en modo "seco"	4-29
Figura 4-19	Velocidades iniciales de conversión de H ₂ S y oxígeno, y de producción de azufre elemental (S _x). Información obtenida mediante interpolación a tiempo de reacción igual a cero.....	4-30
Figura 4-20	Valores de la función de desactivación versus tiempo para la conversión de (a) H ₂ S y (b) Oxígeno, sobre varios catalizadores evaluados para la reacción SuperClaus en modo "seco"	4-31
Figura 4-21	Valores de la función de desactivación versus tiempo para la producción de S _x sobre varios catalizadores evaluados para la reacción SuperClaus en modo "seco"	4-32
Figura 4 -22	Conversión del azufre asociada a los azufrados utilizados en la alimentación al reactor: (a) H ₂ S y (b) SO ₂ en función al tiempo de reacción.....	4-32
Figura 4-23	Rendimiento del azufre contenido en los diferentes productos de reacción como función del tiempo de reacción: (a) H ₂ S, (b) SO ₂ y (c) S _x	4-34
Figura 4-24	(a) Conversión de azufre contenido en el H ₂ S y (b) conversión de Oxígeno versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados en el modo "SuperClaus + H ₂ O 10%"	4-35
Figura 4-25	Selectividad a azufre contenida en el S _x versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados para el modo "SuperClausseca" y en modo "SuperClaus + H ₂ O 10%"	4-38

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4-26 Selectividad a azufre contenida en el SO₂ versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados para el modo "SuperClaus seca" y en modo "SuperClaus + H₂O 10%" 4-40
- Figura 4-27 Valores de la función de desactivación versus tiempo para la conversión de (a) H₂S y (b) O₂ sobre varios catalizadores evaluados para el modo "SuperClaus seca" y en modo "SuperClaus + H₂O 10%" 4-41
- Figura 4-28 Valores de la función de desactivación versus tiempo para la formación de azufre elemental (S_x) sobre varios catalizadores evaluados para el modo "SuperClaus seca" y en modo "SuperClaus + H₂O 10%" 4-41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1-1 Principales modificaciones al proceso Claus, desde el primer proceso hasta la actualidad.....	1-6
Tabla 1-2 Ejemplo de composiciones de las diferentes corrientes a las varias etapas y sub-etapas que componen una unidad comercial SuperClaus. Los valores ofrecidos están en % mol.....	1-17
Tabla 1-3 Condiciones de operación representativas de secciones térmica y catalítica de una unidad SuperClaus comercial con valores de conversión de H ₂ S y porcentajes de recuperación de azufre.....	1-18
Tabla 1-4 Catalizadores comerciales producidos por la compañía <i>Axens</i> empleados en procesos de recuperación de azufre, incluido el proceso Claus [9].....	1-20
Tabla 2-1 Valores de las constantes de la ecuación $C_p/R=A+BT+CT^2+DT^{-2}$ requeridos para el cálculo de la capacidad calorífica específica de gases....	2-4
Tabla 2-2 Variables termodinámicas para la reacción $H_2S+3/2O_2 \rightarrow SO_2+H_2O$	2-9
Tabla 2-3 Variables termodinámicas para la reacción $2H_2S+SO_2 \leftrightarrow 3S_2+2H_2O$	2-10
Tabla 2-4 Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio y en la conversión de H ₂ S al equilibrio evaluada a 1 atm en la ausencia de inertes y con alimentación estequiométrica H ₂ S/SO ₂ para la reacción $2H_2S+SO_2 \leftrightarrow 3/2 S_2+2H_2O$	2-11
Tabla 2-5 Valores de conversión de H ₂ S al equilibrio calculados para una alimentación estequiométrica H ₂ S/SO ₂ sin inertes a 1 bar para las reacciones $2H_2S+SO_2 \leftrightarrow 3/x S_x+2H_2O$, con x=2, 4, 6, 8.....	2-13
Tabla 3-1 Propiedades físicas de los diferentes compuestos utilizados como reactivos en operación de la unidad SuperClaus.....	3-4
Tabla 3-2 Composición base para el diseño de la U-SCLAUS para alimentación en modo de operación de Reactor 1 y Reactor 3.....	3-5
Tabla 3-3 Condiciones de operación representativas de sección catalítica de una unidad SuperClaus comercial con valores de conversión de H ₂ S.....	3-7
Tabla 3-4 Escenarios de operación del micro-reactor de 1 cm de diámetro interno operado en modo de Reactor 1 en términos de espacio velocidad para diferente masa de catalizador con datos de composición de Tabla de Densidad de bulto asumida para el catalizador de 0.8 g/cm ³ , con partículas de 250 micrones en promedio.....	3-8
Tabla 3-5 Escenarios de operación del micro-reactor de 1 cm de diámetro interno operado en modo de Reactor 3 en términos de espacio velocidad para diferente masa de catalizador con datos de composición de Tabla de	

LISTA DE TABLAS

	Densidad de bulto asumida para el catalizador de 0.8 g/cm ³ , con partículas de 250 micrones en promedio.....	3-9
Tabla 3-6	Intervalos de flujo de los MFC para gases puros y mezclas referidos como gases de proceso.....	3-15
Tabla 3-7	Condiciones de operación del GC 450 Bruker, empleado para el análisis de corrientes gaseosas provenientes de la U-SCLAUS.....	3-27
Tabla 3-8	Composición real de los estándares primarios, utilizados para la calibración del GC.....	3-28
Tabla 3-9	Áreas cromatográficas por componente para 3 inyecciones repetidas efectuadas con el estándar primario 1 (Est-1) con factores cromatográficos correspondientes.....	3-31
Tabla 3-10	Áreas cromatográficas por componente para 3 inyecciones repetidas efectuadas con el estándar primario 2 (Est-2) con factores cromatográficos correspondientes.....	3-31
Tabla 3-11	Fracciones molares de componentes.....	3-41
Tabla 3-12	Flujos molares a la entrada del reactor.....	3-41
Tabla 3-13	Flujos máscicos a la entrada del reactor.....	3-42
Tabla 3-14	Flujos por átomos de azufre, carbono, hidrogeno y oxígeno que constituyen a los diferentes componentes.....	3-42
Tabla 3-15	Flujos máscicos de S, C, H y O por componente a la entrada del reactor....	3-43
Tabla 3-16	Flujos máscicos de S, C, H y O por componente a la entrada del reactor....	3-43
Tabla 3-17	Flujos molares de productos en fase gas a la salida del reactor.....	3-44
Tabla 3-18	Flujos máscicos de producto en fase gas.....	3-45
Tabla 3-19	Flujos atómicos para azufre, carbono e hidrogeno con flujos máscicos por compuesto a la salida del reactor.....	3-45
Tabla 3-20	Conversiones por átomo en los diferentes componentes ingresados al reactor.....	3-46
Tabla 3-21	Rendimientos en % por átomos en componentes.....	3-47
Tabla 4-1	Catalizadores evaluados en los diferentes escenarios de la reacción Claus.	4-9
Tabla 4-2	Relación de catalizadores evaluados en el modo de "SuperClaus Seca". Las composiciones ofrecidas son teóricas. La abreviatura n.d. significa que la información no está disponible.....	4-25
Tabla 4-3	Relación de catalizadores evaluados en el modo de "SuperClaus + agua 10%". Las composiciones ofrecidas son teóricas. La abreviatura n. d. significa que la información no está disponible.....	4-37

NOMENCLATURA

Símbolos Romanos:

A	1a. constante de Antoine o área cromatografica
B	2a constante de Antoine
C	3a constante de Antoine o carbono (en balance atómico)
D	Diámetro, cm
F	Flujo molar, mol/h
F _v	Flujo volumétrico, sccm.
G	Flujo másico, g/h.
GHSV	Gas hourly space velocity (Espacio velocidad-hora base volumen), h ⁻¹
H	Hidrogeno (en balance atómico)
K	Constante de equilibrio
L	Longitud
M	Peso molecular, g/gmol
O	Oxígeno (en balance atómico)
P	Presión, atm
r	Velocidades de reacción de especie, g (h g _{cat})
R	Constante de los gases ideales
Rec, S	Recuperación de azufre, %p
S	Azufre (en balance atómico) o selectividad, %
STY	Space Time Yield (tiempo espacial base rendimiento), g (h g _{cat})
t	Tiempo o total, h

NOMENCLATURA

T	Temperatura, °C
W	Masa, g.
WHSV	Weight hourly space velocity (Espacio velocidad-hora base masa), h ⁻¹
X	Conversión de i, %
Y	Rendimiento o Humidificación del Nitrógeno con agua, %

Símbolos Griegos:

ΔC_p	Cambio de la capacidad calorífica estándar de reacción, kJ (kmolK) ⁻¹
ΔG°	Cambio de la energía libre de Gibbs de reacción, kmol/h
ΔH°	Cambio de la Entalpia específica de reacción, kmol/h
ΔT	Cambio de la Temperatura, °C
Φ	Función de desactivación del catalizador

Subíndices:

at	Átomos
b	Lecho catalítico
C	Carbono
Cat	Catalizador
H	Hidrógeno
i, j, k, l	Componente o reacción
O	Oxígeno
p	partícula

NOMENCLATURA

R	Reacción
s	Saturación (humidificación de nitrógeno con agua)
S	Azufre
t	reactor
Vol	Volumétrico

Superíndices

◦	Inicial o condiciones de saturación
---	-------------------------------------

Acrónimos

ASE	Área superficial específica
BP	Normal Boiling Point (punto de ebullición normal)
CG	Cromatógrafo de gases
CONACYT	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
CSTR	Continuous Stirred Reactor (Reactor continuo agitado)
FC	Factor Cromatografico
FID	Detector de ionización de flama
HT	Tratamiento hidrotérmico
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
MCPs	Micro Chemical Plants (Plantas químicas a escala micro)
MFC	Mass Flow Controller (Controlador de Flujo Másico)
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PFR	Plug Flow Reactor (Reactor de lecho fijo con flujo pistón)
PRA	Plantas recuperadoras de azufre

NOMENCLATURA

P-SC	Proceso SuperClaus
sccm	Standard Cubic Centimeter per Minute (Centímetros cúbicos estándar por minuto)
Std_int	Estándar interno
SENER	Secretaria de Energía
SP	Set Point
SRU	Sulfur Recovery Units (unidad recuperadora de azufre)
STY	Rendimiento espacio velocidad
TCD	Detector de conductividad térmica
UAP	Ultra Alta Pureza
U-SCLAUS	Unidad de micro reacción para el proceso SuperClaus

RESUMEN

Las plantas recuperadoras de azufre (Sulfur Recovery Units - SRU) procesan de manera primaria corrientes de gas ácido provenientes de procesos de endulzamiento de gas natural. De manera secundaria, tratan corrientes de gas ácido procedentes de procesos de refinación (p. ej., gas de refinería, gas producto de procesos de hidrosulfuración y gas proveniente de tratamiento de aminas), de unidades gasificadoras de coque y, adicionalmente, de procesos asociados con la producción de hidrógeno. Las unidades SuperClaus son, por definición, SRU en las cuales el proceso está encaminado a obtener, mediante ruta química, azufre elemental a partir del procesamiento de corrientes de gas ácido, este último conteniendo cantidades variables, usualmente elevadas, de H_2S . El proceso SuperClaus convencional consiste de una etapa térmica y una catalítica, esta última constituida de tres reactores de lecho fijo en serie.

El presente trabajo se encuadra en el contexto de la recuperación de azufre a través del proceso SuperClaus formando parte de un proyecto 136564 del Fondo Sectorial CONACYT-SENER Hidrocarburos. Esta tesis, de manera particular se enfoca en el diseño y operación de un sistema de micro-reacción para estudiar los sistemas catalíticos de los Reactor 1 (Claus) y Reactor 3 (SuperClaus) de la etapa catalítica del proceso SuperClaus. Respecto al primer reactor se planteó como objetivo el medir las propiedades catalíticas de materiales regenerados por métodos químicos y, relativo al segundo reactor, el evaluar el desempeño catalítico de prototipos desarrollados en el IMP como alternativas al catalizador comercial.

En el Capítulo 1 se presenta una revisión bibliográfica sobre los antecedentes del proceso SuperClaus (denotado como Claus antes de la incorporación del reactor 3 donde ocurre la oxidación directa del H_2S en presencia de aire). Se discuten aspectos relacionados con las principales fuentes de alimentación de gas ácido al proceso, condiciones de operación, reacciones químicas así como catalizadores y su desactivación. Al final de este capítulo se ofrecen, de manera concreta, las motivaciones de este trabajo de tesis

En el Capítulo 2 se ofrecen un estudio de la termodinámica de las reacciones del proceso SuperClaus, realizando el cálculo de variables termodinámicas, clave como son la Entalpía de Reacción Estándar, Energía Libre de Gibbs y constante de equilibrio. A partir de esta última fue posible estimar conversiones al equilibrio de las reacciones asociadas al Reactor 1 (Claus e hidrólisis de sulfuros), las cuales están limitadas por el equilibrio termodinámico. Complementando lo anterior, se analizó en algunos casos el efecto de la temperatura, presión total y contenido de inertes.

En el Capítulo 3 se presenta toda la información relacionada con el diseño de la unidad de micro reacción para el estudio de catalizadores del proceso SuperClaus (U-SCLAUS). Se ofrece un panorama general de los reactores usados en sistemas de reacción experimentales, además de la conceptualización y las bases de diseño de la U-SCLAUS. Adicionalmente, se describen los equipos requeridos con especificaciones, presentando información sobre pruebas de funcionalidad y calibraciones (según aplique), en particular de controladores de flujo y termopares. Debido a que es clave para asegurar una buena calidad en los resultados experimentales, se ofrecen detalles sobre el sistema cromatográfico para el análisis de productos de reacción, incluyendo su calibración. En la parte final del Capítulo se incluyen ecuaciones básicas para el balance de materiales (globales y por átomo), los cuales son clave en el cálculo de los valores de los calificadores de desempeño catalítico como son conversión, rendimiento, selectividad, etc., ilustrando su utilidad con un ejemplo real.

En el Capítulo 4 está dedicado a ofrecer y discutir resultados experimentales de desempeño catalítico obtenidos sobre catalizadores del Reactor 1 restaurados y sobre prototipos catalíticos formulados en el IMP para catalizar la reacción de oxidación directa del H_2S en el Reactor 3. Relativo al Reactor 1 se estudiaron con cierto detalle las reacciones Claus e hidrólisis de sulfuros, mientras que en el modo de Reactor 3 se investigó la reacción SuperClaus modificando la composición de la alimentación efectuando experimentos en ausencia y presencia de vapor de agua. Algunos resultados relevantes son para la operación en el modo Reactor 1 (i) que la reacción Claus procede de manera relativamente fácil sobre materiales incluso gastados a diferencia de lo que sucede con las reacciones de hidrolisis (ii) el catalizador gastado de referencia tiene una buena actividad para Claus pero muy pobre actividad en la hidrolisis sobre todo del CS_2 , (iii) algunos de los materiales restaurados mediante tratamientos hidrotérmicos en medio básico recuperaron su actividad de hidrolisis al nivel o incluso superior a la exhibida por el material de referencia en forma fresca (CCL-F), manteniéndose altamente activos en la reacción Claus. En la operación en modo de Reactor 3, algunos de los materiales desarrollados para la reacción SuperClaus, a las condiciones experimentadas exhibieron una buena actividad, selectividad y estabilidad para la oxidación selectiva en ausencia y en presencia de hasta 10 %mol de agua en la alimentación.

SUMMARY

Sulfur Recovery Units - SRUs mostly receive acid gas streams coming from processes of natural gas sweetening. To a lesser extent, SRUs also deal with acid gas streams originated in refining plants (e.g., refinery gas, product gas and process gas from hydrodesulfurization and amines treatment), coke gasification and hydrogen production units. SuperClaus units are, by definition, SRUs in aimed at obtaining, by a chemical route, elementary sulfur from processing acid gas streams, the latter containing relatively high amounts of H₂S. The conventional SuperClaus scheme consists of a thermal stage followed by a catalytic stage which is composed of three fixed bed reactors in series.

This work is framed in the context of the sulfur recovery process through SuperClaus forming part of the project 136564 belonging to the Fondo Sectorial CONACYT-SENER Hidrocarburos of CONACyT. This thesis focuses particularly on designing a micro-reaction system to study the catalytic systems of the Reactor 1 (Claus) and Reactor 3 (SuperClaus) of the catalytic step SuperClaus process. On the first reactor the goal is set to measure the performance of the regenerated catalyst by chemical procedure and, on the second reactor, to quantify the activity (conversion and selectivity) of prototypes developed at IMP as alternatives to the commercial catalyst.

Chapter 1 presents a literature review on the background to the SuperClaus (denoted as Claus before the incorporation of the reactor 3 where direct oxidation of H₂S in air takes place). Aspects related to the main sources of acid gas feed are touched, followed by a presentation and discussion of the process operating conditions, chemical reactions as well as catalysts used and their deactivation. At the end of this chapter the motivations of this thesis work is concisely stated.

Chapter 2 provides a study of the thermodynamics of reactions involved in the SuperClaus process by carrying out the calculation of thermodynamic variables, such as the standard reaction enthalpy, standard Gibbs free energy and equilibrium constant. From the latter it was possible to estimate the equilibrium conversions of the reactions associated to the Reactor 1 (Claus and hydrolysis of sulfides), which are limited by thermodynamic equilibrium. Complementing the above, some cases to assess the effect of temperature, total pressure and inert content are included as well.

Chapter 3 presents all information related to the design of micro reaction unit (U-SCLAUS) for the study of catalysts for the process SuperClaus. It provides an overview of the reactors used in experimental reaction systems, in addition to the conceptualization and design basis of the U-SCLAUS. Additionally, it describes

SUMMARY

the specifications of the equipment required presenting information on functional testing and calibration (as applicable), including mass flow controllers and thermocouples. Because it is key to ensure good quality experimental results, details on the chromatographic system for analysis of reaction products, including its calibration, is also addressed. The end of the chapter concentrates on displaying the basic equations for the calculations of the mass balances (overall and per atom), which are key to the calculation of the performance of catalyst's performance qualifiers such as catalytic conversion, yield, selectivity, etc. In this context, a real calculation example is given.

Chapter 4 is devoted to provide and discuss experimental results obtained on the catalytic performance of restored catalysts from Reactor 1 and prototypes synthesized at IMP aimed at catalyzing direct oxidation of H_2S in air, the key reaction of Reactor 3. Relative to Reactor 1, Claus and hydrolysis reactions were investigated with some detail. Within the operation mode of Reactor 3, special attention was paid on the effect of feed composition by doing experiments in the absence and in the presence of water (10% mol). Some relevant results are as follows: (i) Claus reaction proceeds relatively easily on spent materials contrary to what occurs for hydrolysis reactions (ii) the spent catalyst has a good activity for Claus activity but a very poor activity in the hydrolysis (that of CS_2 in particular), (iii) some restored materials from Reactor 1 regain their hydrolysis capacity at the level or even higher than that exhibited by the reference material in the fresh form (CCL-F) with a remaining highly active in the Claus reaction. In the operation mode of Reactor 3, some of the materials developed for SuperClaus reaction exhibited a remarkable good activity, selectivity and stability for the selective oxidation of H_2S in the absence and in the presence of up to 10% mol of water in the feed.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Disponer de un sistema de reacción a escala micro para evaluar las propiedades catalíticas de los catalizadores empleados en el proceso de recuperación de azufre denotado comercialmente como SuperClaus.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar y poner en marcha un sistema de reacción a escala micro con flexibilidad para evaluar el desempeño de catalizadores empleados en el proceso SuperClaus.
- Determinar las condiciones de operación más convenientes para llevar a cabo estudios de desempeño catalítico intrínseco de catalizadores para el proceso SuperClaus.
- Evaluar el desempeño catalítico de catalizadores gastados y regenerados empleados en el Reactor 1 del proceso SuperClaus.
- Evaluar el comportamiento de nuevos sistemas catalíticos desarrollados para el Reactor 3 del proceso SuperClaus.



CAPITULO 1. GENERALIDADES DEL PROCESO SÚPERCLAUS

Debido a que las especificaciones para el contenido de azufre en los combustibles y el incremento en el uso de gas natural (esencialmente compuesto de metano) como fuente de energía, combinado con los estándares más estrictos para las emisiones atmosféricas de óxidos de azufre, hacen en la actualidad, que la factibilidad de las Tecnologías en la Recuperación de Azufre, denotadas en inglés por las siglas SRU (Sulfur Recovery Units), se haya incrementado de manera significativa[1].

Las SRU procesan de manera primaria corrientes de gas ácido provenientes de los procesos de endulzamiento de gas natural. De manera secundaria, dichas unidades también se encargan de tratar otras corrientes de gas ácido provenientes de algunos procesos de refinación (gas de refinería, gas producto de procesos de hidro-desulfuración y gas proveniente de tratamiento de aminas), unidades gasificadoras de coque y, adicionalmente, en procesos asociados con la producción de hidrógeno.

Los términos gas ácido y gas amargo se utilizar en forma indistinta, sin embargo, la diferencia radica en el hecho de que el primero es una mezcla gaseosa conteniendo, de manera invariable, ácido sulfhídrico (H_2S) en cantidades relativamente importantes. El gas natural, por ejemplo, suele ser amargo si se detecta una cantidad superior a los 5.7 miligramos de azufre por metro cúbico de gas correspondiendo a 4 ppm en volumen, aunque el gas natural obtenido de algunos pozos puede contener hasta 90% de ácido sulfhídrico. Cuando el gas natural contiene niveles de ácido sulfhídrico por debajo de lo mencionado arriba, se considera un “gas dulce”.

El gas ácido, por el contrario, por definición es una mezcla que contiene una cantidad relativamente alta de componentes gaseosos de naturaleza ácida como por ejemplo el dióxido de carbono (CO_2) o el H_2S . De esta forma, el CO_2 por si solo corresponde a un gas ácido (no amargo). De manera convencional, las corrientes de gas ácido contienen como componentes mayoritarios al CO_2 y al H_2S .

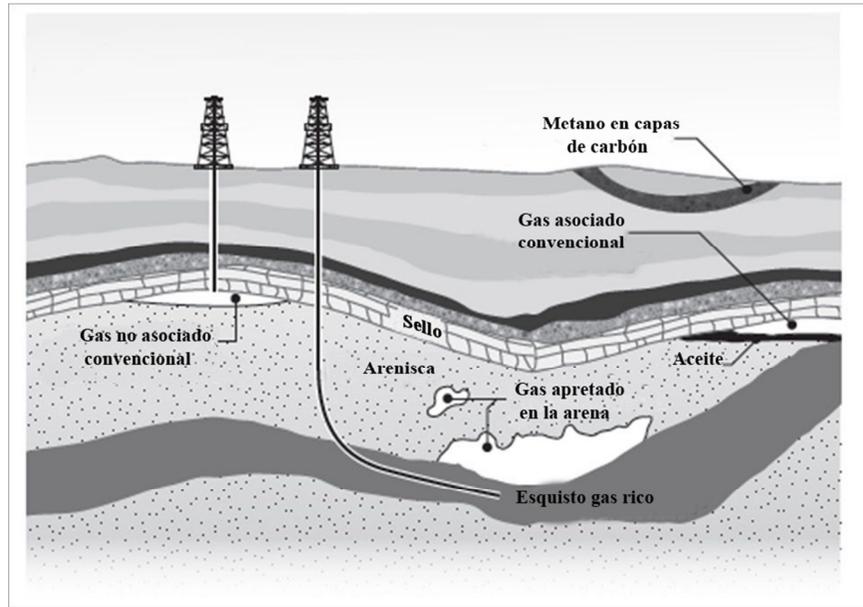


Figura 1-1. Esquema mostrando las diferentes fuentes/ubicaciones del gas natural [1].

1.1 Fuentes de gas ácido

Como fue mencionado anteriormente, una de las principales fuentes de gas ácido es precisamente resultado de un proceso de endulzamiento del gas natural cuya composición es variable dependiendo de su origen. El gas natural es comercialmente extraído de yacimientos de crudo o bien de yacimientos de gas correspondiendo estos dos casos a gas natural convencional asociado y gas natural convencional no asociado, respectivamente, como se muestra en la Figura 1-1. Para poder ser transportado de manera adecuada y evitar problemas de corrosión, la remoción de componentes diferentes a los hidrocarburos, en particular, CO_2 y H_2S , deben ser removidos casi en su totalidad. De manera adicional, a medida que aumenta el contenido de CO_2 el contenido calórico del mismo decrece y, hacia concentraciones superiores a 3% vol resulta prácticamente incosteable su venta. El H_2S contenido en el gas natural es extremadamente tóxico y altamente corrosivo además de ser ampliamente reconocido como un agente desactivador de catalizadores utilizados en diversos procesos de refinación y petroquímicos.

El endulzamiento del gas natural tiene lugar mediante un proceso denotado como Tratamiento con Aminas, el cual de manera general, se encarga de la remoción del CO_2 y H_2S mediante una reacción ácido-base. Las aminas tienen una afinidad natural por estos dos gases haciendo efectiva su remoción. Una representación simplificada de este proceso se despliega en la Figura 1-2. Brevemente, en este diagrama se observa que la corriente de gas natural (denotada como gas amargo) entra por la parte inferior (1) de un adsorbedor el cual circula una solución líquida de amina en contra flujo con el gas. Por la parte superior del adsorbedor salen los productos tratados o el gas endulzado (3), mientras que por la

parte inferior se obtiene una amina enriquecida. Esta última entra a un agotador de aminas (5) en el cual, la amina es regenerada en presencia de vapor de agua, mientras que por la parte superior del agotador sale una corriente de gas ácido húmedo (8). Esta corriente pasa a un condensador del cual, la fracción no condensada corresponde a la corriente de gas ácido constituida en su mayoría por CO_2 y H_2S (9). Por el fondo del agotador se recupera la amina purificada la cual se bombea hacia el adsorbedor. Las aminas comúnmente empleadas son monoetanol-amina, dietanol-amina, metil-dietanol-amina y diglicol-amina.

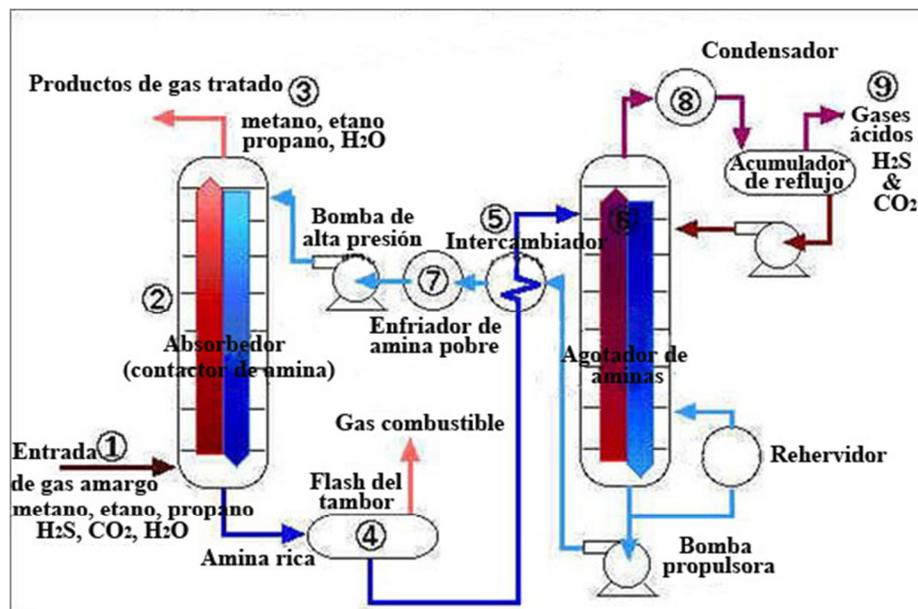


Figura 1-2. Esquema simplificado del proceso de endulzamiento de gas natural mediante tratamiento con aminas [1].

Debido a su alto contenido de azufre y para evitar la producción excesiva de emisiones SO_x mediante su quemado en presencia de aire, las corrientes de gas ácido provenientes de unidades de tratamiento con amina son usualmente reprocessadas a través de dos esquemas generales generando productos potencialmente comercializables en (i) unidades recuperadoras de azufre (SRU Sulfur Recovery Units), (ii) unidades WSA (Wet Sulfuric Acid - ácido sulfúrico húmedo) y/o (iii) unidades SNO_x (ver Figura 1-3.). En las primeras, el H_2S contenido en la corriente gaseosa es recuperado en la forma azufre elemental mediante procesos térmicos/catalíticos como será explicado en secciones posteriores a detalle. En la segunda, el H_2S es sometido a combustión en presencia de aire para formar SO_2 el cual es convertido, en presencia de un catalizador de oxidación, a SO_3 , el cual al ser reaccionado con vapor de agua produce H_2SO_4 en fase gas. En el proceso SNO_x también se produce ácido sulfúrico mediante etapas catalíticas aunque, a diferencia del anterior, en la ausencia de vapor de agua

generando un producto con especificaciones y aplicaciones diferentes, como se muestra desplegado en la Figura 1-3.

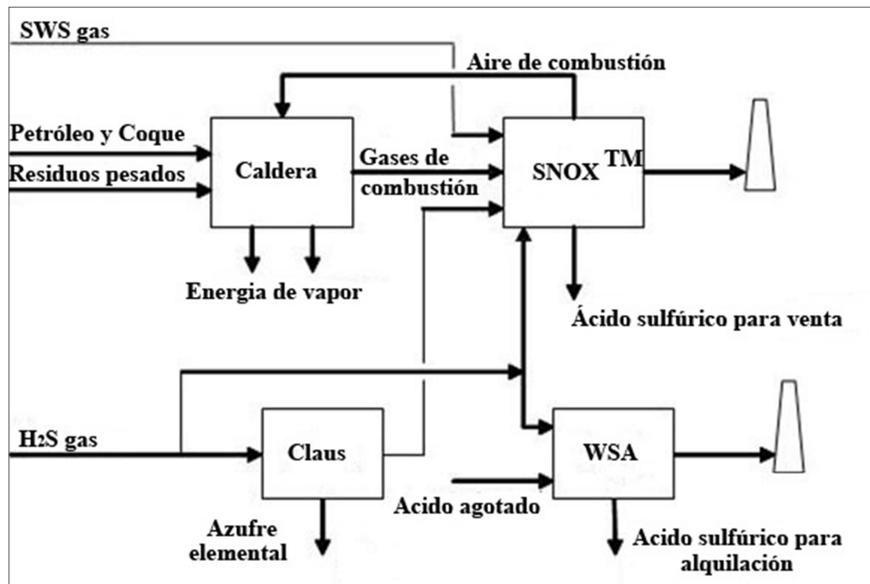


Figura 1-3. Esquema mostrando las diferentes opciones para el tratamiento de gas ácido conteniendo H_2S [2].

1.2 Unidades de recuperación de azufre (SRU)

El contenido de ácido sulfhídrico del gas ácido procesado en unidades de recuperación de azufre es bastante variado dependiendo de su origen como fue indicado en secciones previas. Generalizando, valores típicos de H_2S se ubican entre 40 y 50% vol. pudiendo alcanzar niveles de hasta 60% vol., es decir, corrientes con una concentración relativamente alta. Los procesos de recuperación de azufre incluyen, de manera genérica, procesos de Adsorción y de Conversión. Los primeros son procesos que requieren de costos operativos usualmente altos debido a la disposición de adsorbentes gastados y solventes, alcanzando niveles de recuperación de azufre que difícilmente alcanzan el 90%, a diferencia de los procesos de conversión cuyas recuperaciones base son del 94% pudiendo llegar hasta niveles superiores al 99%.

El proceso de conversión más común de recuperación de azufre a partir de corrientes de gas ácido es conocido como Claus. En este proceso el azufre en la forma de ácido sulfhídrico se recupera en la forma de azufre elemental por cierto de muy buena calidad por lo cual es considerado como una materia prima valiosa para varios procesos químicos involucrados en la elaboración de medicamentos, cosméticos, fertilizantes y productos de goma.

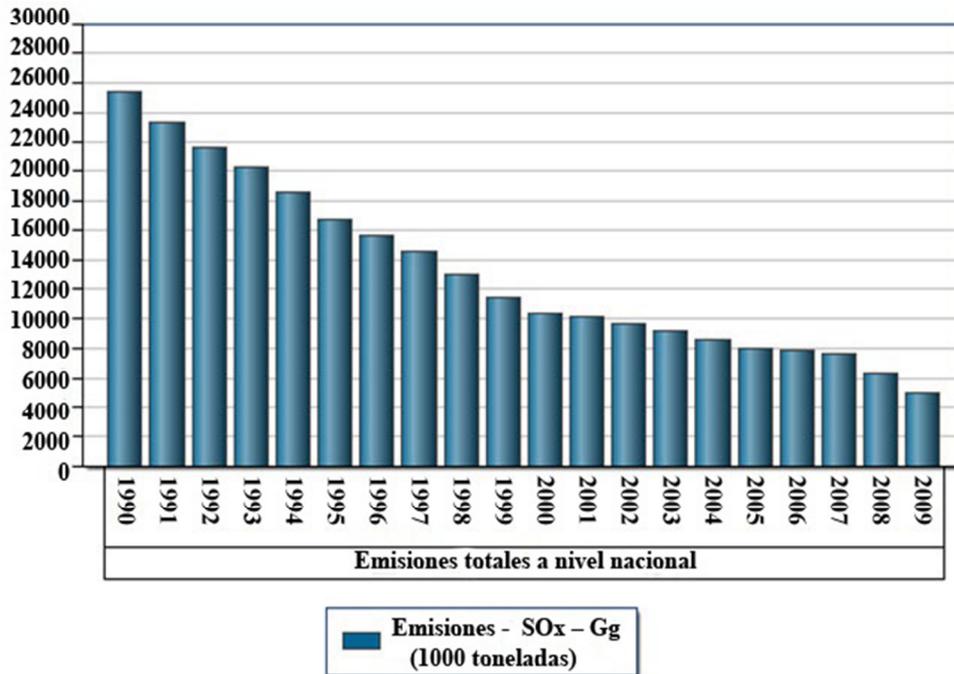


Figura 1-4. Gráfico mostrando la evolución de las emisiones SOx absolutas en los estados unidos en las últimas dos décadas [3].

Originalmente, cuando las regulaciones ambientales respecto a emisiones atmosféricas no eran tan rigurosas, el Claus era un proceso no prioritario por lo tanto había pocos incentivos para llevar a cabo mejoras. De unas décadas a la fecha esta situación ha cambiado radicalmente debido la evolución gradual de las regulaciones ambientales en cuanto a emisiones de gases a la atmósfera hacia límites cada vez más estrictos ha incentivado cambios y mejoras en la configuración/diseño del proceso Claus y las condiciones de operación respectivas. En países desarrollados, en donde las normas ambientales son rigurosas para emisiones de SO₂, el proceso Claus tiene incluso que ser complementado por un tratamiento del “gas de cola” (efluente final del proceso) para cumplir con las especificaciones ambientales y evitar sanciones. En ausencia del tratamiento de “gas de cola”, esta corriente es enviada a incineradores para oxidar el azufre residual generando ciertas descargas de SO₂ a la atmósfera. En este tenor, la Figura 1-4 muestra la tendencia que han tenido las emisiones SOx en los Estados Unidos en las dos últimas décadas. En la actualidad se ha reducido hasta en cinco veces las emisiones que se tenían en 1990 y más de la mitad de las emisiones del 2000.

Tabla 1-1. Principales modificaciones al proceso Claus, desde el primer proceso hasta la actualidad [4]

Versiones del proceso Claus	Descripción	Máxima recup. azufre, %
Claus original 1- lecho	Solo una etapa catalítica.	90.0
Claus 1-lecho modificado	Etapa térmica con una etapa catalítica subsecuente	94.0-97.0
Claus 2-lechos modificado	Etapa térmica con dos etapas catalíticas subsecuentes	96.1
Claus 2-lechos modificado con etapa de oxidación directa	Utiliza una mezcla de aire/oxígeno, para una reducción de nitrógeno para una mejor eficiencia de la planta	98.8
Claus 3-lechos convencional	Etapa térmica con tres etapas catalíticas subsecuentes. Etapa catalítica 1 enfocada en hidrolisis de sulfuros	98.0
Claus 2-lechos debajo de punto de rocío	Operación de segundo lecho a temperatura "baja" para favorecer la conversión del H ₂ S	99.0
Claus 3-lechos con oxidación directa (SuperClaus 99)	Se incluye una etapa catalítica de oxidación selectiva reemplazando tercer lecho de convencional	99.0
Claus 3-lechos debajo de punto de rocío	Operación de tercer lecho a temperatura "baja" para favorecer la conversión del H ₂ S	99.3
Claus 4-lechos con reducción seguida por oxidación directa (SuperClaus 99.5)	Como SuperClaus 99 con etapa de oxidación selectiva precedida de una etapa de reducción de la corriente de gas ácido convirtiendo azufrados a H ₂ S	99.5

Las condiciones de operación del proceso Claus, en particular, la temperatura de reacción y la composición de la alimentación, tienen que ser cuidadosamente seleccionadas. La reacción Claus, de hecho, está limitada por el equilibrio químico, situación que será abordado en detalle en el Capítulo 2 de este trabajo, lo cual justifica que el proceso Claus se conforme de diferentes etapas donde el azufre se recupera de manera gradual. Un ingrediente adicional a la complejidad del proceso Claus es la existencia de reacciones colaterales lo que conduce a observar un espectro variado de reacción en cuya formación, es muy probable que exista competencia por sitios activos en el catalizador. Otro aspecto importante en el proceso es la temperatura de colección del azufre producido, la cual tiene que ser seleccionada de manera adecuada para mantener/colectar el azufre en fase líquida facilitando así su transporte. A final de cuentas, debido a las restricciones termodinámicas existentes para lograr una recuperación total del azufre contenido en el gas ácido considerando sólo las reacciones propiamente denotadas como Claus, los niveles de recuperación se ubican entre 90 y 95% peso. En consecuencia, tratando de conseguir mayores niveles de recuperación de azufre para ajustarse a

la reglamentación, el proceso Claus ha sufrido varias modificaciones en el tiempo. Un resumen de esto se muestra en la Tabla 1-1.

1.3 Antecedentes del proceso SuperClaus

El proceso Claus original fue concebido en 1883 por Carl Friedrich Claus (químico londinense, que registró la primera patente para el Reino Unido en 1883), el cual consistía en una sola etapa catalítica, operada entre 250-320 °C, sobre mineral de bauxita (mezcla de Óxido de Aluminio, Óxido de hierro y Sílice) como catalizador. Este proceso se enfocaba en la recuperación de azufre durante la producción de Na_2CO_3 , logrando en su momento niveles de captación de azufre de hasta el 90%. Diversas mejoras en diseño combinadas con ajustes en las condiciones de operación han sido implementadas en el proceso.

Una de las mejoras más relevantes al Claus original fue la contribución del I. G. Farbenindustrie A. G. en 1936 consistiendo en la inclusión de una etapa térmica que precedía a la catalítica, esquema que en la actualidad sigue siendo la parte medular del proceso. De este modo se logró aumentar la capacidad del proceso hasta en cincuenta veces con niveles de recuperación de azufre del 95% permitiendo, adicionalmente, la recuperación energética de parte del calor de la etapa térmica [4].

En los 70's el "Claus Modificado" fue mejorado con la inclusión de un segundo reactor catalítico resultando en el proceso "Claus de dos lechos" con lo cual se incrementó el nivel de recuperación de azufre alcanzando valores de 96%. Una variante de esta configuración es la operación del segundo reactor por debajo de la temperatura de rocío del azufre en la mezcla de productos, esto con la finalidad de desplazar el equilibrio en la dirección de formación de productos alcanzando conversión casi total del H_2S . El azufre en este caso se obtiene en fase sólida depositado sobre la superficie del catalizador.

La adición de una tercera etapa catalítica en el proceso "Claus de tres lechos estándar", condujo a un aumento en la recuperación de azufre entre el 96- 97.5%. En esta última configuración, una de las contribuciones importantes fue la remoción de sulfuros generados en la etapa térmica en el Reactor 1 operando a temperaturas mayores a las empleadas en el Claus de dos lechos con la finalidad de promover la hidrólisis del sulfuro de carbonilo (COS) y el disulfuro de carbono (CS_2). Una variante de este proceso es la operación del reactor 3 por debajo de la temperatura de rocío del azufre en la mezcla de productos, análogo a lo mencionado en el párrafo anterior para el proceso de dos etapas catalíticas.

En 1988 se introdujo el SúperClaus, en el cual se incorpora una etapa de oxidación selectiva en el tercer reactor incrementando de esta manera la eficiencia para alcanzar niveles de recuperación de azufre de 99%, por lo que en ocasiones suele denotarse como el SuperClaus 99. En la actualidad hay una variante de este último conocido como Superclaus 99.5, en el cual se incorpora una etapa catalítica

de hidrogenación empleando un catalizador a base de Co/Mo que reduce las especies de azufre hacia H₂S, previo a la etapa de oxidación directa referida en el SuperClaus 99, logrando así una recuperación global de azufre que alcanza el 99.5%. El proceso SuperClaus 99, referido simplemente como SuperClaus en este reporte, es el proceso existente en unidades de PEMEX-Gas y será discutido de manera detallada en la siguiente sección.

1.4 Configuración típica del proceso SuperClaus

Hasta hace algunos años las unidades Claus disponían de una etapa térmica y una catalítica, esta última conformada de dos reactores catalíticos en serie con lo cual se alcanzaban niveles de recuperación de azufre cercanos al 95%. Las Claus actuales, incluyendo las que operan en PEMEX-Gas aquí en México, han incorporado modificaciones con respecto al proceso tradicional a través de la inclusión de un tercer reactor catalítico denotado como SuperClaus, en referencia al sistema catalítico empleado, con la finalidad de incrementar aún más la recuperación del azufre.

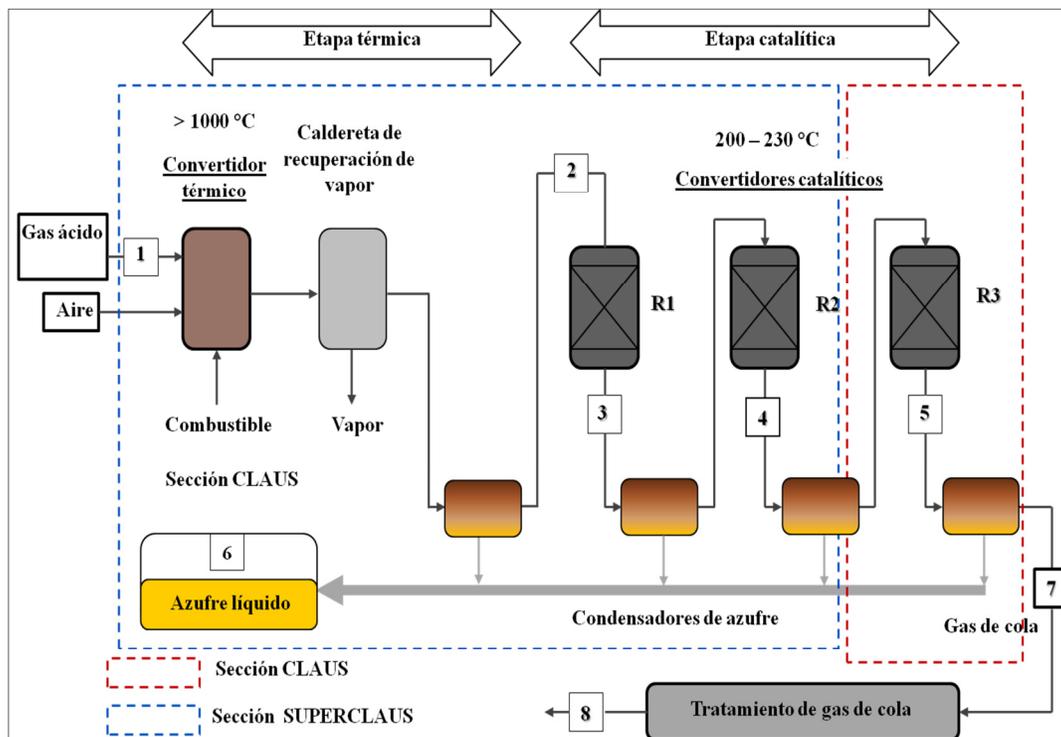


Figura 1-5. Diagrama de flujo del proceso simplificado del proceso SuperClaus. (IMP 2011)

De manera más particular, en 1988 el proceso SuperClaus fue desarrollado de manera conjunta por la compañía Coprimo BV, VEN-Gasinstitut y la Universidad de Utrecht. En este reactor se lleva a cabo, en la presencia de un catalizador

selectivo, la oxidación directa del H₂S con oxígeno (contenido en una corriente de aire con lo cual la recuperación del azufre global del proceso llega a ser tan alta como 99% [5]).

La reacción SuperClaus, a diferencia de la Claus, no está limitada por la termodinámica pudiéndose lograr una conversión completa del ácido sulfhídrico hacia azufre elemental, en este caso en la presencia de oxígeno, lo cual será detallado en el Capítulo 2 de este trabajo. Un esquema típico simplificado del proceso SuperClaus conteniendo etapa térmica y catalítica con tres reactores catalíticos, el tercero de ellos correspondiendo al de oxidación selectiva descrito en el párrafo anterior, puede ser visto en la Figura 1-5. La descripción del proceso integral se ofrece en las siguientes secciones. El nivel de recuperación global de azufre varía con el tiempo principalmente debido a que los catalizadores de los diferentes reactores de la etapa catalítica se desactivan de manera gradual. La recuperación de azufre de este tipo de unidades normalmente debe ubicarse por encima del 95%. El azufre recuperado en forma de SO₂, H₂S, COS y CS₂, constituyendo el “el gas de cola” el cual, en el caso de SuperClaus, usualmente no necesita tratamiento posterior.

1.4.1 Etapa térmica

En el proceso Claus el gas ácido de las plantas de endulzamiento es primeramente sometido a un proceso térmico en presencia de aire, que usualmente se lleva a cabo por encima de los 1000 °C y en el cual se genera una cantidad importante de calor. El gas ácido alimentado a la etapa térmica se compone en esencia de una mezcla de H₂S y CO₂, además de otros componentes en baja concentración como puede ser el agua, amoníaco e hidrocarburos (ligeros usualmente C1-C3). Las corrientes típicas contienen alrededor de 40% vol. de H₂S, mientras que el contenido de hidrocarburos difícilmente rebasa el 2% vol.

En el proceso, el gas ácido conteniendo (H₂S) es alimentado a un horno (también denotado como convertido térmico), ver Figura 1-6, en donde es parcialmente oxidado con aire en una reacción llevada a cabo a temperaturas entre 1000 y 1400 °C. La cantidad de aire alimentada deberá de ser la necesaria para tener una relación molar de H₂S a O₂ igual a 2.0 con lo cual se pretende oxidar sólo 1/3 del H₂S contenido en el gas seco para producir SO₂. Con esto, de manera adicional, la relación molar entre el H₂S sin reaccionar y el SO₂ formado a partir de la oxidación del primero se mantiene en 2.0, valor que se ajusta a la estequiometría de la reacción Claus.

La combustión del H₂S contenido en el gas ácido hacia SO₂ es representado mediante la siguiente estequiometría correspondiendo a un proceso altamente exotérmico con un $\Delta H_{R,25\text{ }^\circ\text{C}} = -518 \text{ KJ/mol}$, valor que es prácticamente invariable con la temperatura:



El valor de la constante de equilibrio para esta reacción evaluado a 1000 °C, temperatura del orden del proceso comercial, es igual a 1.4×10^{17} indicando que se trata de una reacción netamente favorecida hacia productos y no limitada por el equilibrio termodinámico.

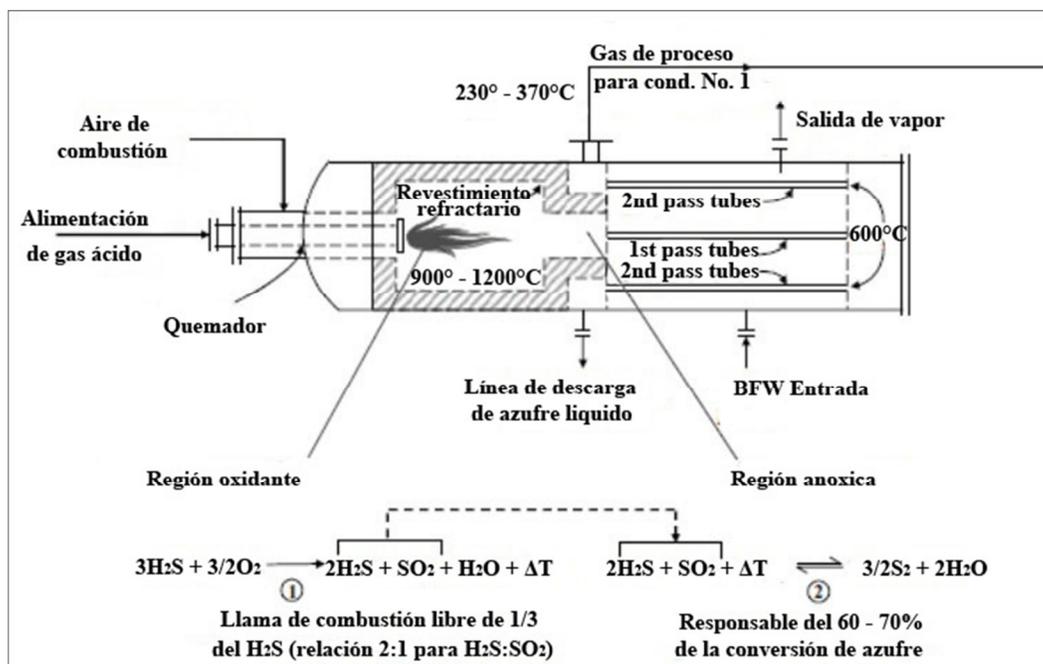


Figura 1-6. Diagrama de un horno empleado en la etapa térmica del proceso SuperClaus con condiciones de operación típicas y corrientes de entrada y salida [2].

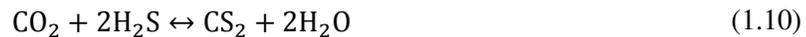
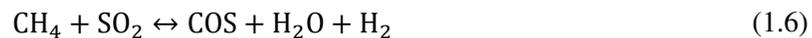
La formación de azufre elemental a través de la reacción entre el H_2S y el SO_2 en la sección térmica se ajusta a la siguiente estequiometría:



Esta última reacción es endotérmica con un $\Delta H_{R,25^\circ\text{C}} = 47.5 \text{ kJ/mol}$ y limitada por el equilibrio termodinámico como será discutido en detalle en el Capítulo 2. En consecuencia, la reacción entre el H_2S y el SO_2 es incompleta pudiéndose alcanzar, bajo condiciones de operación típicas de un horno, cerca de un 70% de conversión del H_2S . Notar que el consumo de dos moles de H_2S requiere 1 mol de SO_2 para

producir 2 moles de vapor de agua. En la Reacción 1.3, el azufre elemental toma la forma S₂ correspondiendo a la especie dominante a las condiciones de temperatura con que opera la sección térmica y su presencia tiene una justificación termodinámica. En la sección de condensación en la cual se lleva a cabo la recuperación del azufre elemental, se opera a una temperatura alrededor de 130 °C que es sustancialmente menor que la observada en el reactor térmico, de modo que el S₂ se convierte consecutivamente hacia S₄, S₆ y S₈, estas últimas especies termodinámicamente más estables que el S₂, como será discutido en una sección posterior.

Aparte de las tres reacciones reportadas arriba, que son las reacciones principales en la etapa térmica, diversas reacciones secundarias que involucran reactivos y productos primarios, tienen lugar. Toda esta gama de reacciones explican la complejidad de la composición de la corriente de salida en la etapa térmica del proceso SuperClaus:



Como fue asentado arriba, la reacción entre el oxígeno y el H₂S es altamente exotérmica. El calor de combustión de los productos de reacción producidos en el horno se aprovecha en la caldereta de recuperación de vapor en la cual, los gases producto consistiendo de una mezcla compleja compuesta primordialmente de CO₂, vapor de agua, N₂, azufre elemental, CS₂, COS, además de SO₂ y H₂S no convertido, son parcialmente enfriados generando vapor de alta y baja presión. Más adelante, en la sección de colección de azufre, los productos de reacción son enfriados alrededor de 130 °C logrando separar el azufre en la forma de líquido

mientras que los productos no condensados son dirigidos hacia la sección catalítica del proceso. En su paso a la sección catalítica, los gases que salen del condensador de azufre son recalentados para evitar la formación de azufre líquido en las corrientes bajas de la cama catalítica.

1.4.2 Etapa catalítica

1.4.2.1 Reactores 1 y 2

El efluente del horno donde se lleva a cabo la etapa térmica del proceso SuperClaus posteriormente tratado en la sección catalítica la cual está integrada por tres reactores en batería. Estos reactores se caracterizan por utilizar sistemas catalíticos diferentes y, en consecuencia, trabajar a condiciones de operación diferenciadas. El Reactor 1 actualmente usa un catalizador a base de óxido de titanio el cual no sólo acelera la reacción Claus, sino que también tiene el propósito de convertir los sulfuros que acompañan al gas procesado mediante reacciones de hidrólisis. El Reactor 2 emplea γ -alúmina activada como catalizador. El Reactor 1 es operado entre 270 - 330 °C y el reactor 2 entre 220-250 °C, ambos a presión atmosférica. Notar que el Reactor 1 es operado a temperaturas mayores lo cual tiene la finalidad de promover la hidrólisis de sulfuros, CS_2 y COS , que son "arrastrados" de la sección térmica.

A diferencia de la reacción Claus que tiene lugar en la etapa térmica, en la sección catalítica la estequiometría cambia en virtud de que las especies de azufre, S_x , producidas tiene una naturaleza diferente como se indica en las reacciones químicas siguientes:



Para la reacción anterior, a las condiciones de operación de la etapa catalítica, x toma valores de 4, 6 y 8 resultando, por ejemplo, en:



Las dos reacciones químicas anteriores son exotérmicas (p. ej. cuando $x= 8$, $\Delta H_{R,25\text{ }^\circ\text{C}} = -103 \text{ KJ/mol}$) y limitadas por el equilibrio termodinámico como será detallado más adelante en el Capítulo 2.

El calor de combustión de los productos de reacción, producidos en el horno se aprovecha en la caldereta de recuperación de vapor, en el cual son parcialmente enfriados generando vapor. El gas además es colectado en el primer condensador de azufre, el condensador de azufre que opera entre 130 y 300 °C formado en el horno, el cual se separa del gas y se drena a la colección. El gas que se queda en el

condensador de azufre es recalentado para evitar la formación de azufre líquido en las corrientes bajas de la cama catalítica del reactor 1, como se muestra en la Figura 1-7.

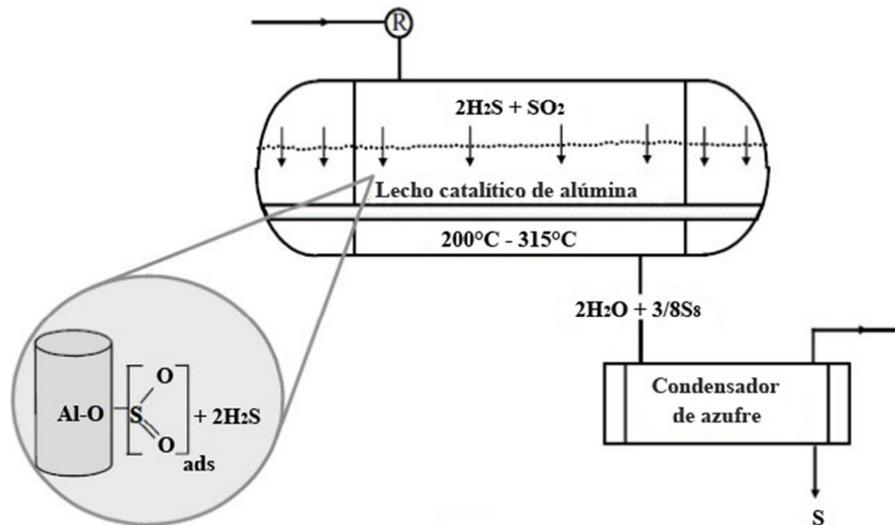
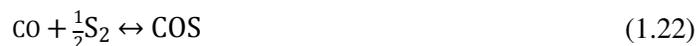


Figura 1-7. Diagrama simplificado de la formación de azufre a través de la reacción de Claus sobre alúmina [2].

En el Reactor 1 se dedica particular atención a la hidrólisis de sulfuros, COS y CS_2 , compuestos invariablemente producidos en la etapa térmica del proceso y cuya formación incide de manera negativa sobre los niveles de recuperación de azufre globales en la unidad. La formación del COS y CS_2 ocurre en la etapa térmica y se asociaría con la presencia de CO_2 en el gas ácido a través de las reacciones:



También pueden producirse mediante la reacción entre el S_2 y el CO , estos dos componentes generados durante la etapa térmica, mediante las siguientes reacciones:



O bien en la presencia de hidrocarburos, metano en particular, por medio de las reacciones siguientes:





En la literatura, en forma generalizada, se han mostrado evidencias de que la formación del CS_2 se correlaciona con la presencia de hidrocarburos en el gas seco, mientras que la presencia de COS se ha asociado con el CO_2 e incluso el CO , este último también generado en la etapa térmica por medio de la oxidación incompleta de hidrocarburos. En situaciones desfavorables la concentración de ambos componentes puede llegar hasta 1.5% mol del efluente de la etapa térmica aunque típicamente la suma de la concentración de ambos se ubica entre 0.2 y 0.5% mol contribuyendo hasta en un 50% mol del azufre contenido en el “gas de cola”.

La hidrólisis de estos dos sulfuros en el Reactor 1 es catalizada por la Titania del catalizador, aunque la velocidad de hidrólisis del COS es mucho más rápida, cerca del triple que la del CS_2 lo cual sucede a través de las reacciones siguientes[6]:



Las dos reacciones anteriores son exotérmicas, $\Delta H_{R,25^\circ\text{C}} = -33.2 \text{ KJ/mol}$ y $\Delta H_{R,25^\circ\text{C}} = -68.1 \text{ KJ/mol}$, respectivamente y, en consecuencia, los valores de conversión al equilibrio del COS y CS_2 se incrementan conforme disminuye la temperatura. De los resultados de equilibrio (ver detalles en Capítulo 2) se puede observar que por debajo de los 350°C , temperaturas cercanas a las de operación del proceso Claus, la conversión al equilibrio tanto del COS como del CS_2 es superior al 95%, lo cual es un incentivo para establecer la temperatura del Reactor 1 por encima de la temperatura de los Reactores 2 y 3 para acelerar la hidrólisis.

1.4.2.2 Reactor 3 (SuperClaus)

El reactor 3 de la unidad, denotado como reactor SuperClaus, se encarga de recuperar el azufre remanente a través de la reacción directa entre el ácido sulfhídrico y oxígeno la cual típicamente se lleva a cabo entre $210 - 230^\circ\text{C}$. Esta reacción de oxidación, a diferencia de la Claus típica, no se encuentra limitada termodinámicamente por el equilibrio, por lo tanto la conversión completa del H_2S es posible. La mayoría de las unidades SuperClaus de la actualidad todavía operan con el catalizador conocido como SuperClaus de primera generación, el cual consiste en una mezcla de óxidos metálicos de cromo y hierro soportados en alfa alúmina que, como es sabido, es altamente macroporosa ($> 50 \text{ nm}$). Este sólido se caracteriza por tener una eficiencia en la conversión de H_2S hacia azufre elemental que puede superar el 85% y tiene como propiedades adicionales la de ser poco sensible al exceso de aire y a la presencia de concentraciones de agua relativamente

altas, sin formación de SO₂, CO, H₂, COS, CS₂, además de exhibir estabilidad química y térmica a lo largo del tiempo.

La estequiometría de la reacción SuperClaus es la siguiente, correspondiendo a una reacción altamente exotérmica con un $\Delta H_{R,25\text{ }^\circ\text{C}} = -207 \text{ KJ/mol}$ para $x=8$:



El contenido de H₂S que contiene la alimentación al Reactor 3 (salida del Reactor 2) es relativamente bajo y para proteger al catalizador se recomienda que no supere el 3 % mol para prevenir su desactivación; los valores óptimos se ubican entre 0.8 y 1.5 % mol de H₂S. De manera adicional, la cantidad de aire tiene que ser cuidadosamente controlada para asegurar un exceso de oxígeno relativo a lo requerido por la estequiometría para la oxidación. Valores típicos de la relación de alimentación O₂/H₂S se ubican entre 0.75 y 1.2. Aparte del H₂S y el aire, la corriente al Reactor 3 contiene algo de SO₂, y cantidades relativamente altas de CO₂ y vapor de agua.

Poco SO₂ se forma, aun en la presencia de exceso de aire, ocurre una ligera reacción Claus en sentido inverso, debido a la baja sensibilidad del catalizador al agua, así mismo no hay oxidación de CO e H₂, ni formación de COS y CS₂, como se explicara mejor en la sección 1.3.2 [5]. En condiciones altamente oxidantes, las dos siguientes reacciones tienen un papel importante. Estas reacciones, como puede verse, tienen una influencia negativa en la recuperación del azufre a partir del H₂S produciendo esencialmente SO₂:



Tomando en consideración las tres estequiometrías presentadas arriba, la clave de un catalizador SuperClaus eficiente radica en disminuir la velocidad de reacción:



1.5 ESCENARIO DE OPERACIÓN DE UNA UNIDAD SUPERCLAUS COMERCIAL

La Tabla 1-2 muestra, a manera de ejemplo, información relativa a la composición molar de las corrientes de entrada/salida a la sección térmica y los

tres reactores de la sección catalítica (la corriente de alimentación en la etapa térmica no está incluida). La Tabla 1-3, en tanto, muestra un sumario de condiciones de operación generales para el proceso térmico y los reactores catalíticos 1,2 y 3, además de contener información sobre el nivel de conversión de H₂S y recuperación de azufre correspondiente a cada etapa además de algunos aspectos generales sobre los sistemas catalíticos empleados.

De acuerdo con esta información se observa que la corriente de gas ácido al proceso térmico es en esencia una mezcla húmeda de H₂S y CO₂, incluidos otros componentes en concentraciones relativamente bajas. Se observa la presencia de hidrocarburos C1-C3, presumiendo que el metano sea el de mayor importancia. Aunque, no está presente en la información desplegada en la Tabla 1-2, la corriente que sale del horno puede contener O₂ no convertido el cual se ha reportado puede promover la formación de sulfatos sobre los sistemas catalíticos de los dos reactores subsecuentes.

Tabla 1-2. Ejemplo de composiciones de las diferentes corrientes a las varias etapas y sub-etapas que componen una unidad comercial SuperClaus. Los valores ofrecidos están en % mol. (Referencia interna IMP. 2010).

Componente	Gas ácido a térmico	Gas ácido a Reactor 1	Gas ácido a Reactor 2	Gas ácido a Reactor 3 (aire incluido)
C ₁ -C ₃	0.8	0.0	0.0	0.0
O ₂	0.0	0.0	0.0	1.0
H ₂ O	6.9	21.9	25.2	25.5
N ₂	0.0	36.8	37.8	40.1
SO ₂	0.0	2.8	0.6	0.1
CO ₂	55.9	29.4	31.4	30.4
H ₂ S	36.4	4.5	1.9	0.8
S líquido	0.0	0.7	0.5	0.0
COS	0.0	0.9	0.0	0.0
Ar	0.0	0.4	0.5	0.0
CS ₂	0.0	0.5	0.0	0.0
S ₆ -S ₈	0.0	0.1	0.1	0.1
CO	0.0	1.5	1.5	1.5
H ₂	0.0	0.7	0.7	0.7

Corriente arriba, es evidente que los Reactores 1-3 reciben corrientes que contienen en esencia los mismos componentes aunque con diferencias apreciables en composición química. La corriente de salida del proceso térmico excluyendo el azufre elemental que es removido por condensación corresponde a la entrada del Reactor 1 la cual, sobre la base de la información contenida en la Tabla 1-2 contiene aproximadamente 4.5% mol de H₂S y 2.8% mol de SO₂, correspondiendo a una

relación molar de aproximadamente 1.6, es decir, el SO₂ un poco en exceso. El contenido de COS más CS₂ es de 1.3% mol, el primer componente casi duplicando en composición al segundo, observándose también que hay hidrocarburos presentes, lo que indica que han sido oxidados en su totalidad en la etapa térmica[6].

La corriente de entrada al Reactor 2 tiene un contenido de H₂S cercano a 2.0% mol, menos de la mitad que la reportada en el Reactor 1, teniendo una relación molar H₂S a SO₂ cercana a 3.1, lo cual se entiende considerando que las reacciones de hidrólisis en el Reactor1 producen H₂S. En el Reactor 1 se convierte más del 95% del SO₂ que ingresa y, de acuerdo con la estequiometría, 2 moles de H₂S por cada mol de SO₂ reaccionado. Esta estequiometría en conjunto con el exceso de H₂S que ingresa al Reactor 2, provoca que corriente abajo la entrada al Reactor 3 tenga un contenido de H₂S menor a 1% mol lo cual se ajusta a las recomendaciones para el proceso SuperClaus, este gas siendo acompañados por un volumen considerable N₂, CO₂ y vapor de agua, además de un poco de SO₂. Debido a que en el Reactor 3 se lleva a cabo un proceso de oxidación selectiva del H₂S hacia azufre elemental, se requiere la incorporación de aire, el cual normalmente va en exceso con respecto al requerido por la estequiometría con la finalidad de asegurar las condiciones oxidantes en el lecho y proteger al catalizador. Respecto a esto último, los datos ofrecidos en la Tabla 1-2 indican que una relación de 1.2 a 1 de O₂ a H₂S mientras que la estequiometría de esta reacción, corresponde a una relación de 0.5 a 1.

Tabla 1-3. Condiciones de operación representativas de secciones térmica y catalítica de una unidad SuperClaus comercial con valores de conversión de H₂S y porcentajes de recuperación de azufre. (Referencia interna IMP. 2010).

Variable	Proceso térmico	Proceso Catalítico		
		Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3 (SuperClaus)
Temperatura ⁽¹⁾ , °C	> 1000	230	205	210
W _{cat} , kg	-	28,000	31,500	27,000
GHSV, h ⁻¹	-	1571	1365	1655
W _{cat} /F ^o _{H₂S} , g _{cat} h/mol	-	307	843	1707
Densidad bulto catalizador, g/cc	-	1	0.7	0.75
Conversión H ₂ S, %	78.4	59	57.7	97
Azufre recuperado, %peso	50.9	33.9	11.7	2.7

⁽¹⁾valores medidos a la entrada de los diferentes reactores

Como los Reactores 1 y 3 procesan flujos volumétricos similares y tienen inventarios catalíticos también aproximados, ambos son operados a GHSV equivalentes. El W_{cat}/F^o_{H₂S} es, en contraste sustancialmente mayor en el Reactor 3 debido a que el flujo molar de H₂S procesado es apreciablemente menor respecto al

Reactor 1. Notar que los reactores de la etapa catalítica del proceso Claus operan en modo adiabático debido a la exotermicidad de las reacciones Claus y SuperClaus (ver sección posterior del informe) por lo cual las temperaturas de reacción incluidas en la Tabla 1-3 corresponden a los valores de las corrientes de entrada de cada reactor.

Se puede observar también en la Tabla 1-3, que la mayor recuperación de azufre, cerca del 50%, se logra en el proceso térmico el cual alcanza una conversión del H₂S cercana al 79%. El Reactor 1, en tanto, convierte cerca del 59% del H₂S que se alimenta logrando una recuperación de azufre cercana al 34%p, mientras que el Reactor 3 es el que alcanza los niveles mayores de conversión, superior al 95%, aunque la recuperación de azufre no excede el 3% debido a que la concentración de H₂S en la corriente de entrada es relativamente baja.

1.6 SISTEMAS CATALÍTICOS Y SU DESACTIVACIÓN

1.6.1 Catalizadores para Claus

Los catalizadores utilizados para la reacción Claus han ido evolucionando con el tiempo, teniendo como objetivos esenciales implementar mejoras, no solo en la parte de actividad y selectividad, sino también en aspectos de resistencia a la desactivación [7], estabilidad (hidro)térmica, sensibilidad a algunos componentes presentes en las corrientes de alimentación y capacidad para hidrolizar eficazmente los sulfuros provenientes de la etapa térmica. El catalizador Claus tradicionalmente empleado en el proceso es la alúmina activada sin promotores[9]. Algunas variantes incorporadas a la formulación del catalizador Claus incluyen, dentro de los casos más exitosos, un exceso de bauxita activada con una superficie de 184 m²/g, la inclusión de metales como Co-Mo/alúmina, los cuales aportan una función hidrogenante o el uso de alúmina activa con área superficial específica de 270 m²/g como es el caso del catalizador comercial Kaiser S-201. La siguiente lista contiene un resumen de catalizadores comerciales que han empleados en el proceso Claus incluyendo algunos con aplicaciones específicas como el tratamiento de gas de cola:

- Catalizador Claus a base de alúmina activa no promovida
- CHEMAPCK PSR-1 es un catalizador de alúmina activada base Claus para la conversión SO₂/H₂S
- CHEMAPCK PSR-1 es un catalizador basado Al₂O₃/TiO₂ para Claus e hidrólisis de sulfuros.
- RSR-41 es un catalizador de recuperación de azufre con una intensa actividad Claus y alto rendimiento a azufre elemental con guardas para atrapar al O₂.
- Catalizador TG-103 para Hidrólisis.
- Catalizador de gas de cola a base de Co-Mo/Al₂O₃)

- RSR-51 (equivalente a TG-103) útil en la hidrogenación de especies de azufre contenidas en la corriente de gas seco.
- El PSR-31 CHEMPACK dióxido de titanio (TiO₂), basado catalizador Claus tiene excelentes características.

La Tabla 1-4, en tanto, muestra un listado de catalizadores para recuperación de azufre ofrecidos por la compañía Axens, una empresa de referencia en el desarrollo y producción de estos materiales. De esta lista destaca el catalizador CRS-31 el cual es empleado en las unidades de recuperación de azufre del Sistema PEMEX-Gas en el Reactor 1. Este material, como ya fue mencionado en secciones anteriores, contiene dióxido de titanio (o Titania) dispersa en una matriz de alfa alúmina, el cual es activo para la reacción de Claus e hidrólisis de sulfuros. Otras empresas que ofrecen opciones para Claus, son BASF, Porocel, etc., mostrando que existen diversas alternativas para el suministro de catalizadores Claus.

Tabla 1-4. Catalizadores comerciales producidos por la compañía Axens empleados en procesos de recuperación de azufre, incluido el proceso Claus [11].

Nombre comercial	Aplicación/Proceso	Componente activo y/o soporte	Morfología
DR	Lecho de soporte activo & reacción Claus	Alúmina	Perlas
CR	Reacción Claus* SRU & bajo punto de rocío TGT	Macroporos de Alúmina	Perlas
CR35	Reacción Claus* SRU & bajo punto de rocío TGT	Ultra-Macroporos de Alúmina	Perlas
AA 2-5	Reacción Claus, bajo punto de rocío TGT	Microporos de alúmina	Perlas
AMI	Oxígeno de desecho & reacción Claus	Alúmina promovida	Perlas
AM S	Oxígeno de desecho, Claus & reacción CS ₂	Alúmina promovida	Perlas
CSM 31	SRU, protección de aromaticos	De propiedad de promotor	Perlas
CRS 31	Reacciones Claus, COS, CS ₂ y HCN**	Dióxido de Titanio	Extruidos
TG 103	Reacciones de hidrólisis, unidades TGT***	CoMo-Alumina	Perlas

(*) Claus y tratamientos a gases de cola cercanos o bajo punto de rocío (TGT) procesos de recuperación de azufre, tales como CBA y MCRC. (**) Cogeneración de plantas también por IGCC

(***) Proceso de hidrólisis por tipo SCOT TGT

En la actualidad los lechos catalíticos de unidades Claus usualmente constan de más de un catalizador. El reactor 1, en particular, suele utilizar una cama superior de alúmina activada sin promotor que tiene la función de atrapar el oxígeno que viene en la alimentación con la finalidad de prevenir la sulfatación del

catalizador principal [9]. Este último generalmente constituido por alúmina activada promovida con Titania, lo cual ofrece una función dual Claus-hidrólisis. La incorporación de Titania induce una resistencia a la desactivación por sulfatación. La mejora en propiedades fisicoquímicas asociadas con óptimo catalizador Claus, incluyen gran área superficial específica (ASE), una distribución de tamaño de poro adecuado (en la región de macroporos $>50 \text{ nm}$) además de algunas mejoras en propiedades mecánicas, lo cual evita problemas de difusión debido a acumulación de especies de azufre.

1.6.2 Catalizadores para SuperClaus

En la actualidad el catalizador SuperClaus de primera generación (SC-1^a) continua siendo ampliamente utilizado. Este catalizador es un material a base de óxidos de cobalto y hierro soportado en alfa alúmina el cual fue patentado en los 90s [10]. La función del cromo en este sólido es la de favorecer la selectividad a azufre elemental y mejorar la resistencia a la desactivación en tanto que la alúmina en su fase alfa tiene el propósito de minimizar la reconversión del azufre elemental a través de la reacción Claus y de suprimir la oxidación del azufre elemental hacia el óxido correspondiente. Este catalizador es comercialmente producido y distribuido al mundo por la compañía Engelhard de Meern B.V. [11]. El catalizador SuperClaus ha sido exitoso para la oxidación selectiva del H_2S en virtud de poseer una combinación de propiedades que lo hacen prácticamente único. Dentro de estas destacan las siguientes:

- Naturaleza química que consiste en óxidos de cromo (III) y hierro (III), fosfato de hierro (III) soportados en alúmina y/o sílice.
- Conversión completa del H_2S y alta selectividad hacia azufre elemental.
- Prácticamente sin formación de SO_2 ni sulfuros (COS y/o CS_2).
- Baja sensibilidad a altas concentraciones de agua (incluso por encima de 30% mol).
- Sin actividad para la reacción Claus.
- Poca sensibilidad al exceso oxígeno.
- Sin oxidación de CO y H_2 .
- Estable térmica y químicamente con larga vida útil y buena resistencia mecánica.
- Forma comercial: extruidos color negro con densidad de bulto promedio de aprox. 750 kg/m^3 .

Un aspecto técnico a mejorar en el catalizador SC-1^a es su capacidad para disipar calor, en virtud de que, como fue visto en secciones anteriores, la reacción SuperClaus es altamente exotérmica. De manera adicional, se ha buscado eliminar el uso de cromo, un metal altamente tóxico. Relativo a estos dos puntos,

recientemente diversos grupos de investigación se dedicaron a estudiar diferentes soportes alternativos, suprimiendo el uso de cromo y manteniendo el resto de las características ventajosas del material original. Especial atención recibieron algunos materiales a base de silicio los cuales exhiben con mayor área superficial específica que los materiales base alfa alúmina y, en consecuencia, mayor actividad. Estos catalizadores ya denotados como SuperClaus de segunda generación (SC-2^a) sólo contienen una capa de óxido de fierro (III) y, de acuerdo con las características ya descritas, permiten disminuir la temperatura de entrada al Reactor 3 hasta en más de 50 °C. Algunas otras opciones que han reportado buena actividad para la reacción de oxidación directa de H₂S a azufre elemental en presencia de agua son V₂O₅/SiO₂, Fe₂O₃/SiO₂ y Co₃O₄. La flexibilidad de estos catalizadores SC-2^a generación permite combinarlos, en el lecho catalítico con materiales de primera generación, o bien hacer ajustes en la composición del soporte [13].

Estudios subsecuentes sobre catalizadores SC-2^a han involucrado más mejoras en el soporte siendo los más relevantes aquellos que utilizan SiO₂ sobre el cual se siguen soportando óxidos de Fierro (III) [14]. El uso de este soporte permitiría mejorar aún más la disipación de calor aumentando aún más la selectividad de la oxidación de H₂S hacia azufre elemental y, adicionalmente, reducir todavía a menores valores la temperatura de reacción. Estos materiales son todavía sujeto de estudio[15], también han trabajado sobre una línea de catalizadores alternativos del tipo A₃M₄(PO₄)₆ siendo A un catión divalente (Fe, Ni, Zn, Mg, Cu, Cr, etc.) y M un trivalente (Fe, V y Cr) con resultados prometedores para materiales contenido fierro (II) y (III).

1.6.3 Desactivación de los catalizadores empleados en el proceso Claus

Los catalizadores empleados en el proceso Claus sufren desactivación la cual, sólo en algunos casos específicos, puede ser revertida. De manera general, esta desactivación puede ser acotada en cuatro tipos dependiendo del agente que la causa, a saber: (i) envejecimiento hidrotérmico, (ii) sulfatación, (iii) depositación de carbono, y (iv) depositación de azufre líquido. La sulfatación ha sido reportada como el tipo más común observada en los catalizadores Claus. Algunos aspectos particulares sobre cada una de estas formas de desactivación se ofrecen a continuación.

1.6.3.1 Sulfatación.

La causa principal del envejecimiento de catalizadores base alúmina es la formación de “sulfato superficial” causado por la reacción de dióxido de azufre (presente en el gas de proceso) con la alúmina del catalizador ya sea en presencia de oxígeno o no. De hecho cuando las unidades recuperadoras de azufre operan en

el modo SuperClaus, se induce un exceso de H₂S en la corriente de gas que sale de la etapa térmica del proceso para disminuir la velocidad de envejecimiento de los catalizadores. La interacción entre el dióxido de azufre, el oxígeno y la alúmina es mayor a temperaturas mayores y cuando se incrementa la presión parcial de oxígeno en la fase gas. La formación de sulfatos puede ser parcialmente revertida a través de una reducción en presencia de sulfuro de hidrógeno o, en su defecto, una mezcla de H₂S y SO₂, la cual comienza a elevadas temperaturas. En presencia de H₂S el sulfato superficial depositado sobre el catalizador reacciona para formar azufre elemental y agua. La velocidad de esta reacción de reducción es relativamente alta en el intervalo de temperatura 250 a 300 °C, siendo mayor que la correspondiente velocidad de sulfatación.

Dentro de la operación del reactor 2 es importante diferenciar entre un caso de “sulfatación ocasional” de situaciones de “sulfatación crítica”. Cuando el área superficial del catalizador se ubique en valores mayores a 150 m²/g se presume una “sulfatación ocasional”, la cual puede ser revertida a través de inducir condiciones de reducción en el reactor por un día, en particular, (i) aumentando la concentración de H₂S en la corriente de entrada hacia valores entre 2-3% mol y, (ii) aumentando la temperatura de entrada al convertidor lo más que se pueda. Este procedimiento también aplica a la reactivación del catalizador el cual es aconsejable después de cada operación de paro.

En el primer convertidor catalítico, la presencia de depósitos de sulfato es improbable sobre el lecho catalítico constituido por óxido de titanio el cual de acuerdo con la literatura, ha sido reportado que es, en esencia, insensible a la sulfatación. El lecho de Titania se encuentra empacado entre dos capas, una inferior y otra superior, de alúmina, material que tiene cierta sensibilidad a ser sulfatado. Sin embargo, el hecho de que este reactor sea operado a temperatura relativamente altas a la entrada para mejorar la hidrólisis de COS y CS₂, sugiere que la presencia de sulfatos sobre el catalizador de alúmina es poco probable. El aumento del contenido de H₂S en el gas al segundo convertidor puede ser obtenido ajustando la proporción aire a gas de alimentación o el punto de ajuste del controlador del analizador de H₂S, de tal forma que el quemador principal se opere con una deficiencia de aire.

1.6.3.2 Condensación capilar de azufre elemental.

El depósito de azufre elemental en el catalizador es un fenómeno que ocurre de manera inevitable durante el proceso de recuperación de azufre y que reduce la eficiencia del catalizador [15]. Figura 1-8. La formación de estos depósitos ocurre de manera particular, debido a un fenómeno combinado de adsorción y condensación de azufre elemental en los poros del catalizador. De este modo, la cantidad de azufre depositado es, en esencia, función de dos factores principales que son temperatura y concentración.

Durante la operación, el azufre elemental se absorbe dentro de los poros del catalizador, lo cual en principio, no tiene efecto adverso en el desempeño de la planta. El escenario cambia, sin embargo, cuando en operación la temperatura de la cama catalítica es más baja que el punto de rocío del azufre, lo que ocasiona que éste se condense en la superficie del catalizador, mermando las propiedades porosas del mismo y, finalmente, reduciendo su actividad. Esta situación aplica esencialmente para el catalizador del segundo convertidor ya que el primer convertidor opera siempre más allá del punto de rocío del azufre debido a que se requiere operarlo en condiciones que favorezcan la hidrólisis de especies como COS y CS₂. Como referencia a este punto, las temperaturas de rocío del gas que sale del primer y segundo convertidor son 244 °C y 208 °C, respectivamente.

Una situación que evidencia la acumulación de azufre en el catalizador es el cambio en el perfil de temperatura a lo largo del lecho catalítico del reactor comparado con los valores de operación típicos, en particular, el ΔT de la entrada respecto a valores en posición axial. Debido a que las reacciones de recuperación de azufre tienen una naturaleza exotérmica, la reducción en el valor del ΔT indica que la velocidad de reacción ha disminuido como consecuencia de la pérdida de actividad catalítica. Para revertir/remover los depósitos de azufre sobre el catalizador se recomienda incrementar la temperatura de la corriente de entrada al reactor, al nivel máximo posible por un período aproximado de 24 horas.

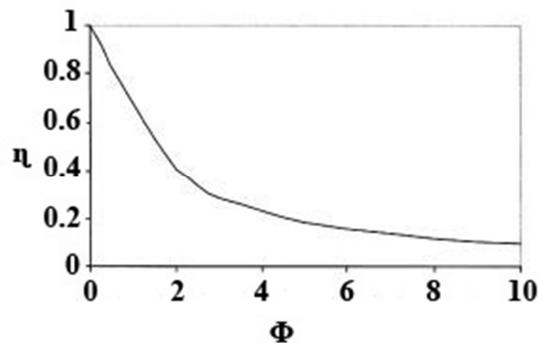


Figura 1-8. Variación del factor de efectividad con el módulo de Thiele debido a la condensación capilar de azufre en el catalizador Claus [15].

1.6.3.3 Formación de Coque.

La formación de depósitos carbonaceos se origina básicamente por la combinación de tres situaciones, (i) la presencia de hidrocarburos en la corriente de gas seco procesada, (ii) la operación de la etapa térmica del proceso a temperaturas relativamente bajas (caso particular de concentraciones de H₂S menores a las típicas y, (iii) la disminución en la cantidad de aire (y oxígeno en consecuencia) a la etapa térmica. Bajo este escenario, la oxidación de hidrocarburos contenidos en el gas seco es incompleta y, por consecuencia, habrá algunos hidrocarburos

remanentes en el efluente de reacción que abandona el horno en la etapa térmica del proceso [16].

La eliminación casi total de los depósitos de carbono es relativamente sencilla mediante su quemado en atmósfera de aire, sin embargo, es importante tener un control adecuado de la temperatura de combustión para evitar daños estructurales al catalizador, lo cual normalmente sucede cuando la temperatura excede los 540 °C.

1.7 PERSPECTIVAS DEL PRESENTE TRABAJO

El presente documento reporta actividades realizadas, en el contexto de evaluación de propiedades catalíticas de catalizadores para el proceso SuperClaus, dentro del proyecto 136564 del Fondo Sectorial CONACYT-SENER Hidrocarburos. Este proyecto, se enfoca en el estudio de los sistemas catalíticos del Reactor 1 y Reactor 3 de la sección catalítica. De manera más específica, uno de los objetivos generales del proyecto se dirigió al análisis de los agentes que desactivan el catalizador del Reactor 1 así como a la búsqueda de alternativas para regenerar su actividad. Un segundo objetivo se enfocó en el desarrollo de un sistema catalítico alternativo para el Reactor 3, el reactor SuperClaus, en virtud del alto costo del catalizador de uso actual y en las dificultades logísticas para su adquisición.

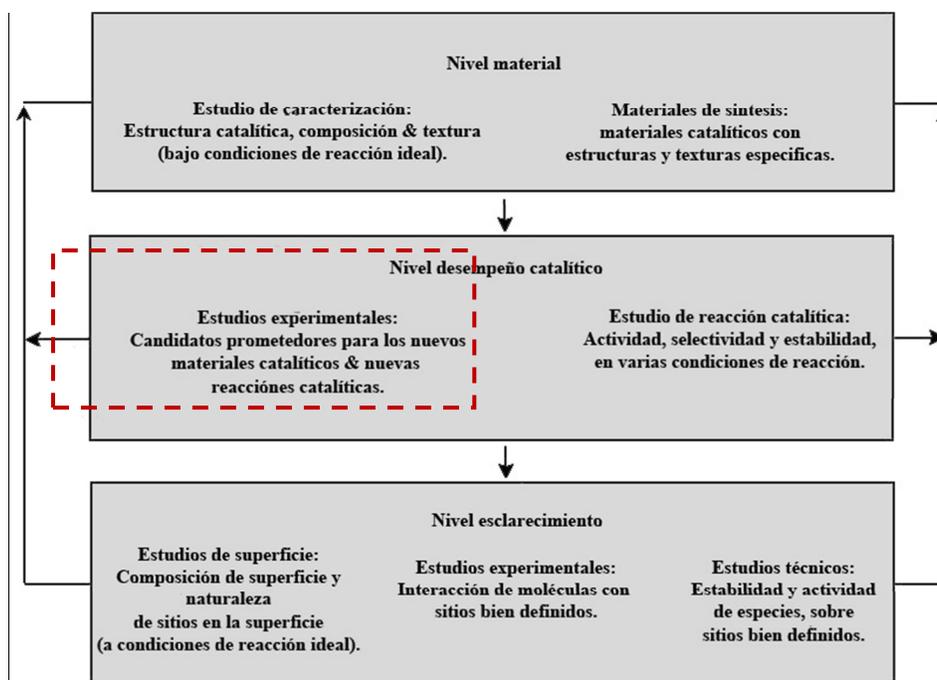


Figura 1-9. Niveles de estudio de catalizadores en procesos heterogéneos a nivel de superficie catalítica y posicionamiento de este trabajo de tesis sobre el mismo [17]

A nivel investigación, por cuestiones de practicidad y economía, el comportamiento de catalizadores tiene que ser evaluado a pequeña escala (normalmente denotada como escala banco o micro) lo cual requiere disponer de un sistema de reacción con un diseño apropiado. En este tenor, en el presente trabajo de tesis, se reportan actividades relacionadas con el diseño, la puesta en marcha y la operación del sistema de reacción a escala micro, el cual será empleado en el estudio de los sistemas catalíticos empleados en el proceso SuperClaus de acuerdo a lo mencionado en el párrafo anterior. De acuerdo con el esquema tomado de la referencia [17], el cual presenta tres niveles de estudio de sistemas catalíticos, este trabajo se posiciona en el segundo nivel relacionándose con el estudio de propiedades catalíticas denotado también como pruebas de desempeño catalítico.

De manera adicional, se encomendó el desarrollo de procedimientos para llevar a cabo los balances de materiales lo cual es necesario para evaluar los parámetros de reacción que permitan calificar el desempeño de los diferentes catalizadores estudiados. En forma complementaria, se llevará a cabo un estudio teórico para determinar las condiciones de operación bajo las cuales es posible medir el comportamiento intrínseco de los catalizadores en cuestión. Todo lo anterior resultará en un protocolo estándar para la evaluación de materiales operando la unidad de micro-reacción con flexibilidad adaptándose a los modos Claus y SuperClaus.

1.8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Eow, J. S. Environ. Progress 3-21 (2002).
- [2] John Wiley & Sons, Encyclopedia of Chemical Technology. 1-27 (2010)
- [3] Larraz, R. Hydrocarbon Processing. 10-23 (1999)
- [4] Carreón Martínez Fernando. Diagnóstico del estado de operación y respuesta de mejora para la planta recuperadora de azufre No.2 de la refinería "Ing. Antonio Dovalí Jaime" de Salina Cruz Oaxaca.5 (2010)
- [5] Martínez Ortiz Víctor. Actualización y mejora de un programa para simular el proceso de recuperación de azufre 1-33 (2000).
- [6] Chun-Liang Chen, Ching-Huei Wang, Hung-Shan Weng. Supported transition-metal oxide catalysts for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur. 425-431(2004)
- [7] Quintana Roberto, Santos Daniel. Proceso Claus: Reporte de prácticas profesionales (Instituto Mexicano del Petroleo), 2-22 (2010)
- [8] S. Bedrossian. Iron promoted activated Alumina for scavenging free oxygen in Claus Converters. University of British Columbia 9-119 (2004).
- [9] R. J. A. M. Terorde, P.J. van den Brink, L.M. Visser, A.J. van Dillen, Catal. Today 17 217(1993)

-
- [10] Catalysis Today 61 149-155(2000)
- [11] www.catalysts.basf.com
- [12] Christopher Nedez, Jean-Louis Ray. A new Claus catalyst to reduce atmosphere pollution. CatalToday. 27 49-53 (1996)
- [13] C. Barrère-Tricca, Oil & Gas Sci. and Tech., 56-2 (2001)199
- [14] P.D. Clark, N.I. Dowling, H. Huang. Conversion of CS₂ and COS over Alumina and Titania under Claus process conditions: reaction with H₂O and SO₂. Applied Catal B: Environ. 3,107-112 (2001)
- [15] E. Laperdrix, G. Costentin, N. Nguyen, F. Studer, J.C. Lavalley. Study of H₂S selective oxidation on new model Catalysts influence of composition. Catalysis to day 61, 149-155(2000)
- [16] Koh, Arthur L.; Nielsen, Richard B. Gas Purification 5, 670(1997)
- [17] G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol.1 (2008)



CAPITULO 2. ESTUDIO DE LA TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DEL PROCESO SUPERCLAUS

El estudio de las propiedades catalíticas de materiales deberá estar precedido de un análisis termodinámico de la(s) reacción(es) principal(es) y alguna(s) reacción(es) colateral(es) importante(s). A partir de este análisis es posible determinar, en primer lugar, la cantidad de calor liberado o adsorbido por la(s) reacción(es) química(s) involucradas correspondiendo a procesos exotérmicos y endotérmicos, respectivamente. En segundo lugar, la termodinámica ofrece elementos para establecer si existe un límite dictado por el equilibrio para la conversión del (de los) reactivo(s) involucrados en la reacción conociendo, de manera, complementaria la forma en que variables clave del proceso como la temperatura, la presión y la composición afectan la conversión al equilibrio [1]. Esto último sirviendo de guía para definir condiciones de operación convenientes para el estudio de una reacción específica.

De manera más particular, un análisis termodinámico implica el cálculo de parámetros relevantes asociados a las reacciones como son la Entalpía de Reacción, la Entropía de Reacción, la Energía Libre de Gibbs de Reacción y la Constante de Equilibrio. Con estos parámetros será posible explorar el efecto de variables de operación claves, p.ej., temperatura, presión, cantidad de inertes, etc., en el nivel de conversión de equilibrio del (de los) reactivo(s). Recordando que esta última es independiente de la formulación del catalizador y de la configuración del reactor, cfr. Figura 2-1.

Aunque hay algo de información reportada en la literatura al respecto, en este Capítulo se ofrecen detalles sobre aspectos termodinámicos de las reacciones principales que se llevan a cabo en el proceso SuperClaus incluyendo las reacciones en sección térmica y catalítica, estas últimas asociadas a los Reactores 1 y 3 que ya fueron descritos con en el Capítulo 1. Mediante cálculos rigurosos, se

determina, en primera instancia, los valores de las variables termodinámicas más importantes y, en una segunda etapa, se evalúan conversiones al equilibrio para diferentes escenarios operativos. De manera adicional, se explora la termodinámica de algunas reacciones colaterales, en particular, la hidrólisis de sulfuros, una reacción de alta importancia en el reactor 1.

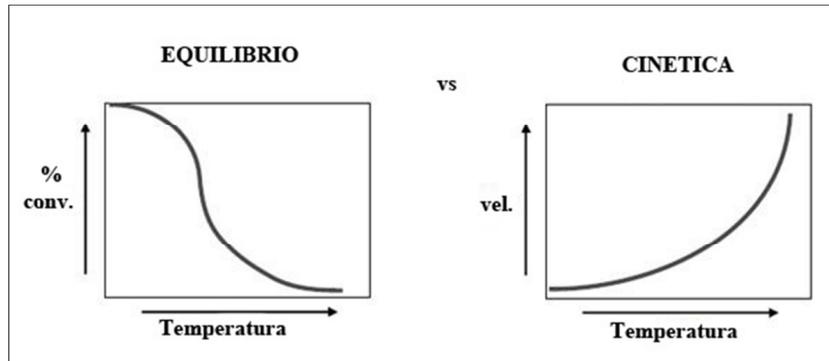


Figura 2-1 Escenario termodinámico vs cinético para las reacciones exotérmicas (aplicable a la reacción Claus en la sección catalítica[2]).

2.1 CÁLCULO DE VARIABLES TERMODINÁMICAS

2.1.1 Entalpía de Reacción Estándar

En esta sección se detalla el cálculo de variables termodinámicas tomando como base la reacción de combustión del ácido sulfhídrico en presencia de oxígeno para producir dióxido de azufre más agua, misma que se lleva a cabo en la sección térmica del proceso SuperClaus. La estequiometría de esta reacción es la siguiente:



La entalpía específica de reacción, denotada como ΔH_R° también se refiere en algunos libros como el calor específico de reacción [4]. El valor de ΔH_R° depende de la temperatura de reacción y, para un proceso químico, se define de la siguiente forma:

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_{R,25^\circ\text{C}}^\circ + \int_{25^\circ\text{C}}^T \Delta C_p \Delta T \quad 2-1$$

De la expresión anterior $\Delta H_{R,25^\circ\text{C}}^\circ$ corresponde a la entalpía de reacción estándar a una temperatura de referencia (usualmente 1 atm y 25°C) y a presión fija mientras que ΔC_p es el cambio de la capacidad calorífica estándar de reacción cuyo cálculo será detallado más adelante. El valor de $\Delta H_{R,25^\circ\text{C}}^\circ$ puede ser evaluado de la siguiente forma:

$$\Delta H_{R,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = \left[\sum_{i=1}^n v_i \Delta H_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \right]_{\text{prod.}} - \left[\sum_{i=1}^n v_i \Delta H_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \right]_{\text{react.}} \quad 2-2$$

Desarrollando la Ecuación. 2-1 para el caso particular de la reacción propuesta al inicio de este capítulo, se tiene:

$$\Delta H_{R,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = v_{\text{SO}_2} \Delta H_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{SO}_2 + v_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{H}_2\text{O} - v_{\text{H}_2\text{S}} \Delta H_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{H}_2\text{S} \quad 2-3$$

Para cada uno de los componentes involucrados en la reacción se tiene que:

$$\Delta H_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{SO}_2 = -296,830 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{H}_2\text{O} = -241,818 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{H}_2\text{S} = -20,630 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{O}_2 = -0.0 \text{ J/mol}$$

Sustituyendo y resolviendo:

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} &= (1) \left(-296830 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) + (1) \left(-241818 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) - (1) \left(-20630 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) \\ &= -518,018 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

El signo negativo de la entalpía de reacción denota que se trata de una reacción exotérmica. La magnitud del valor de la entalpía de reacción denota la cantidad de calor liberado por mol procesado de H₂S durante su combustión en aire.

2.1.2 Efecto de la temperatura en la Entalpía de Reacción Estándar

A partir de definición de la entalpía específica es posible desarrollar una expresión generalizada para el cálculo de la entalpía específica de reacción como una función de la temperatura partiendo de lo siguiente:

$$\int d \Delta H^{\circ} = \int \Delta C_p^{\circ} dt \quad 2-4$$

La capacidad calorífica específica de la mezcla reaccionante, ΔC_p , se evalúa de la siguiente manera:

$$\Delta C_p = \left[\sum_{i=1}^n v_i C_{p_i} \right]_{\text{prod.}} - \left[\sum_{i=1}^n v_i C_{p_i} \right]_{\text{react.}} \quad 2-5$$

La expresión de la capacidad calorífica específica para un componente puro en fase gaseosa comportándose como un gas ideal como función de la temperatura está dada por una expresión polinomial del tipo:

$$\frac{C_p}{R} = f(T) = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad 2-6$$

Los valores de A, B, C y D para los compuestos involucrados en la reacción estudiada en este capítulo se encuentran en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1 Valores de las constantes de la ecuación $\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$ requeridos para el cálculo de la capacidad calorífica específica de gases, 2-21[2]

Compuesto	v_i	A	$B \times 10^3$	$C \times 10^6$	$D \times 10^{-5}$
H ₂ S	-1.0	3.931	1.490×10^{-3}	0.0	-2.32×10^4
O ₂	-1.5	3.639	5.060×10^{-4}	0.0	-2.27×10^4
H ₂ O	1.0	5.699	8.010×10^{-4}	0.0	-1.02×10^5
SO ₂	1.0	3.47	1.450×10^{-3}	0.0	1.21×10^4

Para la mezcla de reacción, la expresión del C_p toma la forma siguiente:

$$\frac{\Delta C_p}{R} = \Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^{-2} \quad 2-7$$

Donde por definición:

$$\Delta A = \left[\sum_{i=1}^n v_i A_i \right]_{\text{prod.}} - \left[\sum_{i=1}^n v_i A_i \right]_{\text{react.}} \quad 2-8$$

$$\Delta B = \left[\sum_{i=1}^n v_i B_i \right]_{\text{prod.}} - \left[\sum_{i=1}^n v_i B_i \right]_{\text{react.}} \quad 2-9$$

El cálculo de ΔC y ΔD es análogo a los dos anteriores y por simplicidad no será repetido.

Integrando la Ecuación 2-7, de manera analítica e incluyendo una constante de integración denotada por J se llega a la expresión:

$$\Delta H^\circ(T) = \frac{J}{R} + \int (\Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^{-2}) dT \quad 2-10$$

Donde J es una constante de integración. Resolviendo, queda la expresión para la obtención del calor de reacción a una determinada temperatura, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta H^\circ(T) = \frac{J}{R} + \Delta A T + \frac{\Delta B T^2}{2} + \frac{C T^3}{3} - \frac{\Delta D}{T} \quad 2-11$$

El valor de J en la Ecuación 2-11 puede ser derivado sabiendo que a 298 K (temperatura estándar) se tiene un valor conocido de entalpía específica de reacción referido arriba como $\Delta H^\circ_{R,298}$. Desarrollando las expresiones y sustituyendo los valores en la ecuación, se tiene:

$$\frac{J}{R} = \frac{\Delta H^\circ}{R} + (\Delta A T) - \left(\frac{\Delta B}{2} T^2\right) - \left(\frac{\Delta C}{3} T^3\right) + \left(\frac{\Delta D}{T}\right) \quad 2-12$$

Sustituyendo valores y resolviendo:

$$\begin{aligned} \frac{J}{R} &= \frac{-5,620,230 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{Kmol}} + (-0.2205)(298.15K) - \left(\frac{2.0 \times 10^{-6}}{2}\right)(298.15K)^2 \\ &\quad - \left(\frac{0.0}{3}\right)(298.15K)^3 + \left(\frac{-32,150}{298.15K}\right) \\ \frac{J}{R} &= -67774.1K^{-1} \\ J &= -563473.8 J/mol \end{aligned}$$

Por último, se sustituye J en Ecuación 2-11 y resulta la expresión para el calor de reacción en función de una Temperatura.

$$\Delta H^\circ(T) = -67,774.1 + \Delta A T + \frac{\Delta B T^2}{2} + \frac{C T^3}{3} - \frac{\Delta D}{T} \quad 2-13$$

2.1.3 Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de reacción

La conversión al equilibrio de una reacción química corresponde al valor máximo posible de conversión de reactivos. El valor de esta variable va a ser función de la magnitud de constante de equilibrio, la cual a su vez depende de la temperatura, así como de la presión total del sistema y la composición. La constante de equilibrio se relaciona con el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción $\Delta G_R^\circ(T)$ el cual es una función de la temperatura:

$$\ln K = -\frac{\Delta G_{\text{Rx}}^{\circ}(T)}{RT} \quad 2-14$$

El ΔG° de reacción es un indicador de la espontaneidad de la reacción (en algunos casos denotada como la "fuerza motriz" de una reacción, es decir, ofrece información para determinar si la reacción procede de manera espontánea o no. Cuando $\Delta G^{\circ} > 0$, la reacción no procede, solamente la reacción reversible correspondiente, mientras que cuando $\Delta G^{\circ} < 0$ la reacción procede en la forma escrita (reacción directa). La magnitud del valor de ΔG° de reacción, por su parte, indica la lejanía con respecto al equilibrio, en particular, entre más cercanos estén los valores a cero la proximidad a las condiciones de equilibrio es mayor.

El valor del cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción estándar (típicamente 25 °C) y a presión fija se puede obtener a partir de datos térmicos de energía libre de Gibbs de formación de productos y reactivos, de la siguiente forma:

$$\Delta G_{\text{Rx},25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = \left[\sum_{i=1}^n v_i \Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \right]_{\text{prod.}} - \left[\sum_{i=1}^n v_i \Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \right]_{\text{react.}} \quad 2-15$$

Para la reacción referida al inicio de este capítulo, el valor del $\Delta G_{\text{Rx},25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ que se evalúa del siguiente modo considerando los reactivos y productos involucrados:

$$\Delta G_{\text{Rx},25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = \Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{SO}_2 + \Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{H}_2\text{O} - \Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{H}_2\text{S} \quad 2-16$$

En donde $\Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ corresponde al valor de energía libre de Gibbs de formación estándar a 25°C para cada uno de los componentes involucrados en la reacción, tomando los siguientes valores:

$$\Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{SO}_2 = -300,194 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{H}_2\text{O} = -237,129 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{H}_2\text{S} = -33,560 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{f,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} \text{O}_2 = -0.0 \text{ J/mol}$$

Sustituyendo los valores de energía libre de Gibbs de formación y los coeficientes estequiométricos correspondientes se tiene el siguiente valor de cambio de energía libre de Gibbs de reacción estándar a la temperatura de referencia:

$$\Delta G_{\text{Rx},25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = -495,206 \text{ J/mol}$$

Este valor es negativo indicando que es una reacción que procede en la forma directa, es decir, la combustión del H₂S en presencia de oxígeno hacia agua y SO₂. Con el valor de $\Delta G^{\circ}_{R,25^{\circ}\text{C}}$ es posible evaluar la constante de equilibrio a 25 °C utilizando el valor anterior, obteniéndose el siguiente resultado:

$$\ln K = \frac{-495,206 \text{ J/mol}}{\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) (298.15 \text{ K})} = -199.7$$

2.1.4 Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio

El ΔG° de reacción se relaciona con la entalpía de reacción mediante la siguiente expresión diferencial:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^{\circ}_R(T)}{RT}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H^{\circ}_R(T)}{RT^2} \quad 2-17$$

Combinando la expresión anterior con la Ecuación 2-14, se tiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_R(T)}{RT^2} \quad 2-18$$

Integrando analíticamente la expresión anterior e introduciendo una constante de integración denotada por I, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln K = \int \frac{\Delta H^{\circ}_R(T)}{RT^2} dT + I \quad 2-19$$

En secciones anteriores, ya se había derivado una ecuación para el cálculo del calor de reacción como función de la temperatura (ver Ecuación 2-10). Sustituyendo esta última en la Ecuación 2-19 resulta en:

$$\begin{aligned} \ln K &= I + \frac{1}{R} \int \frac{1}{T^2} \left[\frac{J}{R} + \Delta A T + \frac{\Delta B T^2}{2} + \frac{C T^3}{3} - \frac{\Delta D}{T} \right] dT \\ &= I + \frac{1}{R} \int \left[\frac{J}{R T^2} + \frac{\Delta A}{T} + \frac{\Delta B}{2} + \frac{\Delta C}{3} - \frac{\Delta D}{T^3} \right] dT \end{aligned} \quad 2-20$$

Efectuando las integrales término a término, se obtiene la siguiente ecuación general para el cálculo de la constante de equilibrio. En esta expresión la constante

de integración I puede ser calculada considerando que el valor de K a 25 °C (298 K) se conoce:

$$\ln K = -\frac{J}{RT} + (\Delta A \ln T) + \left(\frac{\Delta B}{2} T\right) + \left(\frac{\Delta C}{6} T^2\right) + \left(\frac{\Delta D}{2T^2}\right) + I \quad 2-21$$

Despejando I:

$$I = \frac{J}{RT} - (\Delta A \ln T) - \left(\frac{\Delta B}{2} T\right) - \left(\frac{\Delta C}{6} T^2\right) - \left(\frac{\Delta D}{2T^2}\right) + \ln K \quad 2-22$$

Evaluando la expresión anterior Utilizando y sustituyendo en la Ecuación 2-21, se tiene:

$$I = \frac{-67,774.1}{298.15 \text{ K}} - (0.2205)(\ln 298.15\text{K}) - \left(\frac{2 \times 10^{-6}}{2}\right) (298.15\text{K}) - \left(\frac{0.0}{6}\right) (298.15\text{K})^2 - \left(\frac{-32,150}{(2)(298.15\text{K})^2}\right) + \ln 1.73314 \times 10^{-87}$$

Resolviendo para I:

$$I = -26.1$$

Sustituyendo J e I, se obtiene la expresión general para la constante de equilibrio en función de la temperatura:

$$\ln K = -\frac{67,774.1}{T} + (\Delta A \ln T) + \left(\frac{\Delta B}{2} T\right) + \left(\frac{\Delta C}{6} T^2\right) + \left(\frac{\Delta D}{2T^2}\right) - 26.1 \quad 2-23$$

2.2 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS PARA LAS REACCIONES EN LA SECCIÓN TÉRMICA DEL PROCESO SUPERCLAUS

En esta sección se ofrece un resumen del análisis del equilibrio termodinámico de las reacciones principales que ocurren en el proceso Claus para la sección térmica. Debido a que el número de reacciones que tiene lugar en esta etapa es considerable, como pudo ser visto en el Capítulo 1, se consideran sólo las reacciones que, estrictamente hablando, están implicadas en la recuperación de azufre.

2.2.1 Oxidación de H₂S en la sección térmica

La reacción Claus implica la interacción entre el H₂S contenido en el gas ácido, y el SO₂ formado en la etapa térmica a altas temperaturas y en la presencia

de oxígeno. Como ya fue apuntado al inicio de este capítulo, el SO₂ es formado mediante la oxidación directa del H₂S de acuerdo con la estequiometría siguiente:



Tabla 2-2 Variables termodinámicas para la reacción $\text{H}_2\text{S} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Referencia interna IMP, 2011

Variable	Valor
$\Delta H^\circ_{\text{Rx},25^\circ\text{C}}$	-518,018 J/mol
$\Delta G^\circ_{\text{Rx},25^\circ\text{C}}$	-495,206 J/mol
$K_{25^\circ\text{C}}$	5.8×10^{86}
$\Delta H^\circ_{\text{Rx},1000^\circ\text{C}}$	-518,314 J/mol
$K_{1000^\circ\text{C}}$	1.4×10^{17}

Los valores de las variables termodinámicas calculadas a 25 °C para esta reacción en secciones anteriores se despliegan en la Tabla 2-2. Esta información indica, a partir de los valores de la entalpía de reacción estándar, que la reacción es altamente exotérmica. La energía libre de Gibbs de reacción estándar es negativa y con un valor absoluto bastante grande lo que indica que la reacción directa es altamente favorecida sobre la inversa. La constante de equilibrio (cuyo valor decrece con la temperatura, ver Figura 2-2) confirma la condición anterior siendo, por ejemplo, 5.8×10^{86} y 1.4×10^{17} a 25 °C y 1000 °C, respectivamente. Estos valores indican que se trata de una reacción netamente favorecida hacia productos y, por lo tanto, no limitada por la termodinámica.

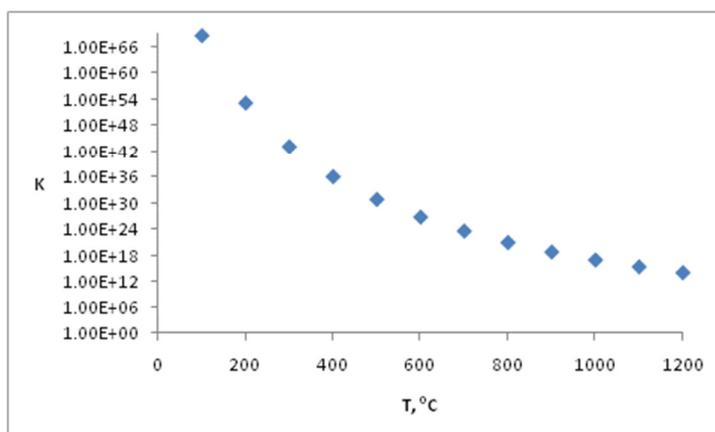


Figura 2-2 Constantes de equilibrio vs Temperatura para la reacción (1), efectuada en la etapa térmica. Referencia interna IMP, 2011

2.2.2 Reacción Claus en la sección térmica

El azufre elemental en la sección térmica es producido mediante la reacción entre el H₂S y el SO₂ ajustándose a la siguiente reacción química:



Notar que, en la reacción anterior, el azufre elemental toma la forma S₂ correspondiendo a la especie dominante a las condiciones de temperatura con que opera la sección térmica, y cuya presencia tiene una justificación termodinámica. Ya en la sección de condensación en la cual se lleva a cabo la recuperación del azufre elemental, se opera a una temperatura alrededor de 130 °C que es sustancialmente menor que la observada en el reactor térmico, de modo que el S₂ se convierte consecutivamente hacia S₄, S₆ y S₈ como será discutido en una sección posterior.

Efectuando los cálculos termodinámicos referidos en secciones anteriores, se obtuvieron valores de entalpía de reacción, energía libre de Gibbs de reacción y constante de equilibrio, mostrando algunos valores representativos en la Tabla 2-3. Estos valores indican que la reacción es moderadamente endotérmica. El valor de la constante equilibrio se incrementa con la temperatura, siendo de 2.96×10^{-6} a 25 °C y 1.4×10^0 a 1000 °C.

Tabla 2-3 Variables termodinámicas para la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \frac{3}{2}\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Referencia interna IMP, 2011	
Variable	Valor
$\Delta H^\circ_{\text{Rx},25^\circ\text{C}}$	-47,354 J/mol
$\Delta G^\circ_{\text{Rx},25^\circ\text{C}}$	31,560 J/mol
$K_{25^\circ\text{C}}$	2.96×10^{-6}
$\Delta H^\circ_{\text{Rx},1000^\circ\text{C}}$	-47,251 J/mol
$K_{1000^\circ\text{C}}$	1.4×10^0

Por otro lado, los valores de la conversión de H₂S al equilibrio como una función de la temperatura son ofrecidos en la Figura 2-3 para el caso de alimentación estequiométrica H₂S a SO₂. El efecto del contenido de inertes en el gas ácido también fue simulado, considerando que en una situación real el H₂S a proceso va acompañado de una cantidad apreciable de gases inertes. La Figura 2-3 muestra los perfiles de conversión de H₂S al equilibrio como función de la temperatura incorporando dos series con niveles diferentes de inertes, 5 a 1 y 10 a 1, relativo a la alimentación molar de H₂S. El aumento en el contenido de inertes en la alimentación tiene un efecto negativo, no muy pronunciado sobre la conversión de H₂S. A 1000 °C, por ejemplo, la conversión de H₂S al equilibrio se

incrementa de 66.9 a 71.6 % del caso sin inertes, a una relación inertes a H₂S de 5 a 1, y hasta 73.3 % cuando dicha relación se incrementa 10 a 1

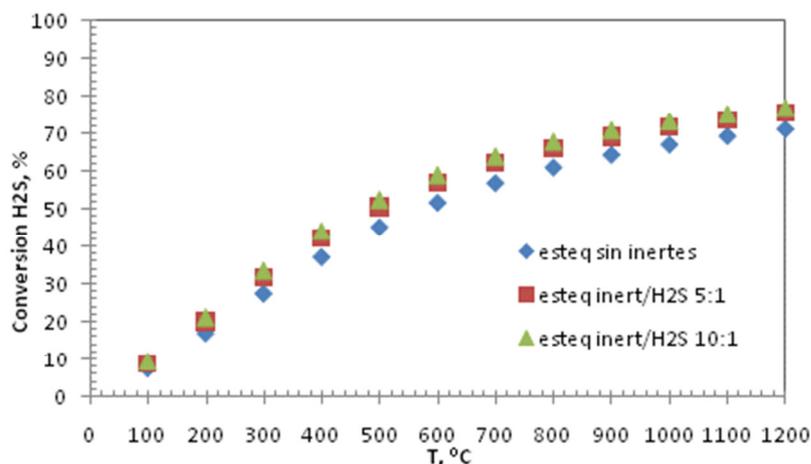


Figura 2-3 Efecto de la temperatura y el contenido de inertes sobre la conversión de H₂S al equilibrio en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \frac{3}{2}\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ etapa térmica a 1 atm de presión. IMP, 2011

Tabla 2-4 Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio y en la conversión de H₂S al equilibrio evaluada a 1 atm en la ausencia de inertes y con alimentación estequiométrica H₂S/SO₂ para la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \frac{3}{2}\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Referencia interna IMP, 2011

T, °C	K	Conversión H ₂ S, %
200	3.7×10^{-3}	16.7
400	1.4×10^{-1}	36.9
600	1.0×10^0	51.5
800	3.5×10^0	60.8
1000	7.9×10^0	66.9
1200	1.4×10^1	71.0

De manera adicional, el efecto de la presión total sobre la conversión de H₂S al equilibrio también fue explorado. En este sentido, se llevaron a cabo los cálculos al equilibrio incrementando la presión a 5 bar para una alimentación estequiométrica de H₂S/SO₂ en la ausencia de inertes y, posteriormente, empleando dos niveles diferentes de inertes, 5 a 1 y 10 a 1 relativo a la alimentación molar de H₂S, observar Figura 2-4. Es claro que la presión total tiene un efecto negativo sobre la conversión del H₂S. Por ejemplo, a 1000 °C, la conversión al equilibrio de H₂S decrece de 66.9 a 61.1% cuando la presión total del sistema aumenta de 1 a 5 bar en la ausencia de inertes en la alimentación.

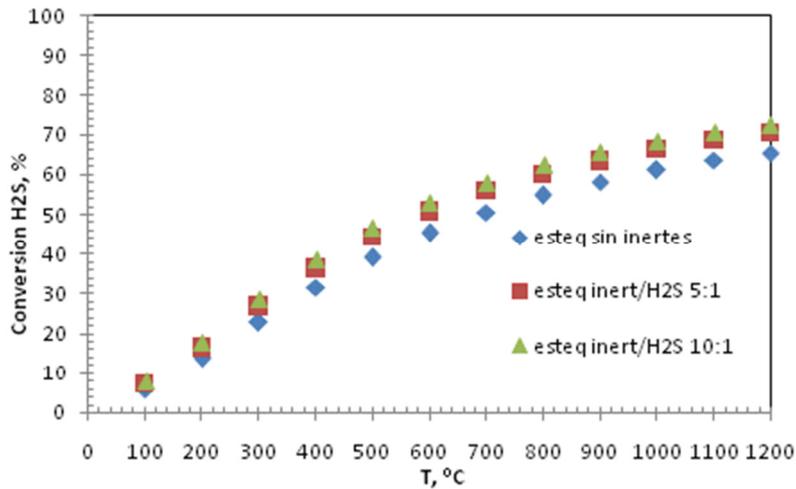


Figura 2-4 Efecto de la temperatura y el contenido de inertes sobre la conversión de H₂S al equilibrio en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \frac{3}{2}\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ etapa térmica a 5 bar de presión. Referencia interna IMP 2011

2.3 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS PARA LAS REACCIONES EN LA SECCIÓN CATALÍTICA (REACTORES 1 Y 2) DEL PROCESO SUPERCLAUS

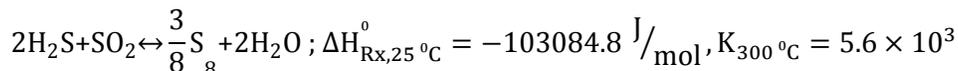
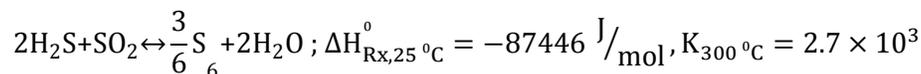
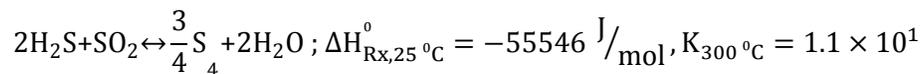
2.3.1 Reacción Claus en etapa catalítica

Los resultados presentados en la sección anterior indican que la termodinámica limita la conversión completa del H₂S en la reacción con el SO₂ en la etapa térmica del proceso Claus. La inclusión de etapa catalítica en el proceso, compuesta de un arreglo en serie de reactores, tiene por objetivo el completar la conversión del H₂S en presencia de un catalizador [5]. Con el uso de los sistemas catalíticos referidos en el Capítulo 1, la conversión del H₂S en presencia de SO₂ es alta pero no llega a ser completa en los Reactores 1 y 2. La estequiometría de la reacción anterior, denotada como reacción Claus, es la siguiente, teniendo como productos el azufre elemental y vapor de agua:



A las condiciones de temperatura en las que se operan los Reactores 1 y 2 de la sección catalítica, el azufre elemental producido que está representado en la ecuación de la reacción anterior por S_x, normalmente se encuentra en la forma de S₆ y S₈. De acuerdo con la termodinámica, ésta última es la especie dominante en la etapa catalítica del proceso. Debido a la estequiometría de la reacción, la estructura que toma el azufre elemental tiene cierto efecto en el equilibrio químico debido a

que su formación se asocia con diferentes entalpías de reacción como se ilustra en los siguientes ejemplos cuando x es igual a 4, 6 y 8:



Notar que todas las reacciones anteriores, a diferencia de la que tiene lugar en la etapa térmica cuando se produce esencialmente S_2 , son exotérmicas con una cantidad de calor liberada que se incrementa conforme x (S_x) va creciendo; de manera más particular, la cantidad de calor liberado asociado a la formación de S_8 es casi el doble de la producida cuando se forma la especie S_4 . Una consecuencia de lo anterior es que, a una temperatura determinada, la constante de equilibrio decrece conforme x disminuye (valores a 300 °C son reportados arriba).

Tabla 2-5 Valores de conversión de H_2S al equilibrio calculados para una alimentación estequiométrica $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ sin inertes a 1 bar para las reacciones $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \frac{3}{x}\text{S}_x + 2\text{H}_2\text{O}$, con $x=2, 4, 6, 8$. Referencia interna IMP, 2011

T, °C	Conversión H_2S , %			
	S_2	S_4	S_6	S_8
200	7.3	97.2	99.7	99.9
400	27.3	81.1	92.3	93.6
600	45.0	60.7	70.3	68.1
800	56.7	45.7	46.6	58.7
1000	64.1	35.9	30.7	21.3

La Tabla 2-5 contiene los valores de conversión de H_2S al equilibrio para una alimentación estequiométrica, en la ausencia de inertes a 1 bar de presión total. Es evidente que cuando $x=4, 6$ y 8 , la formación de S_x (o la conversión de H_2S) se favorece a temperaturas relativamente bajas lo cual se entiende debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Cuando $x=2$, la reacción es endotérmica por lo cual la conversión de H_2S tiene una dirección opuesta lo cual es claramente ilustrado en la Figura 2-5. A 200 °C, por ejemplo, la conversión del H_2S para producir S_8 es de 99.9% mientras que a 400 °C decrece a 93.6%. Se puede observar también que conforme x aumenta, las conversiones de H_2S al equilibrio se incrementan, lo cual resulta más evidente a mayores temperaturas. La operación de la sección catalítica del proceso Claus por debajo de los 250 °C está justificada en términos termodinámicos. Cuando las reacciones son endotérmicas, sin embargo, la cinética se contrapone con la termodinámica, como se ilustra en la

Figura 2-1, por lo cual hay que ser cuidadoso con las condiciones de operación seleccionadas. Bajo tales circunstancias el operar a baja temperatura beneficia a la termodinámica pero desfavorece a la cinética asumiendo que la velocidad de reacción se favorece con la temperatura.

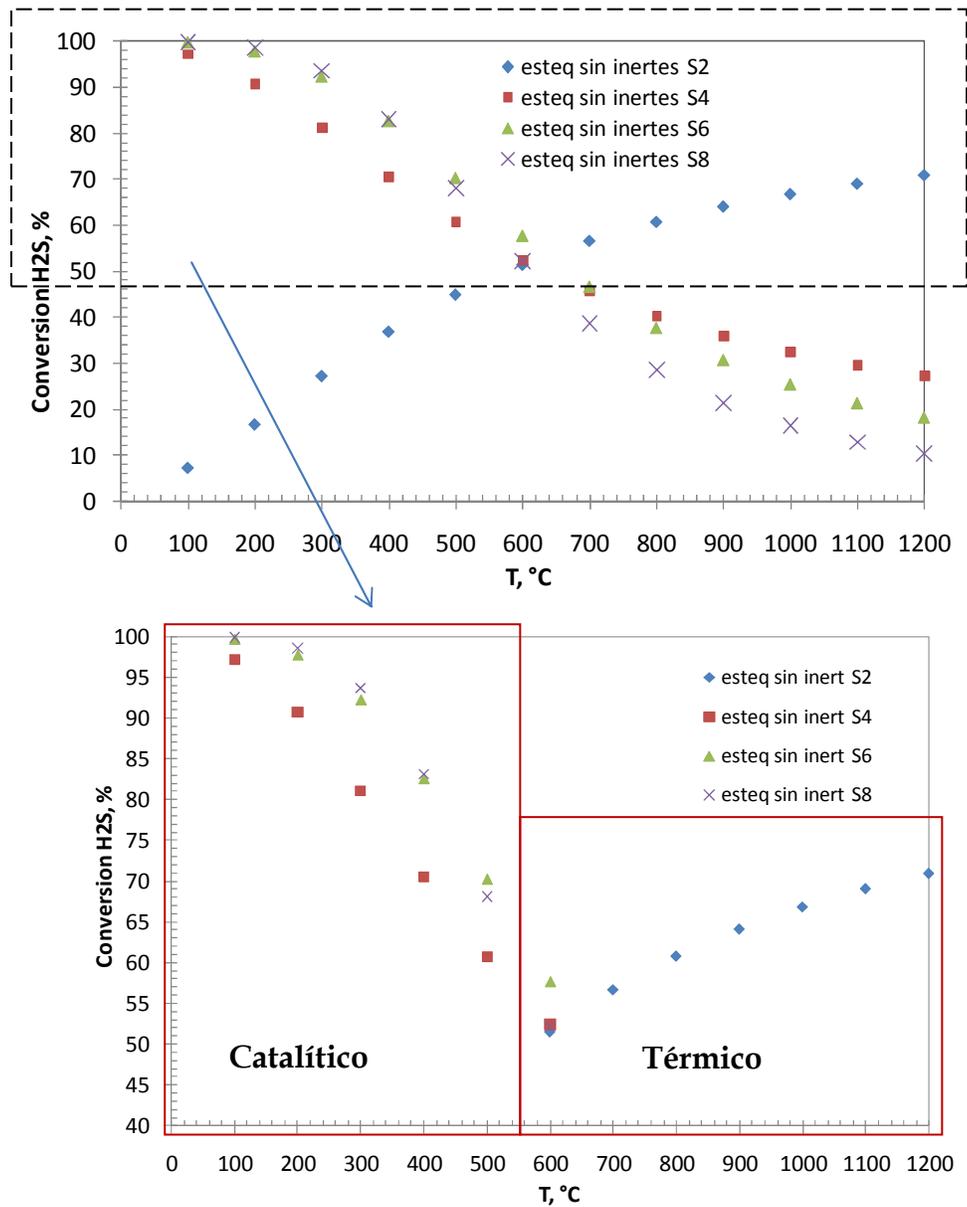


Figura 2-5 Efecto de la temperatura y el contenido de inertes sobre la conversión del H₂S en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \frac{3}{x}\text{S}_x + 2\text{H}_2\text{O}$ en la etapa térmica del proceso Claus. Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica en ausencia de inertes a 1bar. Referencia interna IMP, 2011

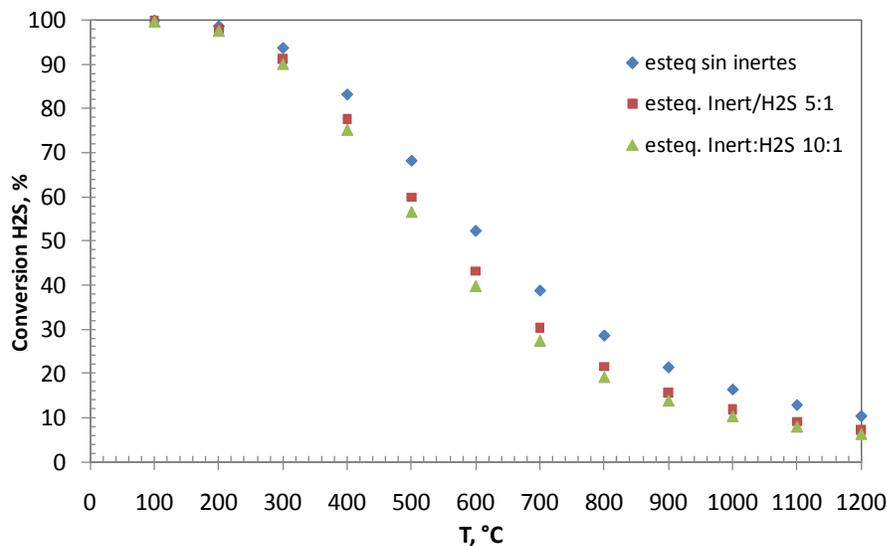


Figura 2-6 Efecto del contenido de inertes sobre la conversión del H₂S en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \frac{3}{8}\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica considerando dos niveles de inertes 5 a 1 y 10 a 1 de inertes a H₂S a 1bar. Referencia interna IMP, 2011

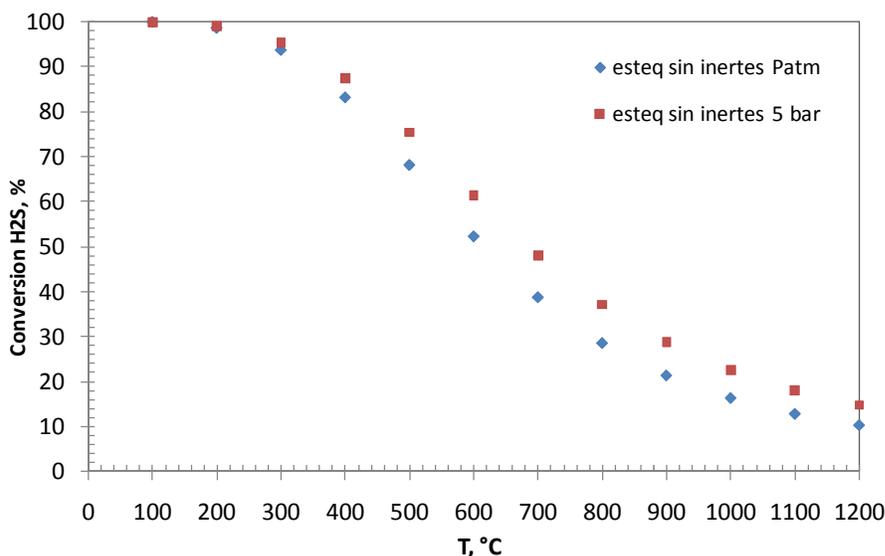


Figura 2-7 Efecto del contenido de inertes sobre la conversión del H₂S en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \frac{3}{8}\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica considerando dos niveles de inertes 5 a 1 y 10 a 1 de inertes a H₂S a 1bar. Referencia interna IMP, 2011

El efecto de los inertes y de la presión total sobre la conversión de H₂S al equilibrio también fue simulado sólo para la formación de S₈, la especie dominante en la reacción Claus de la etapa catalítica. En la Figura 2-6 se muestran los perfiles de conversión de H₂S como función de la temperatura para dos casos con diferente

contenido de inertes y en ausencia de éstos considerando una relación H₂S/SO₂ estequiométrica. Se observa que la presencia de inertes tiene un efecto negativo en la conversión del H₂S siendo esto más pronunciado conforme la temperatura incrementa. La Figura 2-7 ilustra, a su vez, que el aumento en la presión total tiene un efecto positivo en el nivel de conversión de H₂S lo cual también es más evidente conforme la temperatura se incrementa.

2.3.2 Efecto del agua en la alimentación

La corriente de gases que sale de la etapa térmica e ingresa al reactor 1, de acuerdo con la información discutida en el Capítulo 1, contiene una cantidad importante de agua la cual se forma debido a la reacción entre el H₂S y el SO₂ en el horno. De hecho, esta información revela que la relación molar agua a H₂S puede alcanzar un valor de 5, lo cual hace importante valorar el posible efecto de ésta en el equilibrio termodinámico. Se realizaron dos series de simulaciones para detectar el efecto del agua en el equilibrio, una en ausencia de inertes y otra en la presencia de ellos. De manera más particular, en la primera simulación se consideró una alimentación estequiométrica de H₂S y SO₂ con una cantidad de agua que quintuplicaba la entrada de H₂S y en ausencia de inertes. En la segunda simulación tomaron en cuenta las mismas consideraciones que en la primera con la salvedad de la incorporación de inertes en proporción 8 a 1 respecto a la alimentación de H₂S. Los resultados están plasmados en la Figura 2-8.

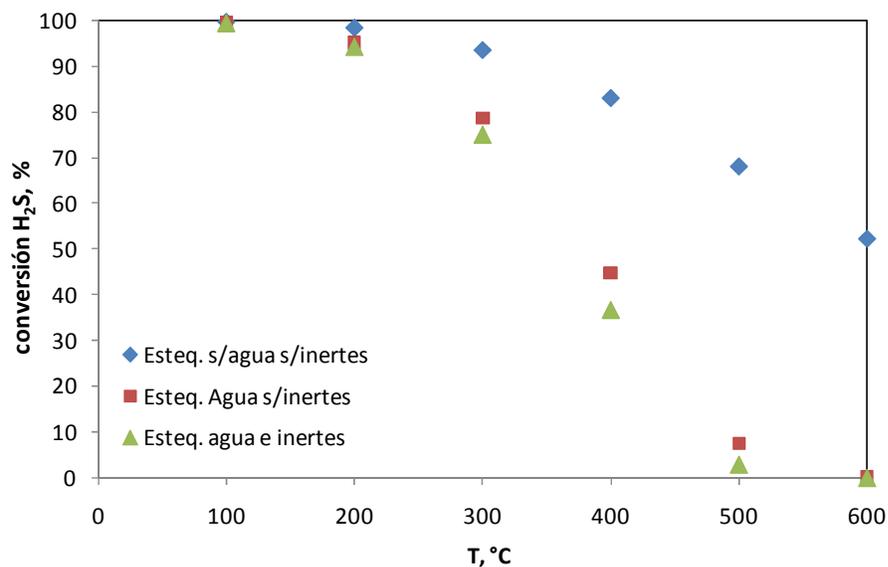
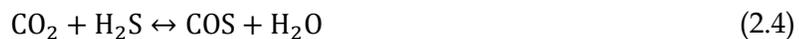


Figura 2-8 Efecto de la incorporación de agua y agua/inertes en la alimentación sobre la conversión del H₂S en la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \frac{3}{8}\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica considerando una proporción 5 a 1 agua/H₂S y 8 a 1 de inertes a H₂S. Cálculos efectuados a 1bar. Referencia interna IMP, 2011

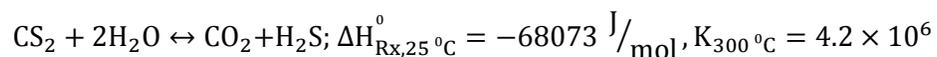
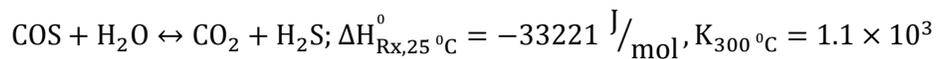
Claramente, la incorporación de agua en los reactivos tiene un efecto negativo sobre la conversión al equilibrio del H₂S, siendo esto lo más importante conforme la temperatura se incrementa. A 300 °C, por ejemplo, la incorporación de agua en una proporción 5 a 1 relativa al H₂S alimentado, se manifiesta en un decremento en la conversión de equilibrio del H₂S de 93 al 78%. La inclusión de inertes a su vez, tiene un efecto negativo mucho más moderado en la conversión al equilibrio del H₂S.

2.3.3 Reacciones de hidrólisis en sección catalítica

En la literatura se manejan más de 20 posibles reacciones colaterales durante el proceso Claus, algunas de ellas enunciadas en el Capítulo 1. Dentro de éstas, especial atención es prestada a las que involucran CS₂ y COS, especies azufradas producidas en la etapa térmica del proceso y cuya formación incide de manera negativa sobre los niveles de recuperación de azufre en la unidad [6]. En situaciones desfavorables la concentración de ambos componentes puede llegar hasta el 1.5% mol del efluente de la etapa térmica (típicamente entre 0.2 y 0.5% mol) contribuyendo hasta en un 50% mol del azufre contenido en el “gas de cola”. Para el caso particular de la información contenida en la Tabla 1-2, cerca del 20% peso de azufre del gas de cola está contenido en el COS y CS₂. La formación del COS y CS₂ se asociaría con la presencia de CO₂ en el gas ácido a través de las reacciones:



La eliminación del COS y CS₂ se lleva a cabo mediante hidrólisis en la sección catalítica del proceso Claus, en particular, en el Reactor 1. Debido a la importancia de estas reacciones de hidrólisis en el proceso Claus, se llevaron a cabo cálculos al equilibrio. Las reacciones son exotérmicas y, en consecuencia, los valores de conversión al equilibrio del COS y CS₂ se incrementan a menores temperaturas.



La Figura 2-9 muestra los valores de conversión de COS y CS₂ al equilibrio para estas reacciones considerando una alimentación estequiométrica. Se observa que, para una temperatura determinada, la conversión del CS₂ está menos limitada al equilibrio comparado con la del COS, diferencia que se acentúa conforme la temperatura se incrementa. De esta Figura también se observa que por debajo de los 400 °C la conversión al equilibrio tanto del COS como del CS₂ es superior al

95%. Lo anterior permite justificar que, por razones cinéticas con la finalidad de incrementar la velocidad de la reacción de hidrólisis, el Reactor 1 es operado a temperaturas mayores comparado con los reactores 2 y 3. Observar también que, debido a que la suma algebraica de los coeficientes estequiométricos es igual a cero, dicha conversión es independiente del contenido de inertes y la presión total.

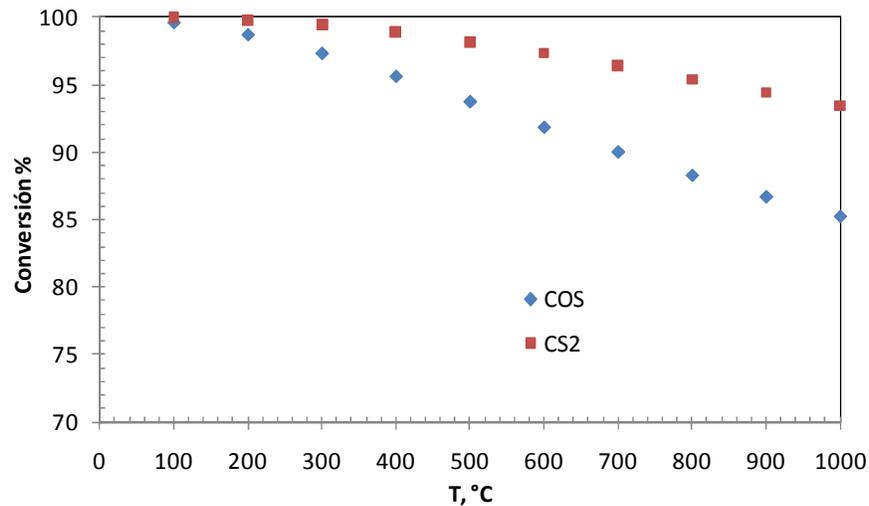


Figura 2-9 Evolución de la conversión de COS y CS₂ al equilibrio en función a la temperatura para una alimentación estequiométrica en las reacciones $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ y $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$. Referencia interna IMP, 2011

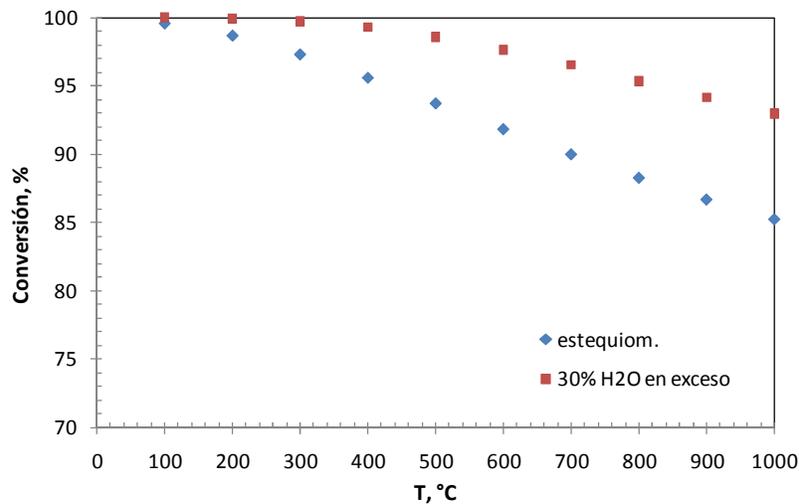


Figura 2-10 Efecto del exceso de agua sobre la conversión del COS al equilibrio en función a la temperatura en la reacción $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. IMP, 2011

Los cálculos al equilibrio mostraron, de manera adicional, que un exceso de agua tiene un efecto positivo en la conversión del COS y CS₂ lo cual es ilustrado en la Figura 2-11, en donde se realizaron los cálculos considerando una alimentación de agua en un 30% mol de exceso con respecto a lo requerido por estequiometría.

A estas condiciones, la conversión del COS excede el 99% evaluada a temperaturas inferiores a los 450 °C y la correspondiente de CS₂ es incluso mayor, indicando que es posible una remoción casi completa de ambos componentes.

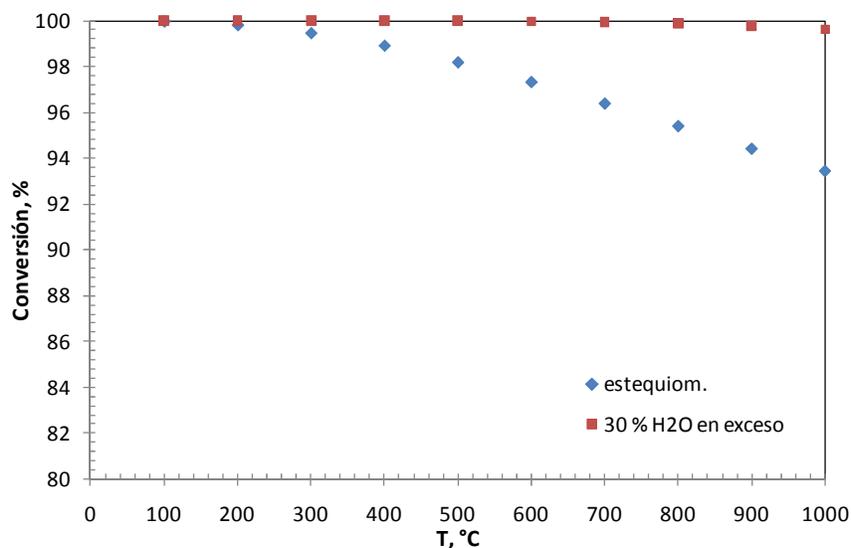
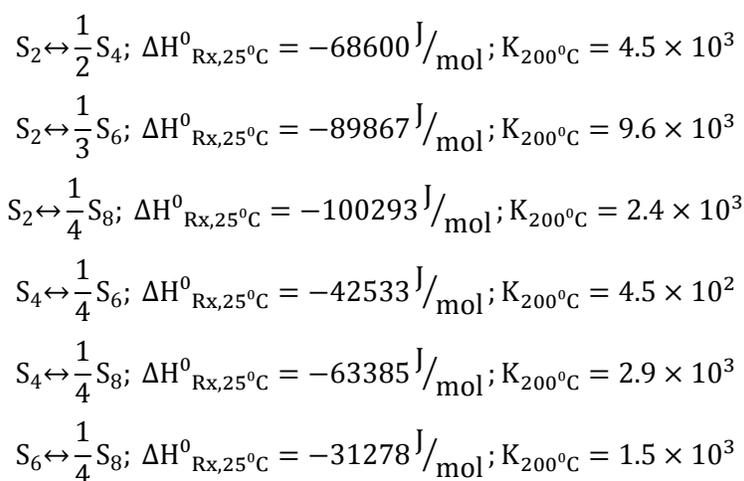


Figura 2-11 Efecto del exceso de agua sobre la conversión del CS₂ al equilibrio en función a la temperatura en la reacción CS₂ + 2H₂O ↔ CO₂ + 2H₂S. Referencia interna IMP, 2011

2.3.4 Reconversión de especies de azufre elemental

En esta sección se presenta un análisis termodinámico de las reacciones que ocurren entre especies de azufre denotadas arriba como S_x. Las posibilidades de reacción son variadas y, normalmente, involucran especies con x=2 hasta 8, siendo S₂, S₆ y S₈ las especies más comunes en la reacción Claus:



Como puede observarse todas las reacciones entre especies de azufre S_x que producen una nueva especie con un valor mayor de x son exotérmicas, es otras

palabras, la temperatura tiene un efecto negativo sobre el valor de la constante de equilibrio. De acuerdo con los valores de las constantes de equilibrio mostradas arriba, un decremento en la temperatura favorece termodinámicamente la presencia de especies S_6 y S_8 , lo que justifica el hecho de que el S_2 formado en el proceso térmico se convierte en especies S_6 y S_8 al entrar a los equipos que condensan los vapores de azufre los cuales operan entre los 160 y 175 °C. Por la misma razón, es entendible que el azufre elemental producido en los diferentes reactores que conforman la etapa catalítica tome también la forma de S_6 y S_8 .

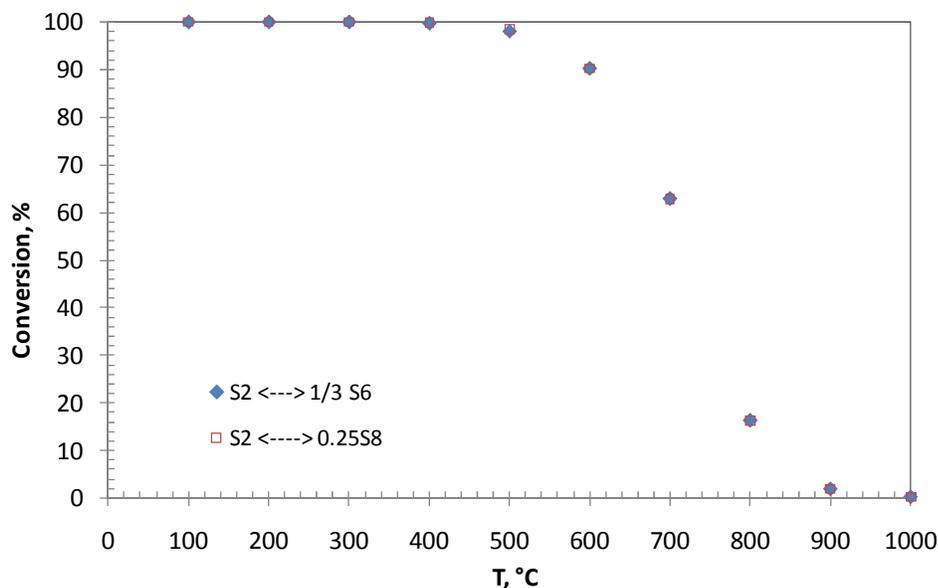


Figura 2-12 Efecto de la temperatura sobre la conversión al equilibrio de especies S_2 . Simulaciones efectuadas con alimentación estequiométrica sin la presencia de inertes a 1bar. Referencia interna IMP, 2011

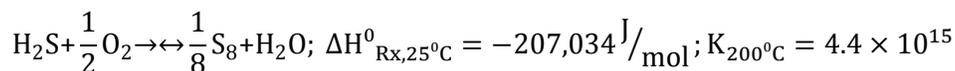
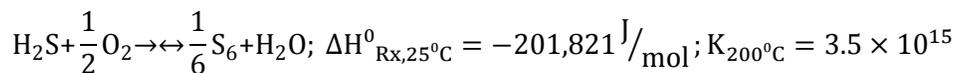
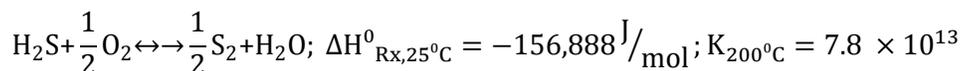
Para profundizar en el estudio del equilibrio entre especies de azufre, se realizaron cálculos al equilibrio sobre reacciones simultáneas involucrando S_2 , S_6 y S_8 a diferentes temperaturas desde valores típicos de la operación de la sección térmica hasta los correspondientes de la catalítica. La Figura 2-12 muestra los valores de conversión al equilibrio de especies S_2 hacia S_6 y S_8 en el rango de temperatura 100 - 1000 °C. Claramente se observa que para temperaturas entre 100 y 400 °C la formación de especies S_6 y S_8 se favorece termodinámicamente notándose, en contraste, un claro predominio de especies S_2 cuando la temperatura excede los 850 °C. Estos resultados explican la presencia de especies de azufre con la estructura S_2 en la etapa térmica y el dominio de especies S_6 - S_8 en la etapa catalítica.

2.4 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS PARA LAS REACCIONES EN LA SECCIÓN CATALÍTICA (REACTOR 3) SUPERCLAUS

En el Reactor 3 tiene lugar la oxidación directa del H₂S en presencia del oxígeno contenido en el aire para producir azufre elemental más agua a través de la estequiometría siguiente:



Al igual en las reacciones Claus descritas arriba, los valores de x para las condiciones de temperatura de la etapa SuperClaus se han reportado entre 6 y 8, aunque para fines de comparación el caso x=2 ha sido calculado también. Para estas tres estequiometrías se tiene procesos exotérmicos con los valores de calores de reacción estándar y constantes de equilibrio siguientes:



En términos de las especies S_x, puede observarse que a medida que x aumenta, el valor del calor de reacción se incrementa al igual que los valores de las constantes de equilibrio correspondientes. Estos últimos exhiben valores apreciablemente altos y típicos de reacciones de oxidación por lo que la conversión del H₂S en ambos casos no está limitada por la termodinámica.

2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Octave Levenspiel. Ingeniería de las reacciones químicas 2 (1993).
- [2] Copyright John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. Sulfur and hydrogen sulfide recovery. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 27 (2000)
- [3] Robert H. Perrit. Manual del Ingeniero Químico - Perry Tomo I - 6ta Edición 2577 (1994)
- [4] Smith Van Ness. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química 4 ed 512 (1989)
- [5] B. Gene Goar and Steven Fenderson. The Laurance Reid Gas Conditioning Conference Norman. Fundamentals of Sulfur Recovery by the Claus Process. Oklahoma March 3, (1996)
- [6] Process Analytics in Claus Plants, Oil and gas industry. December (2010)



CAPITULO 3. DISEÑO DE UNA UNIDAD DE MICRO-REACCION PARA EL PROCESO SUPERCLAUS

En el presente Capítulo se ofrecen detalles sobre el diseño de una unidad de micro-reacción en la cual se llevarán a cabo experimentos para determinar las propiedades catalíticas de materiales en algunas de las reacciones clave involucradas en el proceso SuperClaus. Relativo a esto último y tomando en cuenta lo asentado en las perspectivas de la tesis en el Capítulo 1 sección 1.7, se estudiará, en una primera etapa, el desempeño del catalizador del Reactor 1 - fresco, gastado y restaurado - en las reacciones Claus e hidrólisis de sulfuros. En una segunda etapa, la unidad de micro-reacción se utilizará para realizar un primer “seguimiento” de prototipos catalíticos alternativos sintetizados “en casa” para catalizar la reacción SuperClaus.

Una primera parte de este Capítulo se enfoca en la presentación de aspectos específicos de la unidad de micro-reacción empleada para evaluar catalíticamente a los sólidos referidos en el párrafo anterior. La unidad de reacción se describe por secciones para facilitar el entendimiento de la misma refiriendo aspectos generales sobre la operación de la unidad la cual puede ser consultada a detalle en el Apéndice 1 “Manual de operación de la unidad de micro-reacción SuperClaus”. En virtud de que la unidad de reacción citada es nueva, también se comparte información sobre la calibración de equipos claves en la operación como son los termopares, los controladores de flujo másico (MFC) y el cromatógrafo de gases (GC). La segunda sección de este Capítulo se enfoca, de manera inicial, en la descripción de la metodología seguida para llevar a cabo balances de materiales a nivel global y a nivel atómico que se requiere durante los experimentos mencionados arriba. A partir de esta información se definen una serie de calificadores de desempeño catalítico, prestando particular atención a la Conversión, Rendimiento y Selectividad.

3.1 REACTORES A ESCALA LABORATORIO.

La ingeniería catalítica es una disciplina que trata de enlazar los aspectos fundamentales de la catálisis con aquellos relacionados con la aplicación industrial del catalizador. El estudio de la actividad intrínseca de un material para catalizar una o más reacciones químicas, es decir, aquella que depende únicamente de los eventos químicos que tienen lugar a nivel de superficie catalítica, es de hecho la base de la ingeniería catalítica. Un trabajo posterior implica la combinación de reacción química con transporte, con la finalidad de posicionarse en un escenario mucho más cercano a la realidad a nivel del particular y reactor[1].

El estudio de las propiedades catalíticas intrínsecas de materiales es llevado a cabo en reactores a escala laboratorio (o comúnmente denotados como micro-reactores) los cuales acoplados a un conjunto de dispositivos nos permitirán medir presiones, flujos, temperaturas, etc., llevar a cabo colección y análisis de productos, etc., culminan en una lo que se conoce como una unidad de micro-reacción. Es claro que el reactor es la parte medular del sistema de micro-reacción para estudios de “monitoreo” a nivel de actividad intrínseca de prototipos catalíticos y que, para procesos existentes, el reactor experimental no necesariamente tiene que ser una réplica a pequeña escala del reactor experimental. Como puede verse en la Figura 3-1 los reactores a escala laboratorio pueden tener diferentes configuraciones siendo los más empleados el (i) reactor de lecho fijo con flujo pistón (PFR), (ii) el reactor continuo agitado (CSTR) y (iii) el reactor por lotes o “batch”. La masa de catalizador típicamente utilizada en estos dispositivos es 0.1 - 10 g.

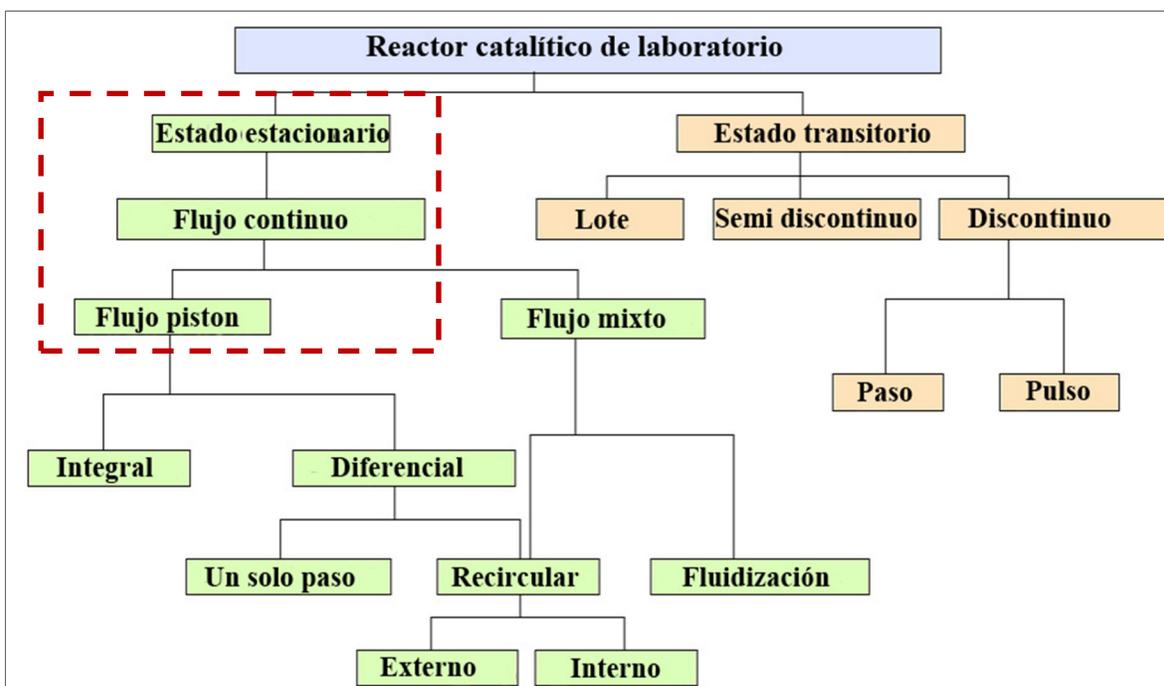


Figura 3-1 Diagrama de bloques indicando las diferentes configuraciones y modos de operación de reactores mentales para reacciones catalíticas[2].

La sección de reacción condiciona el diseño de los componentes adicionales de un sistema de reacción en términos de colección, separación y/o análisis de productos. Tratándose de apegar a una metodología rigurosa para el diseño del sistema de micro-reacción, es necesario mencionar que en la literatura es difícil encontrar un procesamiento estándar para tal fin, sobre todo cuando dichas unidades tienen como último fin la investigación de materiales catalíticos. Un documento de cierta utilidad al respecto es el contenido en la ref. [3] en el cual S. Hasabe ofrece algunos lineamientos generales sobre el diseño y operación de MCPs (Micro Chemical Plants) y que serán utilizados con referencia en lo que se presenta en secciones subsecuentes de este reporte.

3.2 CONCEPTUALIZACIÓN Y BASES DE DISEÑO DE LA U-SCLAUS.

La unidad de micro-reacción SuperClaus, denotada en lo siguiente como U-SCLAUS, se concibe como un sistema flexible en donde se puedan llevar a cabo pruebas de desempeño sobre sistemas catalíticos empleados (i) en el Reactor 1 y (ii) en el Reactor 3 de la sección catalítica del proceso industrial SuperClaus, correspondiendo al descrito con cierto detalle en el Capítulo 1. De manera particular, la operación en modo Reactor 1 se dirige a evaluar la actividad catalítica de materiales restaurados, mientras que la operación en modo de Reactor 3 se encamina a realizar una “selección” de materiales alternativos para la reacción SuperClaus (oxidación directa del H₂S). Relativo a lo anterior hay que estar consciente de las diferencias en concentración de los diversos componentes involucrados, viz., H₂S, SO₂, COS, CS₂, etc., factor que deberá incidir en la flexibilidad del sistema.

3.2.1 Gases a proceso

3.2.1.1 A Reactor 1.

En este reactor se van a estudiar las reacciones Claus y la hidrólisis de sulfuros, ambas ya discutidas en los Capítulos 1 y 2. La composición de una corriente tipo hacia el Reactor 1, fue descrita en el Capítulo 1 sección 1.5, de lo cual, en conjunto con lo referido en la literatura, puede recapitularse lo siguiente:

- Contiene azufrados como el H₂S, SO₂, COS y CS₂
- Contiene no azufrados como el CO₂, nitrógeno y vapor de agua.
- Se mantiene una relación H₂S/SO₂ cercano a dos (valor estequiométrico)
- La concentración de H₂S cercana al 5.0% mol
- La concentración de CS₂+COS cercana al 1.5% mol con CS₂/COS ≈ 0.5
- El contenido de vapor de agua es alrededor del 20% mol
- El contenido de inertes es superior al 60% mol

Tabla 3-1 Propiedades físicas de los diferentes compuestos utilizados como reactivos en operación de la unidad SuperClaus [4].

Nombre	Fórmula	Masa molecular	Punto de ebullición normal, °C
Ácido Sulfhídrico	H ₂ S	34	-60.35
Dióxido de Azufre	SO ₂	64	-10.15
Sulfuro de Carbono	COS	60	-50.25
Disulfuro de Carbono	CS ₂	76	46.25
Oxígeno	O ₂	32	-182.95
Agua	H ₂ O	18	100

La Tabla 3-1 contiene algunas propiedades físicas de los compuestos referidos arriba incluyendo el oxígeno que es utilizado en la oxidación del H₂S en el Reactor 3. Con excepción del CS₂ y el agua, todos los componentes están en la fase gas a condiciones normales de presión. En el caso del CS₂, se pretende incorporarlo mezclado con el COS. Considerando que la reacción se llevará a cabo en fase gaseosa, el agua requiere ser alimentada en la forma de vapor. Como será detallado más adelante, el agua será incorporada al reactor por arrastre con nitrógeno. En el modo de operación de Reactor 1 es de suma importancia respetar una relación molar H₂S a SO₂ tan cercana como sea posible a 2.0, correspondiendo a lo requerido por la estequiometría, con el objetivo de lograr una “conversión óptima” del H₂S.

3.2.1.2 A Reactor 3

En este reactor se estudiará la oxidación directa del H₂S en presencia de oxígeno, reacción que también ya fue referida en los Capítulos 1 y 2. La composición de una corriente típica al Reactor 3, fue desplegada en el Capítulo 1 sección 1.5, de lo cual, se tiene lo siguiente:

- La alimentación, en términos de azufrados, contiene esencialmente H₂S, estando presente el SO₂, COS y/o CS₂ en concentraciones muy bajas en ocasiones al nivel de trazas.
- La alimentación contiene no azufrados como oxígeno, CO₂, nitrógeno y vapor de agua.
- El oxígeno se alimenta en exceso con respecto a lo requerido por estequiometría, por lo que la relación O₂/H₂S es superior a 0.5
- La concentración de H₂S cercana a 1% mol, apreciablemente inferior a la observada en el modo Reactor 1.
- El contenido de CO₂ es similar al modo Reactor 1
- El contenido de vapor de agua de hasta un 25% mol, un poco mayor que en el modo de Reactor 1

- El contenido de inertes que puede superar el 70% mol. un poco mayor que en el modo de Reactor 1.

Por lo referido anteriormente, en el modo de Reactor 3, el uso de sulfuros (COS+CS₂) se omite, el uso del SO₂ se puede manejar como opcional mientras que es necesaria la adición de oxígeno como oxidante. Debido a que la concentración de oxígeno en la alimentación es relativamente baja, es conveniente utilizar aire. De manera adicional, la concentración de H₂S hacia Reactor 3 es cerca de 5 veces inferior a la del Reactor 1 por lo cual en el primero se tendrá que utilizar una mezcla prefabricada H₂S/inerte. La cantidad de vapor de agua e inertes es ligeramente superior en el caso del Reactor 3.

Basado en el análisis de corrientes a los Reactores 1 y 3, es preciso definir la composición de diseño para ambos modos a partir de lo cual tienen que definirse flujos por componente sobre la base de la severidad de reacción (usualmente dada en términos del W/F, WHSV o GHSV con que operan los reactores a nivel comercial. Dichas composiciones se ofrecen en la Tabla 3-2. Esta información sugiere, preliminarmente que el uso de corrientes puras de H₂S y SO₂ parece ser una opción sólo para la operación del sistema de micro-reacción en el modo del Reactor 1 pues en el modo de Reactor 3 se requerirían flujos demasiado pequeños requiriéndose del uso de mezclas prefabricadas. Respecto al COS y CS₂, también en concentraciones relativamente bajas, se sugiere el uso de ambos componentes incorporados en una mezcla con inerte.

Tabla 3-2 Composición base para el diseño de la U-SCLAUS para alimentación en modo de operación de Reactor 1 y Reactor 3. Referencia interna IMP, 2010

Compuesto	% mol	
	Modo Reactor 1	Modo Reactor 3
H ₂ O	22.0	25.0
N ₂	51.0	43.0
SO ₂	2.3	0.05
CO ₂	18.5	30.0
H ₂ S	4.6	1.0
O ₂	0.0	1.0
COS+CS ₂	1.60	0.0

3.2.2 Reactor experimental

El reactor comercial corresponde a un lecho fijo que se caracteriza por que la relación altura del lecho con respecto a diámetro del reactor exhibe valores por debajo de los valores usuales. Esto permite que el azufre producido durante la reacción se distribuya radialmente en el lecho.

En el sistema de micro-reacción propuesto, la configuración de reactor más conveniente es la del lecho fijo el cual, para reacciones a este nivel, se recomienda tener un diámetro entre $\frac{1}{2}$ - $1\frac{1}{2}$ cm en el cual se pueda tener una masa de catalizador entre 0.1 y 10 g [2]. Lo anterior, permite acotar ampliamente las dimensiones de la U-SCLAUS, las cuales serán definidas más adelante en función a la cantidad específica de catalizador a utilizar en los modos Reactor 1 y 3. El material de construcción del reactor debe ser inerte a la reacción estudiada, resistente térmicamente en función a la temperatura de reacción manejada. En estos casos particulares, se recomienda ampliamente el uso de cuarzo.

Adicionalmente, es importante tomar en cuenta las proporciones que involucran D_t (diámetro interno del reactor), L_b (altura del lecho catalítico) y d_p (diámetro promedio de partícula) de acuerdo con la literatura. Estas últimas relaciones por heurística se posicionan en los siguientes valores para operar en condiciones hidrodinámicas apropiadas:

$$D_t/d_p > 10 \qquad L_b/d_p > 50 \qquad L_b/D_t > 1$$

La operación intrínseca de este tipo de reactores, implica tener, a escala reactor y partícula (según aplique), lo siguiente:

- Isotermicidad a nivel reactor
- Flujo pistón a nivel reactor
- Ausencia de gradientes de concentración externo e interno a nivel de partícula
- Ausencia de gradientes de temperatura externo e interno a nivel de partícula

Para asegurar la operación intrínseca del reactor experimental es necesario tomar una serie de precauciones las cuales pueden resumirse en los siguientes rubros. El Apéndice A contiene detalles sobre los criterios para evaluar la operación intrínseca de los experimentos en un micro-reactor de lecho fijo:

- Ajustar diámetro promedio de particular en niveles adecuados (indirectamente esto afecta las relaciones D_t/d_p , L_b/d_p y D_t/d_p).
- Evitar el uso de cantidades excesivas de catalizador con longitudes del lecho elevadas para promover la isotermicidad del lecho. Esto puede ser promovido con el uso de diluyentes que pudieran tener alta conductividad térmica.
- Flujos de reactivos suficientemente altos para minimizar gradientes externos
- Tamaño de partícula relativamente pequeño (tanto como la caída de presión en el lecho lo permita) para minimizar gradientes internos

Notar que las relaciones L_b/d_p y L_b/D_t son estrictamente dependientes de la masa (volumen) de catalizador utilizado en cada caso. El volumen del reactor que ocupa el catalizador puede ser determinado una vez definido el diámetro de partícula y evaluada la densidad aparente del material. Así, las dimensiones finales del reactor estarán en función de las restricciones discutidas arriba combinados con las condiciones de operación relativas a la relación flujos-masa de catalizador. Estas últimas serán referidas en la sección siguiente.

3.2.3 Bases para el diseño de la U-SCLAUS

Para determinar las dimensiones finales del reactor y para conocer los flujos de alimentación de cada componente hacia el reactor, es necesario contar con una base de cálculo. Para un proceso existente, esta última se puede relacionar con la severidad de reacción la cual se mide en términos de la cantidad de catalizador relativa al flujo total (molar, másico o volumétrico) o bien relativa al flujo (molar, másico o volumétrico) de un componente específico [3]. De este modo, dentro del intervalo de masa de catalizador típica de un micro-reactor (0.1 a 10 g) es posible calcular un espectro de flujos por componente pudiendo seleccionar, de entre ellos, posibles escenarios operativos.

Tabla 3-3 Condiciones de operación representativas de sección catalítica de una unidad SuperClaus comercial con valores de conversión de H₂S. Referencia interna IMP, 2011

Variable	Reactor 1 (Claus-hidrolisis)	Reactor 3 (SuperClaus)
Temperatura ⁽¹⁾ , °C	230	210
W_{cat} , kg	28,000	27,000
GHSV, h ⁻¹	1571	1655
$W_{cat}/F^{\circ}_{H_2S}$, g _{cat} h/mol	307	1707
Densidad bulto catalizador, g/cc	1.0	0.75
Conversión H ₂ S, %	59.0	97.0

⁽¹⁾ valores medidos a la entrada de los diferentes reactores

La Tabla 3-3 contiene una versión simplificada de la Tabla 1-3 del Capítulo 1, la cual muestra valores de GHSV y $W_{cat}/F^{\circ}_{H_2S}$, este último como puede inferirse referido a la alimentación de H₂S, para operaciones típicas del Reactor 1 y Reactor 3. Notar que el primero opera a aprox. 300 kg_{cat} h/kmol alcanzando una conversión de H₂S cercana a 60%, mientras que el segundo opera alrededor de 1700 kg_{cat} h/kmol con una conversión del 97% de H₂S. Explorando diferentes posibilidades de dimensiones de reactor y masa de catalizador para ajustarse a los valores de $W_{cat}/F^{\circ}_{H_2S}$ referidos, se hicieron una serie de ensayos desde 0.1 - 3.0 g de catalizador con densidad aparente de 0.8 g/cm³ asumiendo disponer de

partículas de 250 micrones en promedio para valores de D_t entre 0.5 y 1.5 cm. Algunos de estos resultados representativos de estos ensayos, considerando como composiciones de alimentación las presentadas en la Tabla 3-2, son reportados en la Tabla 3-4 para el Reactor 1 y en la Tabla 3-5 para el Reactor 3.

Tabla 3-4 Escenarios de operación del micro-reactor de 1 cm de diámetro interno operado en modo de Reactor 1 en términos de espacio velocidad para diferente masa de catalizador con datos de composición de Tabla de Densidad de bulto asumida para el catalizador de 0.8 g/cm^3 , con partículas de 250 micrones en promedio. Referencia interna IMP, 2011

Flujo total, ml/min	20	40	60	100	200	400	1000
Flujoagua, mol/h	0.013	0.026	0.04	0.07	0.13	0.26	0.66
0.3 g catalizador, $L_b/d_p=19$, $L_b/D_t=0.5$							
GHSV, h^{-1}	4051	8101	12152	20253	40506	81013	202532
$W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$, $\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}/\text{mol}$	106	53	35	21	11	5	2
t_{contacto} , S	0.9	0.4	0.3	0.2	0.1	0.04	0.02
0.5 g catalizador, $L_b/d_p=32$, $L_b/D_t=0.8$							
GHSV, h^{-1}	2430	4861	7291	12152	24304	60759	121519
$W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$, $\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}/\text{mol}$	176	88	59	35	18	7	4
t_{contacto} , S	1.5	0.7	0.5	0.3	0.1	0.1	0
1.0 g catalizador, $L_b/d_p=63$, $L_b/D_t=1.6$							
GHSV, h^{-1}	1215	2430	3646	6076	12152	24304	60759
$W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$, $\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}/\text{mol}$	352	176	117	70	35	18	7
t_{contacto} , S	2.9	1.5	1	0.6	0.3	0.15	0.06
3.0 g catalizador, $L_b/d_p=191$, $L_b/D_t=4.8$							
GHSV, h^{-1}	405	810	1215	2025	4051	8101	20253
$W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$, $\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}/\text{mol}$	1055	528	352	211	106	53	21
t_{contacto} , S	8.9	4.4	3	1.8	0.9	0.4	0.2

En la Tabla 3-4 los escenarios que se ajustan en $W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$ y GHSV a los valores manejados en la industria con valores de L_b/d_p y L_b/D_t apropiados, están sombreados y, específicamente, corresponden al uso de 0.5g de catalizador o más, requiriendo un flujo total de gases entre 40-100 ml/min (excluyendo el agua) lo cual es razonable para una unidad de esta naturaleza.

Análogamente, la Tabla 3-2, presenta la información correspondiente a la operación del micro-reactor en el modo de Reactor 3 considerando como alimentación la mostrada en la Tabla 3-1. De acuerdo con la Tabla 3-5, los escenarios que se adaptan en $W/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$ y GHSV a los valores manejados en la industria con valores de L_b/d_p y L_b/D_t adecuados están sombreados y,

particularmente corresponden al uso de 0.5 g de catalizado hasta 3 g, requiriendo un flujo total de gases entre 60 y 200 sccm (excluyendo el agua) lo cual es razonable para una unidad de esta naturaleza.

La información presentada en la Tabla 3-4, sugiere que para los valores calculados de $W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$ y GHSV el reactor se ubicaría en diámetros de 1 a 1.5 cm utilizando cantidades de catalizador entre 0.5 y 3 g. El manejo y cuantificación de flujos volumétricos demasiado pequeños es difícil operativamente hablando y, en consecuencia, poco recomendable. Utilizar cantidades relativamente grandes de catalizador podría estar limitado por la capacidad de síntesis del material e incluso podría redundar en alturas de lecho que pudieran exceder la región de calentamiento del horno del reactor.

Tabla 3-5 Escenarios de operación del micro-reactor de 1 cm de diámetro interno operado en modo de Reactor 3 en términos de espacio velocidad para diferente masa de catalizador con datos de composición de Tabla de Densidad de bulto asumida para el catalizador de 0.8 g/cm³, con partículas de 250 micrones en promedio. Referencia interna IMP, 2011

Flujo total, ml/min	20	40	60	100	200	400	1000
Flujoagua, mol/h	0.016	0.033	0.049	0.082	0.16	0.33	0.81
0.3 g catalizador, $L_b/d_p=19$, $L_b/D_t=0.5$							
GHSV, h ⁻¹	4199	8396	12593	20989	41978	83956	209890
$W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$, g _{cat} h/mol	460	230	153	92	46	23	9
t _{contacto} , S	0.9	0.4	0.3	0.2	0.1	0.04	0.02
0.5 g catalizador, $L_b/d_p=32$, $L_b/D_t=0.8$							
GHSV, h ⁻¹	2538	5037	7556	12593	25187	50374	125934
$W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$, g _{cat} h/mol	951	383	255	153	77	38	15
t _{contacto} , S	1.4	0.7	0.5	0.3	0.14	0.07	0.03
1.0 g catalizador, $L_b/d_p=63$, $L_b/D_t=1.6$							
GHSV, h ⁻¹	1260	2519	3778	6297	12593	25187	62967
$W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$, g _{cat} h/mol	1532	766	511	307	153	77	31
t _{contacto} , S	2.9	1.4	0.9	0.6	0.3	0.1	0.06
3.0 g catalizador, $L_b/d_p=191$, $L_b/D_t=4.8$							
GHSV, h ⁻¹	420	840	1259	2099	4198	8396	20989
$W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$, g _{cat} h/mol	4597	2299	1533	920	460	230	92
t _{contacto} , S	8.6	4.3	2.9	1.7	0.9	0.4	0.2

3.3 DESCRIPCIÓN DE LA U-SCLAUS Y COMPONENTES MÁS IMPORTANTES.

Para su descripción, la U-SCLAUS se ha dividido en 5 secciones, (i) alimentación de gases, (ii) alimentación de vapor de agua por arrastre, (iii) reactor, (iv) colección de azufre y (v) análisis de productos por cromatografía de gases, ver diagrama simplificado en la Figura 3-2. La unidad de micro-reacción estará equipada con un sistema de control y adquisición de datos automatizados para ajuste y monitoreo de flujos y temperaturas. La pantalla principal de dicho software puede ser vista en la Figura 3-3. Con base en referencias industriales y tomando en consideración lo comentado en la sección 3.2 de este Capítulo, las características representativas de la U-SCLAUS son las enlistadas a continuación:

- Reactor: tubular de lecho fijo
- Modo de operación del reactor: isotérmico
- Temperatura de reacción: hasta 1,000 °C
- Presión de operación: atmosférica
- Gases de proceso: H₂S, SO₂, COS₂, CS₂, O₂ (aire)
- Gases diluyentes: N₂ y CO₂
- Gases de pre-tratamiento de catalizador: N₂, aire, SO₂ y H₂S
- Flujo volumétrico total (reactivos+diluyente): hasta 250 sccm
- Masa de catalizador en reactor: hasta 3 g
- Otros reactivos: agua por arrastre con N₂
- Tipo de reactor: Tubular con lecho empacado (o fijo)
- Análisis de productos: vía GC en línea

Una lista de componentes básicos (excluyendo partes relativas al sistema de control) instalados en la U-SCLAUS, se enlistan a continuación:

- Cilindro de estándar primario certificado para calibración del GC.
- Reguladores de presión de dos vías para cilindros de gases.
- Reguladores de presión de una vía para ajuste de presión en línea.
- Indicadores de presión (manómetros)
- Controladores de flujo másico (MFC) para gases de proceso.
- Válvulas de bola (ON/OFF) operación manual
- Válvula micrométrica (ajuste fino)
- Válvulas check.
- Válvula de 3 vías operación manual

-
- Válvula de 5 vías operación manual
 - Mezclador tubular para gases hecho en acero inoxidable
 - Filtros de sólidos para líneas de gases
 - Trampa de humedad para mezcla de gases a proceso y gases a GC
 - Cintas de calentamiento para líneas
 - Tubería de acero inoxidable de 1/4", de diámetro nominal
 - Horno para reactor con equipamiento correspondiente
 - Reactores de cuarzo
 - Saturador/condensador de nitrógeno
 - Condensador de azufre
 - Termopares
 - Sensor de H₂S ambiental (alarma a 10 ppm)
 - Agotador de gas ácidos (antes de venteo)

3.3.1 Sección de alimentación de gases

En la unidad de micro-reacción SuperClaus (U-SCLAUS) se lleva a cabo la evaluación de materiales catalíticos para la recuperación de azufre del H₂S siendo posible investigar las reacciones a nivel de Reactor 1 (i.e., Claus e hidrolisis de sulfuros) y SuperClaus. Relativo a lo anterior, está claro que la U-SCLAUS podrá ser operada en "modo de Reactor 1" y "modo de Reactor 3" en los cuales, debido a las diferencias en concentración de los componentes de interés, mezclas prefabricadas de gases tienen que ser empleadas. De manera más particular, dependiendo del modo de operación, la U-SCLAUS fue diseñada para utilizar los siguientes gases referidos como "gases a proceso":

En Modo de Reactor 1

- H₂S
- CO₂
- N₂
- Mezcla 1 SO₂/CO₂
- Mezcla COS+CS₂/CO₂

En Modo de Reactor 3:

- CO₂
- Aire
- N₂
- Mezcla H₂S/CO₂ y
- Mezcla 2 SO₂/CO₂

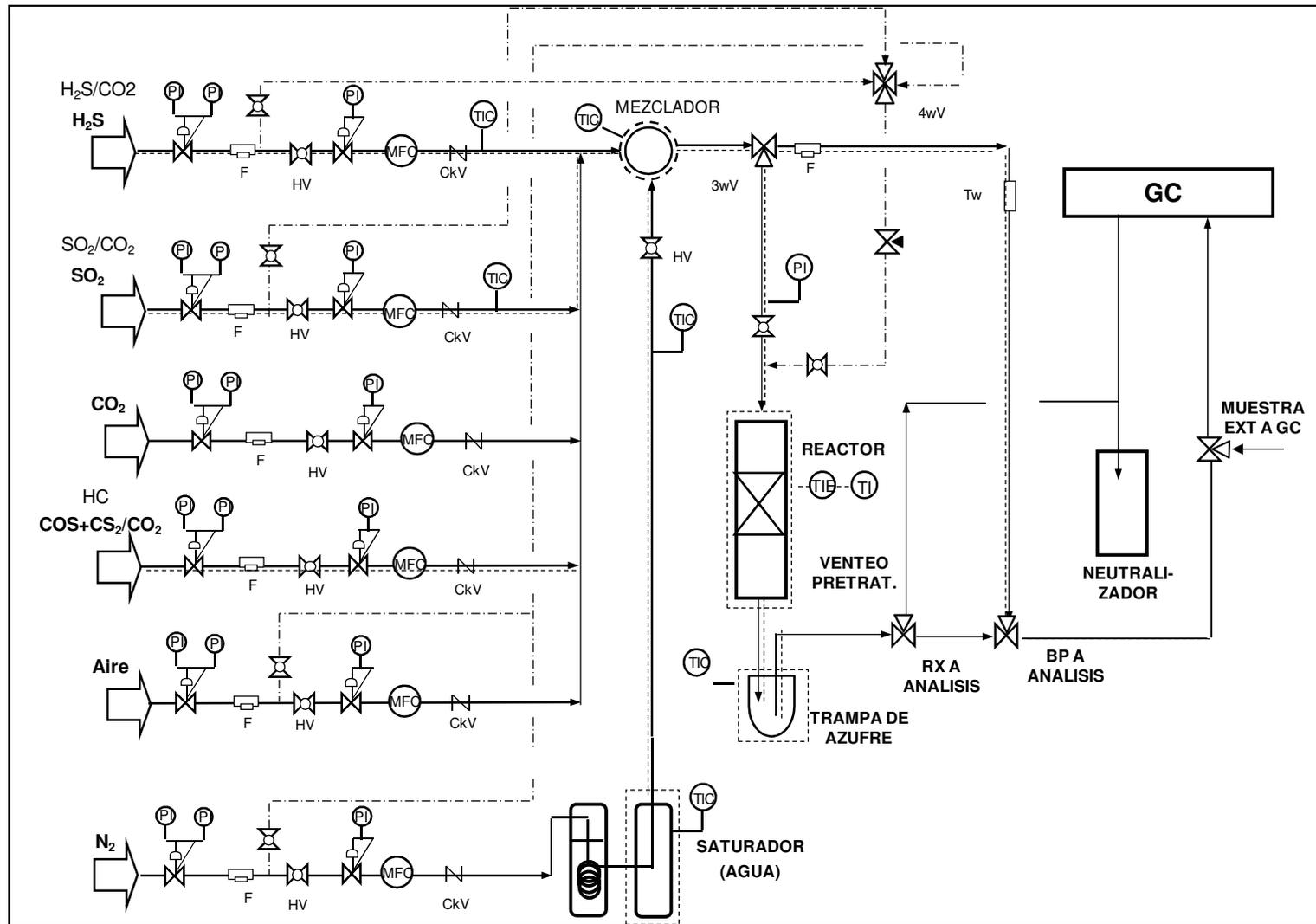


Figura 3-2 Esquema simplificado del sistema de micro-reacción para estudiar las reacciones catalíticas del proceso SuperClaus. Referencia interna IMP, 2011

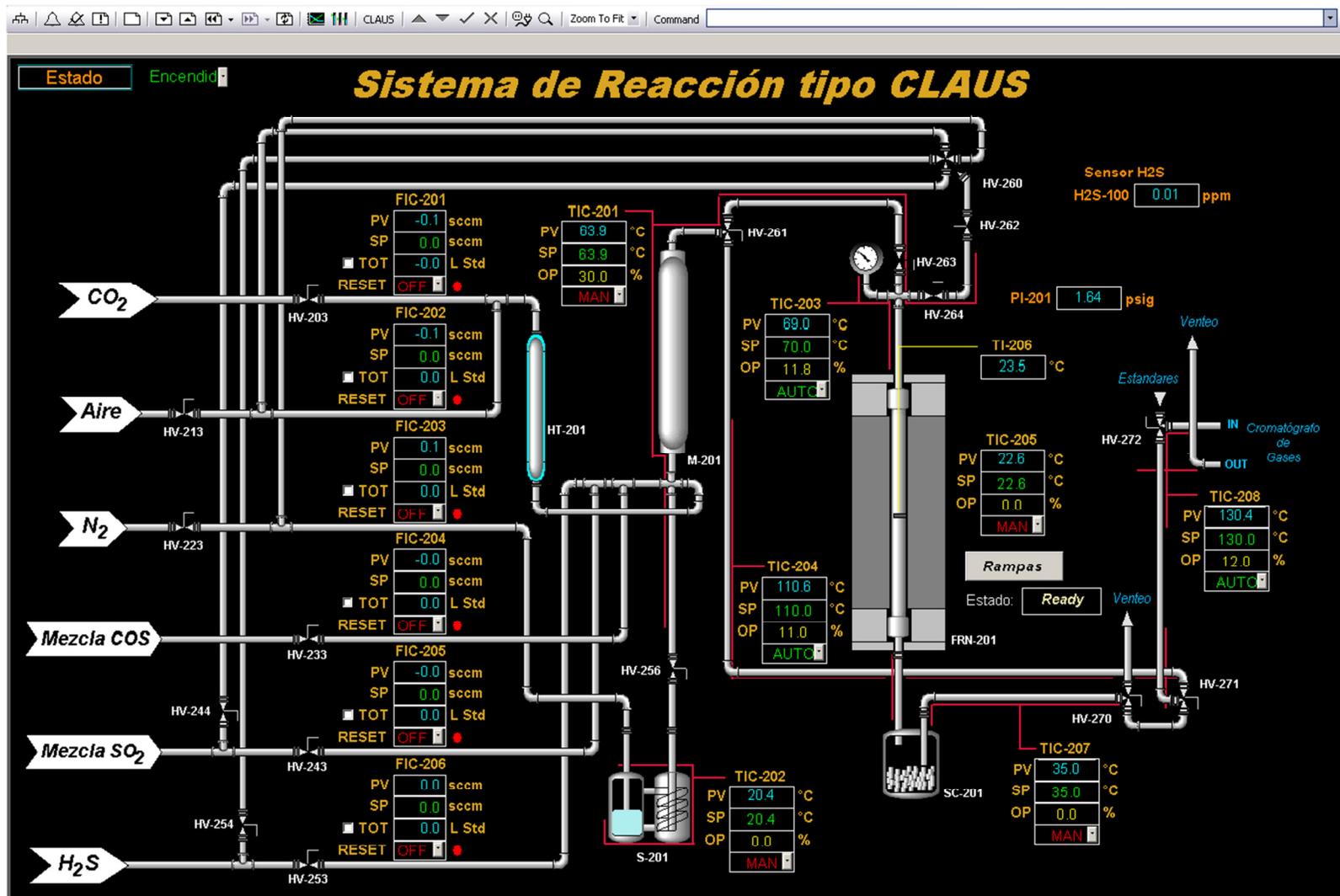


Figura 3-3 Pantalla principal del software de control de la unidad de micro-reacción instalada en el IMP. Referencia interna 2011

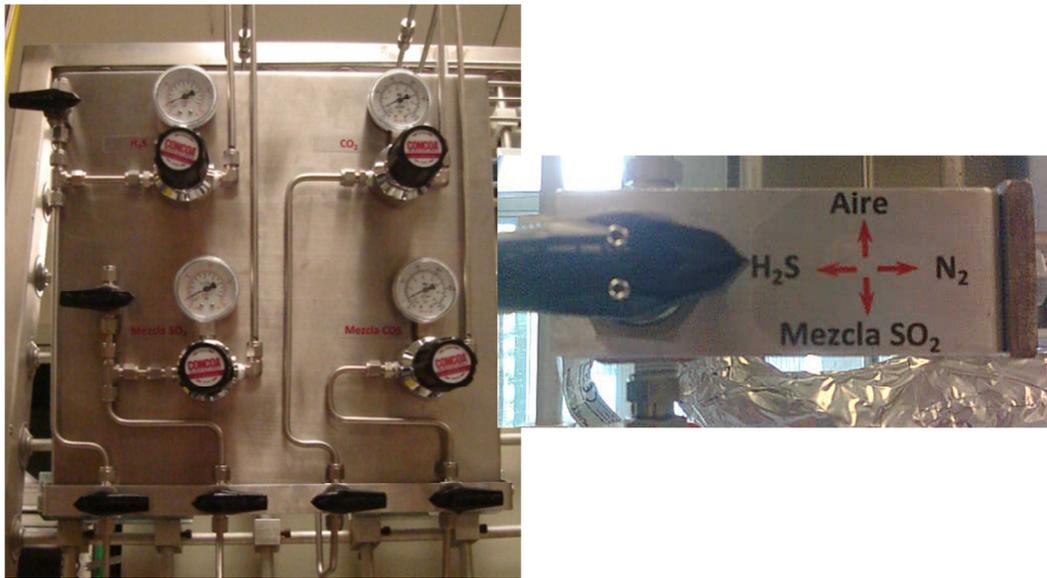


Figura 3-4 Líneas de alimentación para proceso y distribución de gases de pre tratamiento. Planta de micro reacción U-SCLAUS. Referencia interna IMP, 2011

Respecto a los gases puros no azufrados, se usó N₂ UAP (99.999% vol. pureza), aire extra seco (19.5-23.5% mol oxígeno) y CO₂ grado 4.6. El H₂S se utilizó con pureza del 99.7% vol. El aire extra seco y el nitrógeno son compartidos con el cromatógrafo de gases (GC) el cual para su operación requiere adicionalmente de helio e hidrógeno, estos dos últimos también calidad UAP. En referencia a las diversas mezclas, se emplearon las siguientes composiciones:

- COS+CS₂/CO₂ 9 + 1/90 mol/mol
- H₂S/CO₂ 15/85 mol/mol
- Mezcla 1 SO₂/CO₂ 30/70
- Mezcla 2 SO₂/CO₂ 1.5/98.5 mol/mol

Los gases y mezclas anteriores, son referidos como “gases a proceso” debido a que el flujo alimentado es cuantificado de manera rigurosa mediante el uso de controladores de flujo másico térmicos (MFC) Brooks Mod. 5850i, uno para cada gas, Figura 3-4 y Figura 3-5 notando un solo MFC será usado para el H₂S o su mezcla lo que también sucede para las dos mezclas SO₂/CO₂. Estos gases son suministrados mediante cilindros a presión, los cuales tienen instalado un regulador de dos vías utilizado para monitorear la presión interna del cilindro y para ajustar/visualizar la presión de salida a proceso. De manera adicional, cada una de las líneas que suministra uno de los gases a proceso está provista de un filtro, una válvula ON/OFF, un controlador de flujo másico térmico y una válvula

“check”. En función a los escenarios contenidos en la Tabla 3-4 y Tabla 3-5, se ha definido intervalo de flujo para los seis diferentes MFC correspondiendo a lo que se presenta en la Tabla 3-6.

Tabla 3-6 Intervalos de flujo de los MFC para gases puros y mezclas referidos como gases de proceso. [Brooks Instrument, 2008]

Gas/mezcla de gases	Intervalo de flujo, sccm
CO ₂	0 - 20
Aire	0 - 50
N ₂	0 - 100
Mezcla COS+CS ₂ /CO ₂	0 - 10
Mezclas SO ₂ /CO ₂	0 - 10
H ₂ S (y mezcla H ₂ S/CO ₂)	0 - 50

Hay que notar que debido a que su construcción es especial para procesar gases corrosivos, el MFC que mide el flujo de H₂S puro será empleado para la mezcla H₂S/CO₂, mientras que un solo MFC será usado para las dos mezclas SO₂/CO₂. El sistema de control instalado en la U-SCLAUS rige la operación de los controladores de flujo másico (MFC) por medio de un circuito de control que se manipula desde la estación de trabajo.

El diseño de la U-SCLAUS permite, de manera opcional, utilizar cuatro de los seis gases anteriores, i.e., aire extra-seco, nitrógeno, SO₂ y H₂S, para pre-tratar o acondicionar al catalizador in-situ, ver Figura 3-4. Cada una de las líneas que suministra un gas de pre-tratamiento está equipada con una válvula ON/OFF. Estas líneas convergen en una válvula de 5 vías la cual permite seleccionar el gas a utilizar, seguida por una válvula micrométrica que sirve para llevar a cabo una regulación “burda” del flujo de gas hacia el reactor para el pre-tratamiento.

Durante una corrida experimental, los flujos de los reactivos y diluyente(s) son alimentados de manera independiente y antes de dirigirse a la zona de reacción, cuando se opera en modo de reacción, o en su defecto hacia la zona de análisis, cuando se opera en modo de “by-pass”, convergen en un mezclador, también esta precalentado entre 125-130 °C, en el cual se obtiene una mezcla homogénea para dirigirse al reactor. De acuerdo con la Tabla 3-2, las corrientes que alimentan a los Reactores 1 y 3 pueden, opcionalmente, contener vapor de agua la cual será incorporada al sistema de reacción por arrastre con nitrógeno como será explicado más adelante



Figura 3-5 Controladores de Flujo Másico para los gases de proceso. Planta de micro reacción U-SCLAUS, Referencia interna IMP 2011.

3.3.2 Agua por arrastre con nitrógeno

En algunos escenarios más apegados a la operación comercial, la evaluación del desempeño de catalizadores en los modos de Reactor 1 y Reactor 3, será crucial determinar el efecto del agua en la mezcla reaccionante. La Tabla 3-2 muestra la cantidad de agua en la mezcla reaccionante, en ambos modos es importante y puede superar el 20% mol de la composición total. En consecuencia, una prueba de desempeño catalítico encaminada a obtener resultados más realistas requiere de la incorporación de vapor de agua en la reacción. La incorporación de agua en la mezcla reaccionante se llevará a cabo mediante saturación de nitrógeno de modo que para saber ajustar la cantidad de vapor de agua arrastrada por el gas tiene que recurrirse a conceptos de humidificación de gases. En la saturación, la masa de agua por unidad de masa de nitrógeno seco viene dada por la siguiente expresión:

$$Y_s = \frac{P_{\text{agua}}^0}{P_{\text{atm}} - P_{\text{agua}}^0} \frac{M_{\text{agua}}}{M_{\text{N}_2}} \quad 3.1$$

P_{agua}^0 es la presión de saturación del agua a la temperatura de saturación P_{atm} es la presión atmosférica, M_{N_2} y M_{agua} corresponde al peso molecular de nitrógeno y agua respectivamente. Para una relación másica de agua y nitrógeno definida experimentalmente, es decir Y_s , el valor de P_{agua}^0 se despeja de la Ecuación 3-1 y,

posteriormente, la temperatura de saturación se calcula utilizando la ecuación de Antoine, que para el agua tiene la siguiente forma (T en °C y P° en mmHg):

$$P_{\text{agua}}^{\circ} = 10^{\left[8.07131 - \frac{1730.63}{t+233.426}\right]} \quad 3.2$$

A partir de estos cálculos, es claro que la cantidad de agua que se arrastra por saturación depende de la temperatura del saturador y el flujo másico (molar) del gas de arrastre (nitrógeno). La Figura 3-6 muestra el efecto de la temperatura en la cantidad de agua arrastrada por saturación mediante el uso de nitrógeno. Notar que la información de la Ecuación 3-2 indica que la relación agua/nitrógeno se ubica entre 0.4 -0.6 g/g.

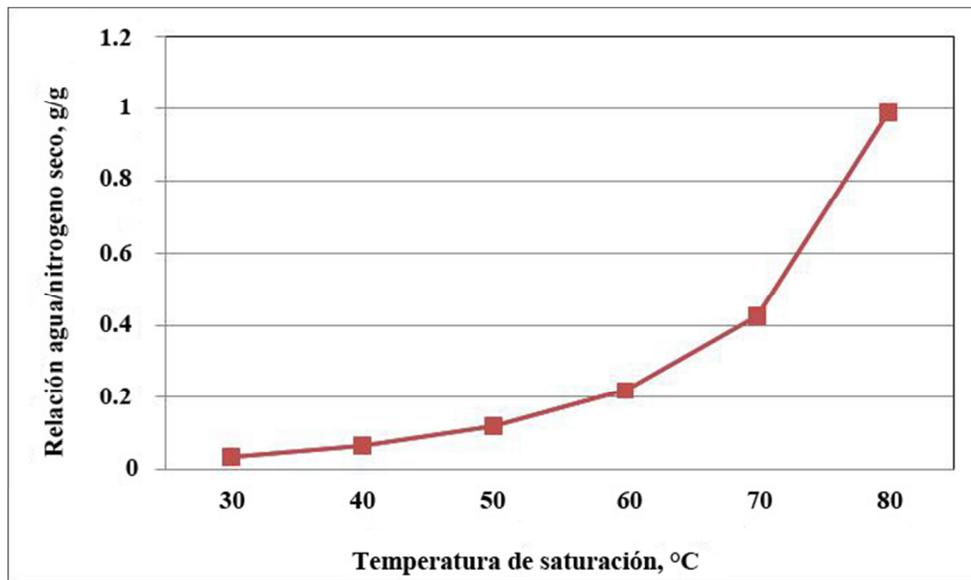


Figura 3-6 Evolución de la relación agua/nitrógeno obtenido por saturación en función a la temperatura en la saturación. Referencia interna IMP, 2011

La humidificación del nitrógeno con agua se realizará en un dispositivo como el mostrado en la Figura 3-7. Brevemente, este dispositivo cuenta con dos cuerpos comunicados entre sí. Notar que en el primer cuerpo se tiene agua desionizada a una temperatura específica (menor a la temperatura de ebullición y mayor a la temperatura del cuerpo 2), sobre la cual se burbujea un flujo predefinido de nitrógeno. El nitrógeno humidificado pasa al segundo cuerpo y entra a un serpentín en cuya parte externa circula un fluido el cual deberá estar a la temperatura de saturación referida arriba, permitiendo remover el exceso de agua el cual es retenido en la parte baja del cuerpo 2. El nitrógeno húmedo conteniendo la cantidad de agua requerida abandona el sistema por la parte superior del segundo cuerpo.

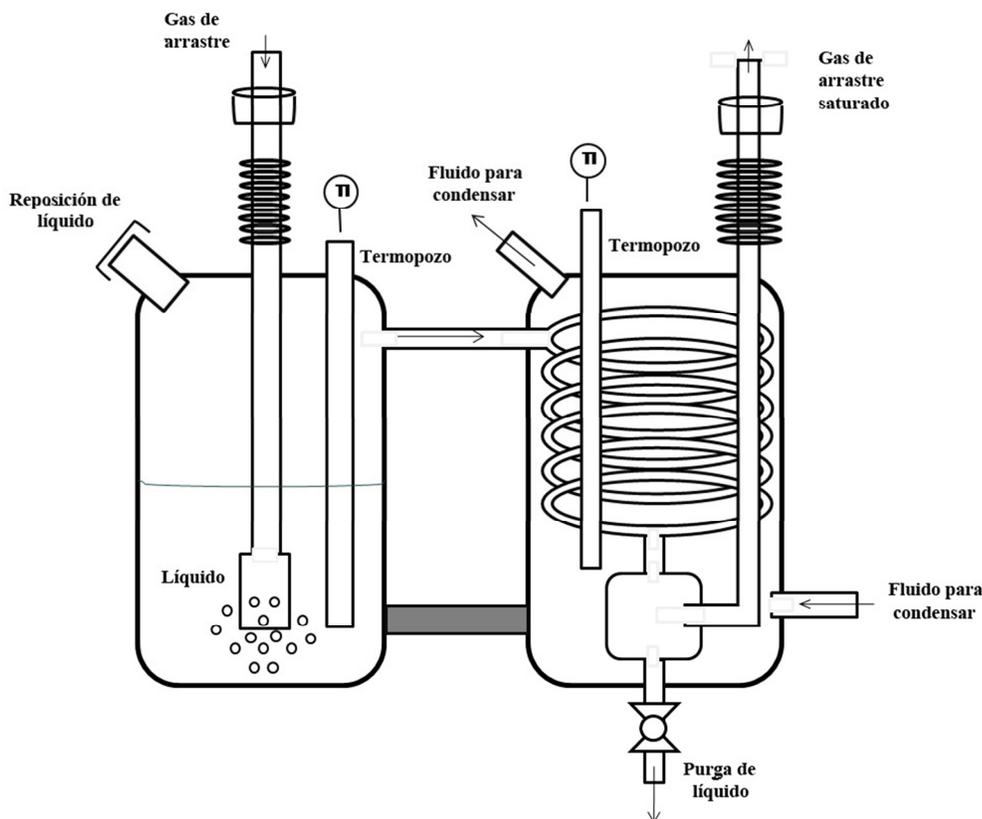


Figura 3-7 Diagrama simplificado del saturador/condensador que será empleado para alimentar agua a la reacción a través de arrastre con nitrógeno. Referencia interna IMP, 2011

3.3.3 Sección de Reacción

La sección de reacción comprende, en esencia, al reactor y al horno de calentamiento. Respecto al primero, es importante comentar que los reactores empleados para pruebas catalíticas experimentales pueden ser de diversas configuraciones con la posibilidad de ser operados en diversos regímenes, como puede ser visualizado en la Figura 3-1. En la U-SCLAUS, el reactor típicamente utilizado es de tipo tubular empacado con un catalizador hecho de cuarzo, material inerte a las reacciones referidas, como se muestra en la Figura 3-8. La operación es en modo isotérmico, estado estacionario, flujo continuo y régimen integral, correspondiendo a una configuración ampliamente utilizada para realizar pruebas de desempeño catalítico de sólidos bajo condiciones ideales.

Como fue descrito arriba, el reactor opera en modo isotérmico por lo que, para llevar el lecho catalítico a la temperatura de reacción se necesita una fuente externa de calor que es provista por un horno de calentamiento de la marca ATS Co, observar Figura 3-9. Este horno está hecho de material refractario en cuyo interior se genera calor por medio de resistencias eléctricas que pueden incrementar la temperatura de reacción hasta los 1100 °C. La mezcla gaseosa de

reacción o los gases de pre-tratamiento entran al reactor por su parte superior y se calientan rápidamente en su trayecto descendente hacia el lecho catalítico. Los productos de reacción y los reactantes no convertidos salen por la parte inferior del reactor y se dirigen hacia una válvula de tres vías que permite enviarlos hacia la zona de análisis o en su defecto hacia el venteo. La temperatura del lecho puede ser monitoreada de dos formas, a saber, mediante un termopar que entra radialmente y toca la pared del reactor en la zona donde se encuentra el lecho catalítico y mediante un termopar que entra axialmente en la parte superior del reactor y llega hasta el lecho catalítico. El primero de ellos es el que está vinculado al lazo de control que sirve para ajustar la potencia de salida del horno. La diferencia entre la temperatura registrada para estos dos termopares se ubicó en los 5 °C.

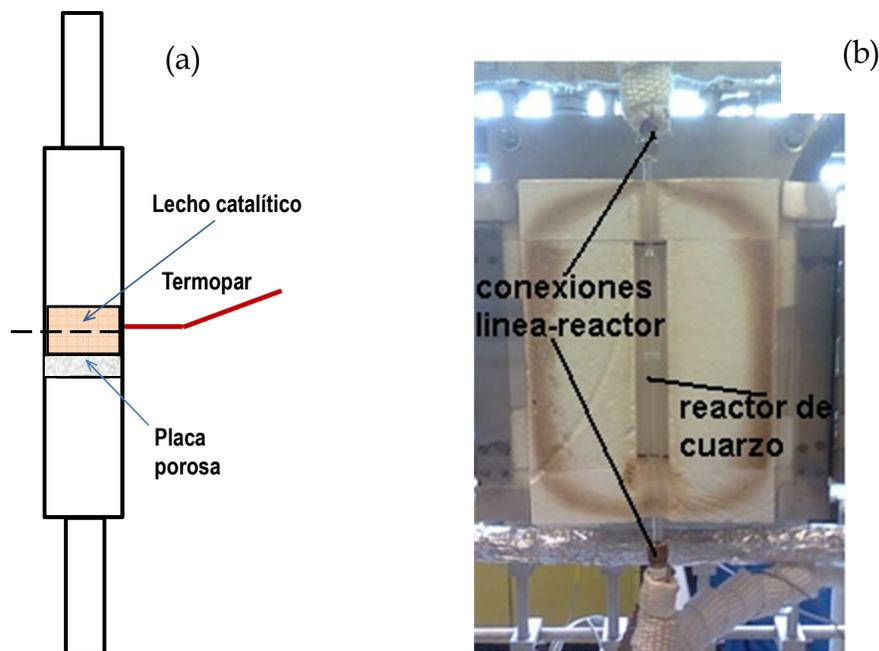


Figura 3-8 (a) Esquema simplificado de un reactor tubular típicamente utilizado en los experimentos de la reacción Súper Claus y (b) diagrama mostrando la posición del reactor en el horno de calentamiento. Planta de micro reacción U-SCALUS. Referencia interna IMP, 2011.

Conectado a la parte superior de la línea que alimenta los gases al reactor, se tiene instalado un manómetro de carátula, a través del cual es posible monitorear la presión interna del reactor, para evitar que aumente más de 25 psig. (Lo que indicaría un taponamiento en la línea). Debido a que el material de construcción de éste es cuarzo, es importante mantener controlada la presión para evitar que se fracture o que se rompa. En caso de que la presión de operación logre superar los 4 bar, la U-SCLAUS cuenta con una válvula de alivio o relevo la cual, bajo tales condiciones, libera los gases acumulados hacia el venteo. El manómetro citado

arriba sirve, de manera adicional, para verificar la hermeticidad del reactor lo cual se realiza una vez inmerso en el horno y empacado con catalizador.

El reactor tiene una zona empacada cuya longitud (L_b) varía con la masa de catalizador empleada pudiendo ser de hasta 6 cm dependiendo de la severidad de reacción sugerida. El catalizador preferiblemente será empleado en forma de partículas con tamaño promedio (d_p) entre 100 -200 micrones para posicionarse como una buena referencia entre aspectos de transferencia de masa interna y caída de presión.

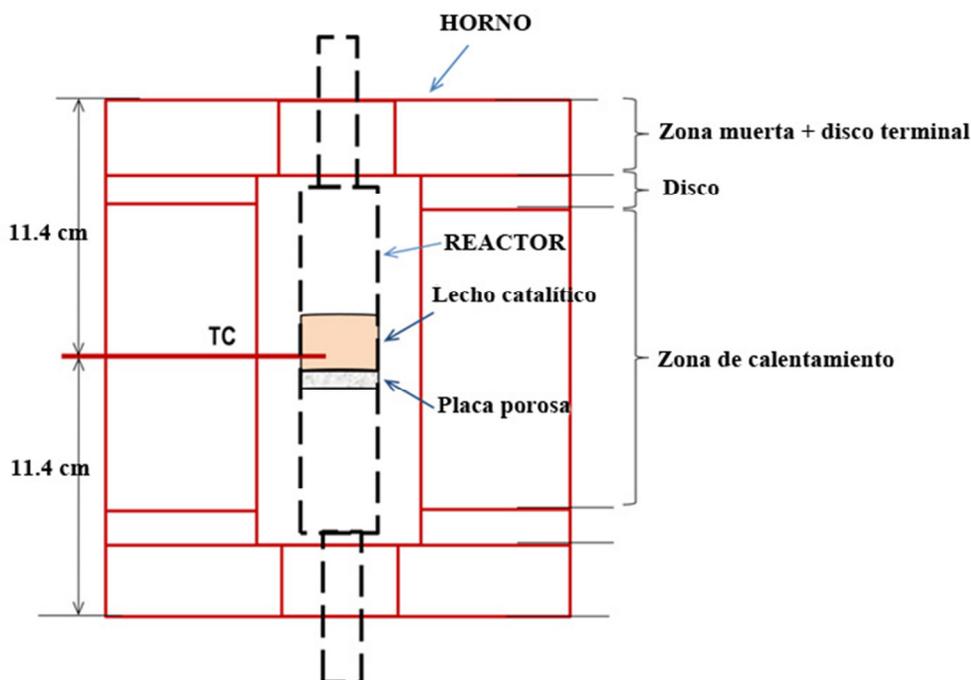


Figura 3-9 Esquema mostrando el horno del sistema de reacción y la posición del reactor dentro del mismo.

3.3.4 Sección de colección de azufre elemental

En esta sección de la unidad de micro-reacción se recibe el efluente del reactor que consistirá de una mezcla gaseosa de H_2S , SO_2 , CO_2 , N_2 , vapor de agua y azufre elemental. Este último tiene que ser removido a través de un proceso de condensación. La fracción no condensada se dirige hacia la sección de análisis cromatográfico. La temperatura del condensador deberá ser cuidadosamente controlada y ubicarse entre 115 - 160 °C, más específicamente entre 119 y 135 °C. Dicho rango está definido en función al punto de fusión del azufre (120°C para azufre amorfo, 119°C para S_8 monoclinico y 113 para S_8 rómbico) y la temperatura crítica de polimerización de azufre (encima de 160 °C) [5] a partir de la cual la viscosidad del azufre se incrementa súbitamente como lo muestra la Figura 3-10.

Una opción para la remoción del azufre en fase vapor del efluente de reacción es el uso de una trampa de azufre. Este dispositivo es esencialmente un recipiente de vidrio o plástico empacado con esferas de vidrio mezcladas con alúmina, un material que retarda la sublimación del azufre. De acuerdo con el diagrama de fases del azufre que puede ser visto en la Figura 3-11, este dispositivo deberá mantenerse a temperatura ambiente con la finalidad de capturar el azufre solidificado, dejando pasar hacia la zona de análisis al resto de los gases incluyendo el vapor de agua. Debido a que la cuantificación de este último no es crítica, no es trascendente que algo del agua quede retenida en el condensador. El diagrama del condensador de azufre que será utilizado en la unidad de micro-reacción se presenta en la Figura 3-12

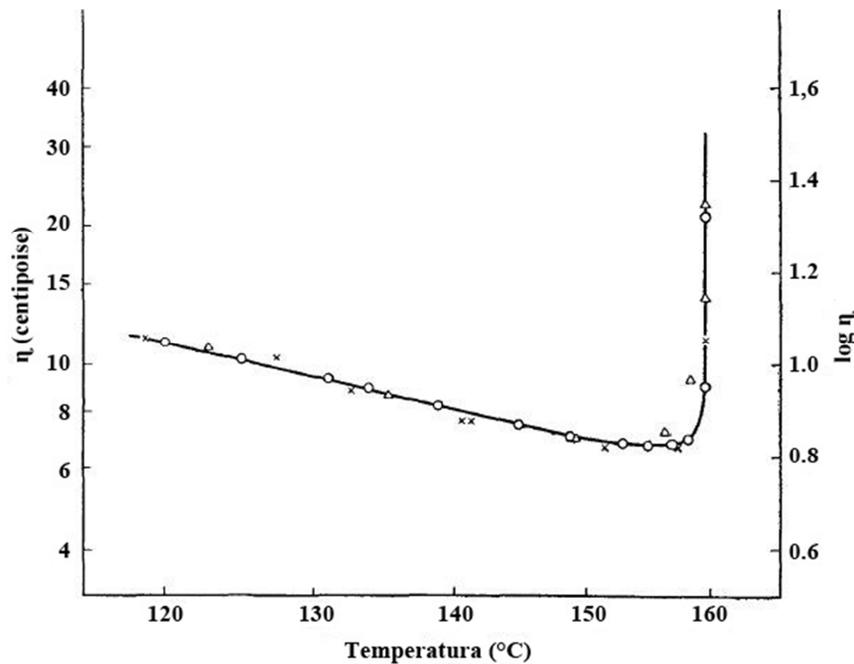


Figura 3-10 Evolución de la viscosidad del azufre líquido en función a la temperatura [4].

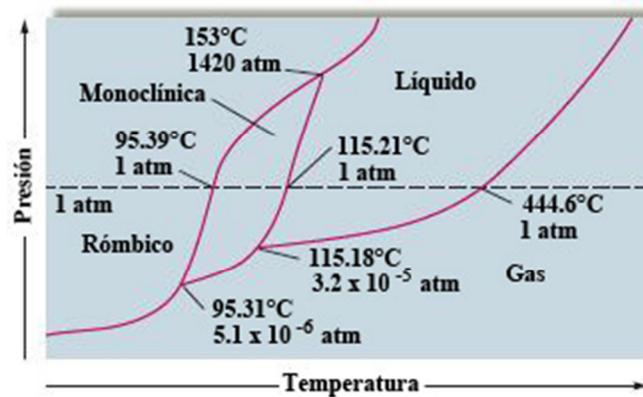


Figura 3-11 Diagrama P vs T de las fases del azufre [5].

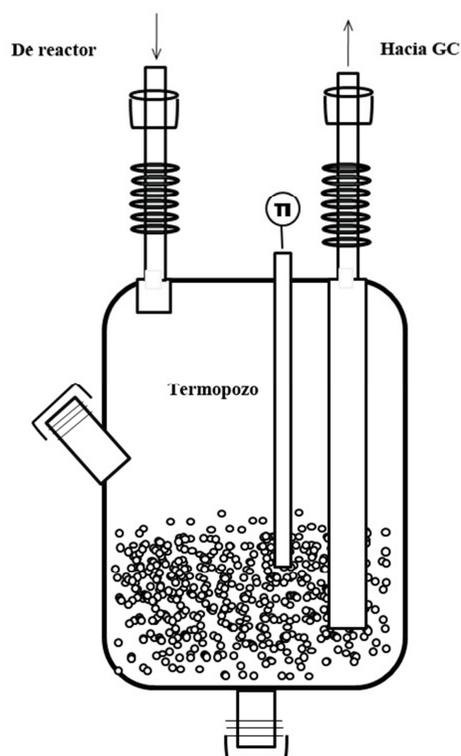


Figura 3-12 Condensador/separador de azufre construido en vidrio pyrex que será utilizado en el Sistema de micro-reacción. Referencia interna IMP, 2011

3.3.5 Sección de análisis cromatográfico

El análisis composicional por cromatografía de gases de los productos de reacción y del "by-pass" tiene lugar en esta sección de la U-SCLAUS. Ambos análisis son llevados a cabo en línea mientras que la selección de la corriente analizar de estas dos opciones la determina la posición de una válvula de tres vías instalada en la línea conectada a la salida del reactor. Las líneas que comunican la sección del reactor hacia el GC, se mantienen a una temperatura aproximada de 130 °C para evitar la condensación del vapor de agua. El componente esencial de esta sección corresponde a un Cromatógrafo de Gases (GC) Modelo 450-GC.

El GC referido está equipado con tres detectores, un FID "rear" (Detector de Ionización de Flama) en el cual se detectan hidrocarburos, y dos TCD (Detector de Conductividad Térmica) en donde se detectan no hidrocarburos. Uno de los TCD denotado como "middle" detecta azufrados (H_2S , SO_2 , COS y CS_2) y CO_2 y el otro TCD denotado como "front" detecta nitrógeno y oxígeno. De este modo, un cromograma típico despliega tres señales, una por detector. Mediante una configuración diseñada para analizar los gases, que incluye la sincronía entre tres columnas (dos empacadas y una capilar - esta última acoplada FID) y dos válvulas

multi-puertos, es posible llevar a cabo la cuantificación de los componentes de las corrientes gaseosas generadas en la U-SCLAUS.



Figura 3-13 Cromatógrafo de gases que se utilizará para el análisis del efluente de reacción en la unidad de micro-reacción. Planta de micro reacción U-SCLAUS. Referencia interna IMP, 2011.

La operación del GC en su configuración actual requiere de cuatro gases, viz., aire extra-seco, hidrógeno, nitrógeno y helio, suministrados por las compañías y en las calidades referidas en secciones anteriores. Los dos primeros utilizados en la flama del FID, el N₂ empleado como gas de complemento (o "make-up") y el He como gas acarreador (o "carrier"). La inyección de muestras puede ser manual o automatizada, ésta última teniendo la opción de ser programado para activarse en cada cierto tiempo considerando que, durante un experimento, hay un flujo continuo de gas proveniente de la U-SCLAUS (del reactor o del "by-pass") hacia el GC.

La Figura 3-14 muestra un diagrama simplificado del arreglo de válvulas, carrete o "espiral", columnas y detectores en el GC. Brevemente, el GC cuenta con dos "espirales" de 100 microlitros donde se almacena la muestra. Un "espiral" se acopla a la válvula 1 (V1) y el otro a la válvula (V2). En la posición de muestreo o llenado de "espiral" V1 está en ON y V2 en OFF. En la posición de análisis, V1 pasa a OFF y V2 a ON, permitiendo que el gas de arrastre lleve la muestra a cada una de las columnas que tendrán la función de separar los componentes por afinidad química a la fase de las columnas o bien por tamaño molecular. La duración de cada análisis es de aproximadamente 15 minutos y, debido a que el enfriamiento del horno lleva entre 10-13 minutos (dependiendo de la temperatura del laboratorio), es posible inyectar muestras de productos de reacción cada 30 min.

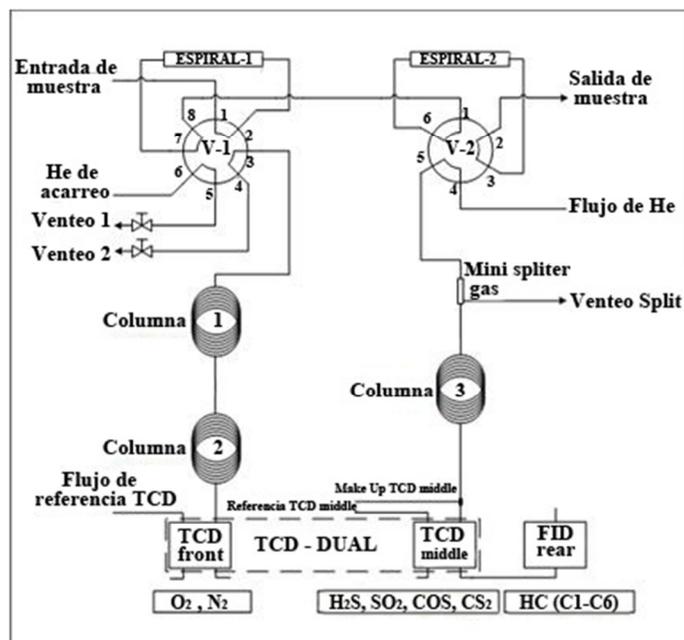


Figura 3-14 Distribución de columnas y detectores en el GC que se utilizará para el análisis del efluente de reacción en la unidad de micro-reacción. [Bruker, mexicana, 2011]

El control y automatización de la operación del GC, está regido por una computadora personal. Instalado en esta PC se encuentra un software de control, también conocida como estación de trabajo (Galaxie), la cual permite editar condiciones de operación en el GC mediante un método de análisis, programar secuencias de corridas además de visualizar, procesar y editar cromatogramas y generar curvas de calibración para la cuantificación de componentes. Esta PC es independiente de la que controla al software de control de la U-SCLAUS. Las condiciones típicas de análisis serán referidas más adelante cuando se describa la calibración del GC.

3.4 CALIBRACIÓN DE COMPONENTES PRINCIPALES

3.4.1 Termopares

Debido a su importancia durante los experimentos catalíticos, se verificó la operación del termopar que mide la temperatura del lecho catalítico, es decir, aquel que entra en posición radial en el horno, como fue referido arriba. Para tal fin, se compararon valores medidos contra los de un patrón provisto por Hard Scientific, en el intervalo de temperaturas 400 - 650 °C. Los resultados de las mediciones reportaron desviaciones inferiores al 0.8 % a temperatura de 600 °C e inferiores, y 1.4 % a 650 °C, lo que representa una confianza en las mediciones de ± 0.3 °C en promedio, un valor bastante aceptable.

3.4.2 Controladores de flujo másico (MFC's)

La medición precisa del flujo de los diversos gases utilizados en la reacción es crucial para confiar en los resultados experimentales relacionados con las pruebas catalíticas sobre materiales desarrollados para las reacciones por investigar. Dicha medición, como fue referido anteriormente, se lleva a cabo mediante controladores de flujo másico (MFC) los cuales miden caudales volumétricos a condiciones específicas de presión y temperatura con lo cual es posible deducir los caudales molares y másicos correspondientes.

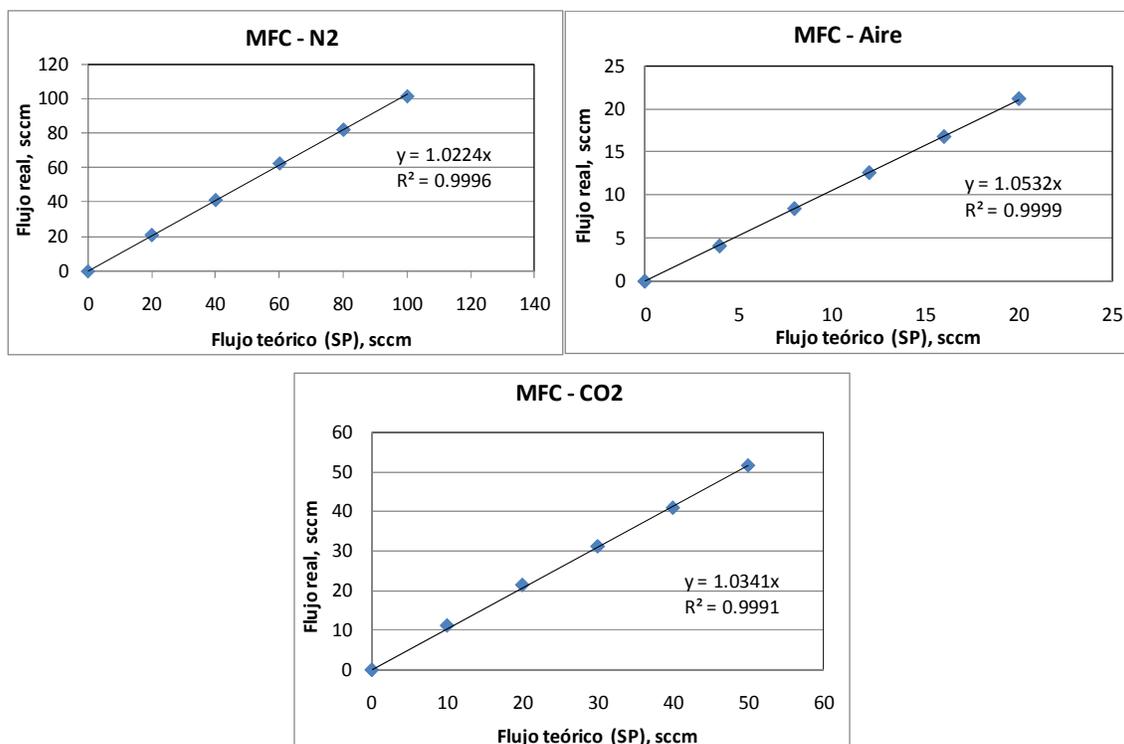


Figura 3-15 Gráficos comparando flujos reales vs teóricos para los MFC que controlan flujo de gases no azufrados (N₂, Aire y CO₂) a proceso. Referencia interna IMP, 2011

A pesar de que cada MFC viene calibrado de fábrica, dicha calibración ha sido verificada antes de iniciar la operación formal de la U-SCLAUS. Dicha verificación consiste, en esencia, en determinar las desviaciones del Set Point (SP) de MFC relativas al flujo real que sale del equipo a condiciones atmosféricas con ayuda de un medidor de flujo electrónico, corrigiendo los flujos para llevarlos a condiciones estándar, en el intervalo de operación del equipo.

La verificación del SP de los MFC se llevó a cabo comparando flujos teóricos versus medidos. La medición física de los flujos fue efectuada utilizando un medidor de flujo electrónico calibrado, el cual reporta valores a las condiciones P y T del lugar donde se efectúan los ensayos. Dichos valores son, posteriormente, ajustados a centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) que corresponde a las

unidades asociadas a los MFC. La Figura 3-15 muestra las desviaciones entre los flujos reales y los teóricos para los MFC que miden gases no azufrados. Notar que, a partir de la pendiente de la ecuación reportada sobre el grafico, la cual corresponde a una recta con intersección en el origen, las desviaciones entre flujos teóricos y reales son inferiores al 5%, lo cual será considerado en la experimentación.

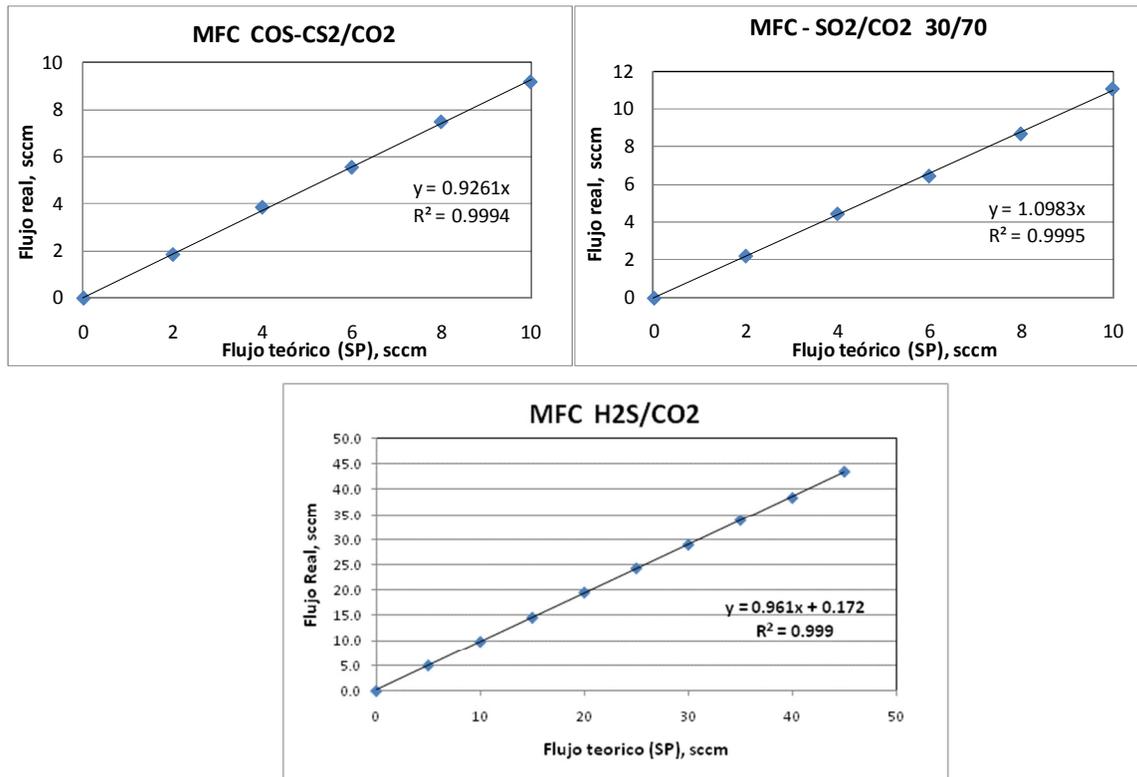


Figura 3-16 Gráficos comparando flujos reales vs teóricos para los MFC que controlan flujo de gases azufrados a proceso. Referencia interna IMP, 2011

En el mismo tenor, la Figura 3-16 proyecta las desviaciones entre los flujos reales y los teóricos para los MFC que miden gases azufrados. En este caso se presenta el comportamiento del MFC cuantificando N_2 , debido a que es riesgoso medir directamente el H_2S puro en mezcla, con la composición 15.4% mol de H_2S y 84.6% mol de CO_2 , utilizando las ecuaciones del manual de operación de los (MFC) Brooks Mod. 5850i, para ajustar la calibración.

$$\text{Flujo de mezcla} = \frac{100}{\frac{\% \text{ mol}_1}{F_1} + \frac{\% \text{ mol}_2}{F_2}}$$

$$F_1 = F_{H_2S} = 0.85; F_2 = F_{CO_2} = 0.773$$

$$\text{Flujo de mezcla} = \frac{100}{\frac{15.4}{0.85} + \frac{84.6}{0.773}} = 0.7839$$

Lo que corresponde a 0.7839, el factor de N₂ relativo a mezcla H₂S/CO₂.

3.4.3 Calibración del sistema de análisis cromatográfico

El análisis de muestras, estándares y efluente de reactor, por cromatografía requiere de la implementación de un método cromatográfico a través del cual se logre separación completa y cuantificación de los diferentes compuestos que entran al reactor como reactantes y/o inertes, y los correspondientes que salen como productos de reacción. Dentro del método se definen temperaturas, flujos y presiones asociadas, según aplique, a los diferentes componentes del GC que son los detectores, el horno, el inyector, la(s) columna(s), etc. Las condiciones de operación más relevantes del cromatógrafo asociadas a dicho método de análisis se presentan en la Tabla 3-7.

Tabla 3-7 Condiciones de operación del GC 450 bruker, empleado para el análisis de corrientes gaseosas provenientes de la U-SCLAUS. Referencia interna IMP, 2011

Horno	
Temperatura inicial, °C	32
Tiempo inicial, min	4
Rampa de calentamiento, °C/min	20
Temperatura final, °C	180
Tiempo final, min	15
Entrada	
Temperatura, °C	78
Modo	Iny. Manual
Relación de split	100:1
Detector FID "rear"	
Temperature (isotérmico), °C	300
Flujo de H ₂ /Aire/N ₂ ("make-up"), ml/min	30/300/25
Detector TCD "middle"	
Temperatura (filamento), °C	300
Flujo de gas de referencia, ml/min	9
Flujo de "make-up", ml/min	4
Detector TCD "front"	
Temperatura (filamento), °C	300
Flujo de gas de referencia, ml/min	9
Flujo de "make-up", ml/min	4

La identificación de componentes fue llevado a cabo mediante la inyección de estándares primarios conteniendo compuestos específicos y a concentraciones definidas. La calibración de un equipo cromatográfico requiere del uso de

estándares primarios certificados o, en su defecto, estándares secundarios. Está claro que ambos deben contener concentraciones conocidas de los compuestos que constituyen al efluente del reactor experimental. El objetivo final de la calibración es tener, para cada uno de los compuestos involucrados en la reacción (reactivos y productos) una relación entre concentración y área conocido como Factor Cromatográfico, debido a que el GC reporta valores de áreas mediante la integración de los picos individuales asociados a un cromatograma:

$$CF = \frac{\% \text{mol en estándar}}{\text{Area GC}}$$

La información del análisis cromatográfico permitirá, como será explicado más adelante, llevar a cabo un balance de materiales en el reactor, a partir del cual, es posible evaluar el desempeño del catalizador en términos de calificadores como la conversión, el rendimiento y la selectividad, entre otros.

La calibración del GC referido fue efectuada utilizando dos estándares primarios certificados que fueron inyectados a presión atmosférica. El primer estándar suministrado, está constituido de H₂S, COS y CS₂ como azufrados, y N₂, O₂ y CO₂ como no azufrados. Notar que debido a la inestabilidad que generaría en la mezcla resultante, el SO₂, por recomendación del proveedor, no ha sido incluido. Para la calibración del pico del SO₂ se utilizó la mezcla SO₂/CO₂ 1.5/98.5 mol/mol como segundo estándar primario. La composición certificada de estos dos estándares primarios se encuentra desplegada en la Tabla 3-8:

Tabla 3-8 Composición real de los estándares primarios utilizador para la calibración del GC

Componente	Estándar primario -1	Estándar primario-2
	% mol	% mol
H ₂ S	15.02	0
N ₂	20.03	0
O ₂	3.006	0
COS	4.99	0
CS ₂	0.999	0
SO ₂	0.0	1.7
CO ₂	Balance	Balance

Así mismo una vez realizadas inyecciones de los estándares en repetidas ocasiones, con la finalidad de obtener repetitividad en las áreas, la Tabla 3-9 y la Tabla 3-10, muestran un condensado de áreas utilizadas para la calibración del cromatografo. Notar que el error relativo, calculado mediante el cociente de la

desviación estándar entre promedio, para todos los componentes considerados en la calibración se ubica por debajo del 2.5%. También se observa que el factor cromatográfico obtenido para el CO₂ que es un componente común en los dos estándares, es prácticamente el mismo, siendo esto indicativo de la linealidad del detector TCD correspondiente.

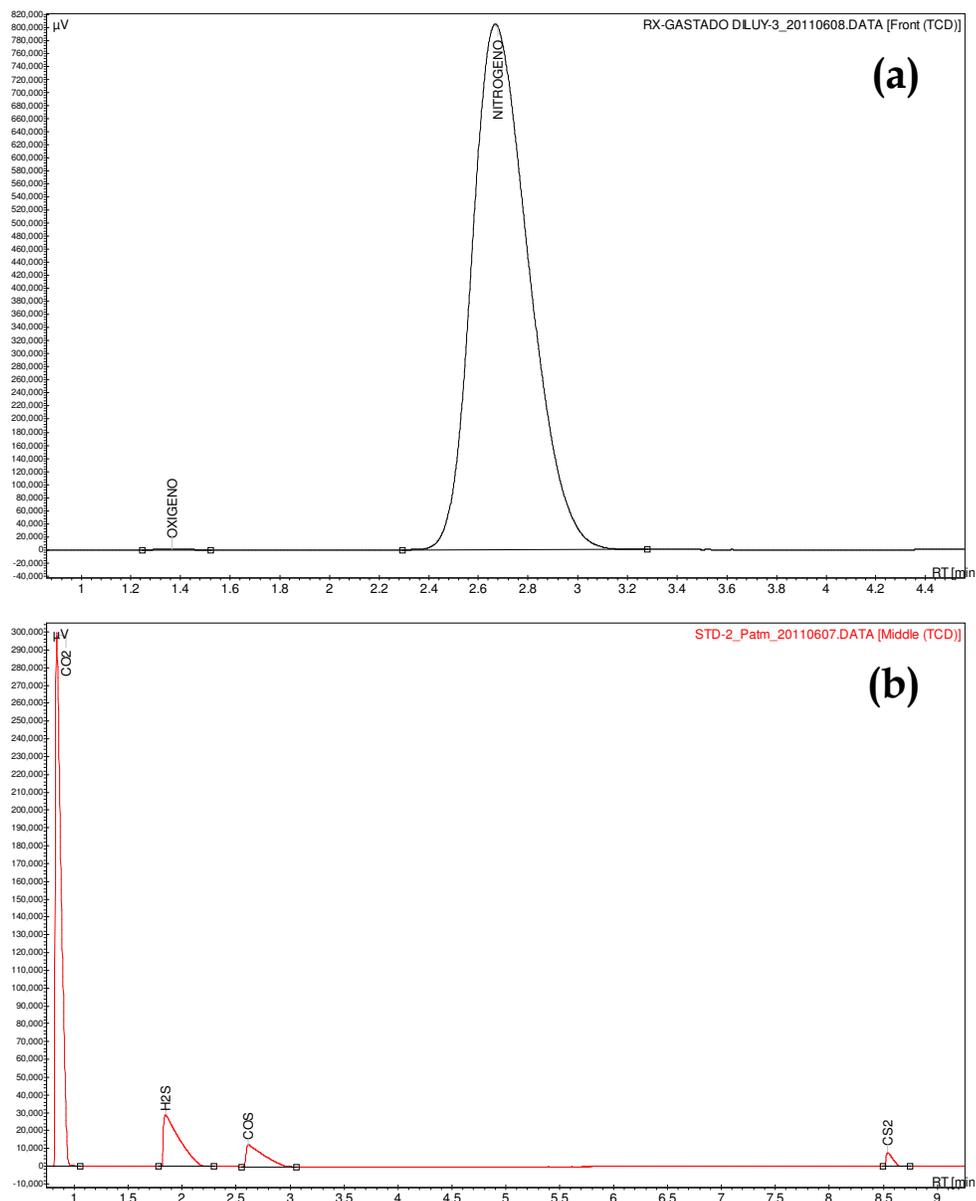


Figura 3-17 Cromatograma del análisis del estándar primario - 1 mostrando los picos de los diferentes compuestos que aplican para la calibración del GC. (a) Detector TDC-frontal, (b) detector TCD-medio. Referencia interna IMP, 2011

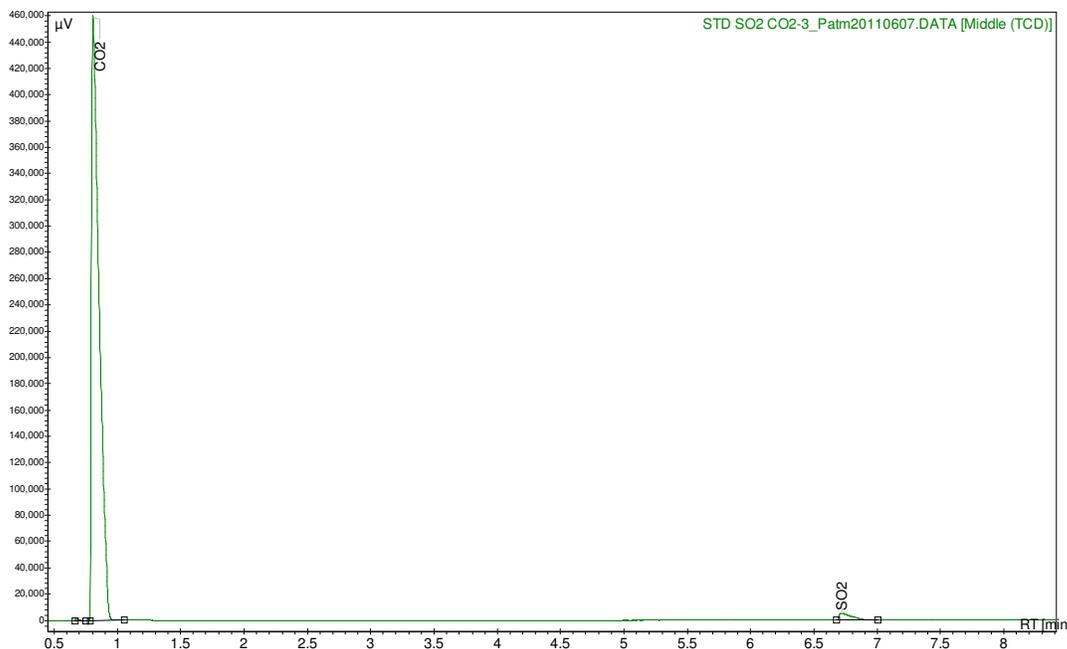


Figura 3-18 Cromatograma del análisis del estándar primario - 2 mostrando los picos de los diferentes compuestos observados en el detector TCD-"middle". Referencia interna IMP, 2011

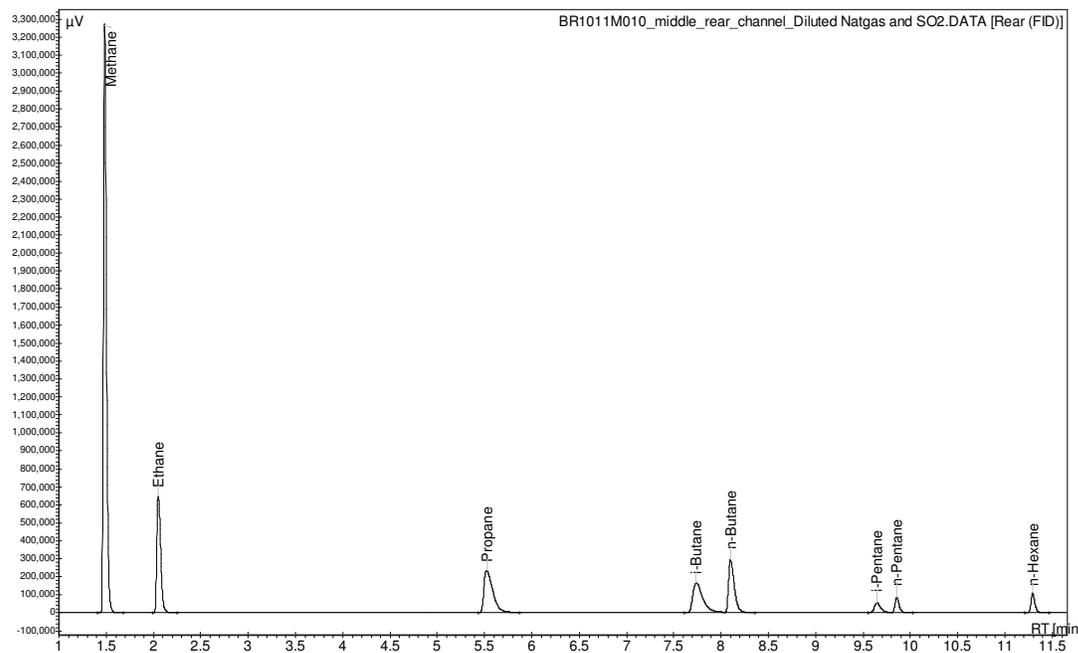


Figura 3-19 Cromatograma del análisis de una muestra de hidrocarburos, mostrando el potencial del GC para cuantificar hidrocarburos ligeros. La imagen presentada corresponde a la señal obtenida del detector FID "rear". Referencia interna IMP, 2011

Tabla 3-9 Áreas cromatográficas por componente para 3 inyecciones repetidas efectuadas con el estándar primario 1 (Est-1) con factores cromatográficos correspondientes. Referencia interna IMP, 2011

Componente	Áreas Cromatográficas				Error Relativo, %	Factor cromatográfico, %mol/Área
	Inyec 1	Inyec 2	Inyec 3	Promedio		
O ₂	5518.1	5600.9	5627.3	5582.1	1.0	5.39 × 10 ⁻⁴
N ₂	46414.8	45903.7	45769.4	46029.3	0.7	4.35 × 10 ⁻⁴
CO ₂	18299.5	18250.4	18410	18320	0.4	3.05 × 10 ⁻³
H ₂ S	4838.5	4862.5	4871.4	4857.5	0.4	3.09 × 10 ⁻³
COS	2211.2	2214	2232.4	2219.2	0.5	2.25 × 10 ⁻³
CS ₂	537	541.1	546.3	541.5	0.9	1.84 × 10 ⁻³

Tabla 3-10 Áreas cromatográficas por componente para 3 inyecciones repetidas efectuadas con el estándar primario 2 (Est-2) con factores cromatográficos correspondientes. Referencia interna IMP, 2011

Componente	Áreas Cromatográficas				Error Relativo, %	Factor cromatográfico, %mol/Área
	Inyec 1	Inyec 2	Inyec 3	Promedio		
SO ₂	573.9	593	592.2	586.4	1.8	2.90 × 10 ⁻³
CO ₂	31020.1	32355	32360.9	31912	2.4	3.08 × 10 ⁻³

3.5 BALANCE DE MATERIALES Y CALIFICADORES DEL DESEMPEÑO CATALÍTICO.

3.5.1 Flujo por componente a la entrada del reactor

La alimentación de gases al reactor de la unidad U-SCLAUS, es medida mediante controladores de flujo másico previamente calibrados, como fue expuesto arriba. Por conveniencia, la medición de flujo en dichos equipos es volumétrica (en scm - centímetros cúbicos estándar por minuto) y referida a condiciones estándar de presión y temperatura correspondiendo a 1 atm y 21.1 °C, lo cual permite derivar de manera indirecta a través de la ecuación del gas ideal, los flujos molares correspondientes [6]:

$$F_i^o = \frac{P\widehat{F}_v}{RT} \quad 3.3$$

En términos molares el flujo es el resultado de multiplicar la fracción molar del componente i por el flujo volumétrico total de mezcla. Notar que para esta ecuación y las siguientes, i corresponde a un componente en la fase gas:

$$F_i^o = F_{Ty}^o y_i \quad 3.4$$

A la entrada del reactor el flujo molar total alimentado está dado por la sumatoria de los componentes observables en la fase gaseosa:

$$F_t^o = \sum_{i=1}^n F_i^o = \sum_{i=1}^n F_T^o y_i \quad 3.5$$

En términos másicos, el flujo correspondiente para el componente i resulta simplemente de multiplicar el flujo molar por la masa molecular:

$$G_i^o = F_i^o M_i \quad 3.6$$

A la entrada del reactor, el flujo másico total alimentado involucra el flujo másico individual de los componentes en la fase gaseosa, del siguiente modo:

$$G_t^o = \sum_{i=1}^n G_i^o = \sum_{i=1}^n F_i^o M_i \quad 3.7$$

3.5.2 Flujo molar por componente a la salida del reactor

El flujo de gases a la salida del reactor puede ser cuantificado de manera directa utilizando un gasómetro, un medidor de burbuja o incluso un controlador de flujo másico, o bien en forma indirecta utilizando el método del estándar interno (Mstd_int) sin necesidad de cuantificar caudales volumétricos que salen del reactor. El estándar interno es un componente inerte a la reacción estudiada por lo tanto su flujo a la entrada y a la salida del reactor es idéntico. El Mstd_int requiere del uso de información cromatográfica precisa, debido a que el flujo de los componentes involucrados en la reacción se deriva a partir de su factor cromatográfico y el correspondiente del estándar, además de las áreas medidas durante el análisis del efluente del reactor [7], ver Figura 3-20. En términos matemáticos, la expresión para calcular el flujo molar de un componente i involucrado en la reacción, tiene la siguiente forma:

$$F_i = \frac{F_{std_int}}{A_{std_int} CF_{std_int}} A_i CF_i \quad 3.8$$

En donde:

F_i es el flujo del componente i en la fase gas a la salida del reactor

A_i es el área cromatográfica del componente i a la salida del reactor

CF_i es el Factor de Calibración cromatográfica del componente i

A_{std_int} es el área cromatográfica del estándar interno correspondiente a la salida del reactor

CF_{stc_int} es el factor de calibración cromatográfico del estándar interno

Para la ecuación anterior, el Factor Cromatográfico (CF), se calcula en función de las siguientes unidades:

$$CF_i = \left[\frac{\text{mol}}{\text{area en GC}} \right] \quad 3.9$$

Usualmente, las composiciones de los estándares que se utilizan para la calibración de los cromatografos de gases se presentan en porcentaje mol, pero cuando estos estándares se presentan en porcentaje masa, la ecuación que se debe utilizar para el cálculo del flujo de salida de cada componente es la siguiente:

$$F_i = \frac{F_{std_int} M_{std_int} A_i CF_i}{A_{std_int} CF_{st_int} M_i} \quad 3.10$$

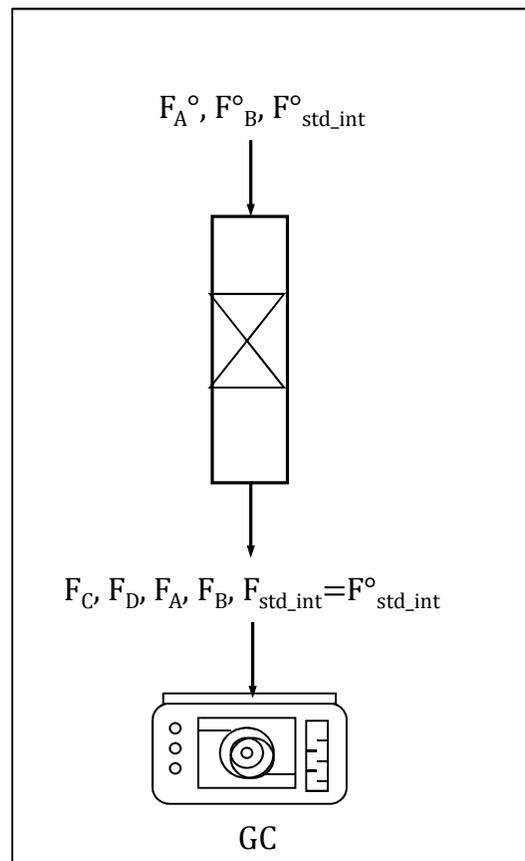


Figura 3-20 Diagrama simplificado del método de estándar interno [7].[7]

El flujo molar total a la salida del reactor se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$F_t = \sum_{i=1}^n F_i \quad 3.11$$

El flujo másico de la salida del reactor se puede calcular con su correspondiente flujo molar incluyendo su peso molecular:

$$G_i = F_i M_i \quad 3.12$$

De esta forma, el efluente totalizado de la salida del reactor se obtiene por medio de una sumatoria:

$$G_t = \sum_{i=1}^n G_i = \sum_{i=1}^n F_i M_i \quad 3.13$$

Una vez conocidos los flujos másicos alimentado y a la salida del reactor para los componentes en la fase gas, es posible determinar el porcentaje de recuperación global de productos para un experimento dado, utilizando la siguiente expresión:

$$\%Recup = \frac{G_t}{G_t^o} 100 \quad 3.14$$

Idealmente en los casos donde no existe acumulación de productos, el %Recup debe ser 100% siendo aceptables variaciones de $\pm 3\%$. En el caso de los experimentos involucrando recuperación de azufre, fue descrito arriba que el azufre elemental producido en las reacciones Claus y SuperClaus se acumula en la parte inferior del reactor y en el condensador. Debido a la dificultad para cuantificar este mediante técnicas gravimétricas, la cantidad de azufre elemental producido será derivado a partir de un balance de azufre, el cual será detallado en secciones posteriores.

3.5.3 Flujos por átomo a la entrada y salida del reactor

Dado que ya se cuenta con valores de entrada y salida de flujos del reactor por cada uno de los componentes, es posible realizar un cálculo de balance de materia por cada uno de los átomos presentes en las moléculas que se encuentran en el sistema. Esto va a ser de utilidad para cuantificar de manera indirecta la masa de azufre formada por reacción química.

Los flujos atómicos se expresan en términos de átomos por unidad de tiempo lo cual conduce a poder computar de manera directa el flujo másico de dicho átomo por unidad de tiempo. De este modo, sobre la base del flujo molar calculado para un componente i constituido por un número de n átomos de azufre, m átomos de hidrógeno, l átomos de carbono y r átomos de oxígeno, los flujos atómicos se calculan de este modo:

$$F_{\text{atS},i}^{\circ} = F_i^{\circ} \frac{n_{\text{azufre}}}{\text{molecula}} = \left[\frac{\text{atomos}_{\text{azufre}}}{h(\text{min})} \right] \quad 3.15$$

$$F_{\text{atH},i}^{\circ} = F_i^{\circ} \frac{m_{\text{hidrógenos}}}{\text{molecula}} = \left[\frac{\text{atomos}_{\text{hidrógeno}}}{h(\text{min})} \right] \quad 3.16$$

$$F_{\text{atO},i}^{\circ} = F_i^{\circ} \frac{r_{\text{oxígenos}}}{\text{molecula}} = \left[\frac{\text{atomos}_{\text{oxígeno}}}{h(\text{min})} \right] \quad 3.17$$

$$F_{\text{atC},i}^{\circ} = F_i^{\circ} \frac{l_{\text{carbono}}}{\text{molecula}} = \left[\frac{\text{atomos}_{\text{carbono}}}{h(\text{min})} \right] \quad 3.18$$

Tomando en cuenta los pesos atómicos de los átomos que constituyen a la molécula, 32 para el azufre, 12 para el carbono, 1 para el hidrogeno y 16 para el oxígeno, el flujo másico a la entrada del reactor por átomo debe ser expresado de esta forma:

$$G_{\text{S},i}^{\circ} = 32F_{\text{S},i}^{\circ} = \left[\frac{g_{\text{azufre}}}{h(\text{min})} \right] \quad 3.19$$

$$G_{\text{C},i}^{\circ} = 12F_{\text{C},i}^{\circ} = \left[\frac{g_{\text{carbono}}}{h(\text{min})} \right] \quad 3.20$$

$$G_{\text{H},i}^{\circ} = 1F_{\text{H},i}^{\circ} = \left[\frac{g_{\text{hidrogeno}}}{h(\text{min})} \right] \quad 3.21$$

$$G_{\text{O},i}^{\circ} = 16F_{\text{O},i}^{\circ} = \left[\frac{g_{\text{oxígeno}}}{h(\text{min})} \right] \quad 3.22$$

Considerando que la alimentación al reactor puede estar constituida por más de un componente, el total de átomos de azufre, carbono, hidrógeno y oxígeno que se incorporan a la reacción se obtiene mediante la suma de las contribuciones individuales de átomos por componentes:

$$F_{\text{atS},t}^{\circ} = \sum_{i=1}^n F_{\text{atS},i}^{\circ} \quad 3.23$$

$$F_{\text{atC},t}^{\circ} = \sum_{i=1}^n F_{\text{atC},i}^{\circ} \quad 3.24$$

$$F_{at,H}^o = \sum_{i=1}^n F_{atH,i}^o \quad 3.25$$

$$F_{atO,t}^o = \sum_{i=1}^n F_{atO,i}^o \quad 3.26$$

Haciendo una extensión de las cuatro expresiones anteriores ahora en términos másicos para cada componente i en la fase gas para los átomos que lo constituye, p. ej., azufre, carbono, hidrogeno y oxígeno, la masa total alimentada para cada uno de ellos es la contribución de cada componente expresada como sigue:

$$G_{S,t}^o = \sum_{i=1}^n G_{S,i}^o \quad 3.27$$

$$G_{C,t}^o = \sum_{i=1}^n G_{C,i}^o \quad 3.28$$

$$G_{H,t}^o = \sum_{i=1}^n G_{H,i}^o \quad 3.29$$

$$G_{O,t}^o = \sum_{i=1}^n G_{O,i}^o \quad 3.30$$

Por analogía, lo flujos atómicos a la salida para el componente i se calculan de la siguiente forma ofreciendo, por simplicidad, solo el caso del azufre:

$$F_{atS,i} = F_i \frac{n_{azufre}}{molecula} = \left[\frac{atmos_{azufre}}{h(\min)} \right] \quad 3.31$$

$$G_{S,i} = 32F_{S,i} = \left[\frac{g_{azufre}}{h(\min)} \right] \quad 3.32$$

$$F_{at,S,t} = \sum_{i=1}^n F_{at,S,i} \quad 3.33$$

$$G_{S,t} = \sum_{i=1}^n G_{S,i} \quad 3.34$$

Conocidos los flujos másicos por átomo, es posible calcular un % de recuperación correspondiente, similar a lo realizado en la Ecuación 3.35. Para el azufre, por ejemplo, se tiene lo siguiente, pudiendo proceder en forma análoga para el oxígeno, carbono e hidrógeno:

$$\% \text{Recup, S} = \frac{G_{S,t}}{G_{S,t}^o} 100 \quad 3.35$$

3.5.4 Aproximación de la cantidad de azufre producido por reacción química por balance atómico

Como ya se había comentado anteriormente, debido a las dificultades de carácter práctico para determinar la cantidad de azufre elemental formado por reacción química por medios gravimétricos, la opción es aproximar la masa de este producto mediante un balance de azufre utilizando la información disponible del balance de materiales. Considerando esta propuesta, el punto de partida es el hecho de que masa de azufre a la entrada del reactor es igual a la masa de salida más la masa que se acumula [8]. A la entrada y a la salida, la masa total de azufre considera la contribución de los diferentes componentes en la fase gas, mientras que el término de acumulación incluye el azufre elemental producido mediante reacción química. La masa de azufre que entra al reactor viene dada por:

$$G_{S,t}^o = \sum_{i=1}^n G_{S,i}^o \quad 3.36$$

Mientras que a la salida, en contraparte, se tiene que la masa de azufre total es igual a la suma del azufre en los productos más la masa de azufre elemental denotada por $G_{S,Sx}$:

$$G_{S,t} = \sum_{i=1}^n G_{S,i} + G_{S,Sx} \quad 3.37$$

El balance global de azufre indica que:

$$\sum_{i=1}^n G_{S,i}^o = G_{S,t} \quad 3.38$$

Por lo tanto el azufre elemental se obtiene a partir de variables cuantificables, de la siguiente forma:

$$G_{S,Sx} = \sum_{i=1}^n G_{S,i}^o - \sum_{i=1}^n G_{S,i} \quad 3.39$$

3.5.5 Calificadores del desempeño catalítico por componente y por átomo

En esta sección se presenta la forma en la cual se calculan calificadores del desempeño catalítico, en particular, conversión, rendimiento y selectividad, utilizando información del balance de masa por componente y por átomo.

3.5.5.1 Conversiones

La conversión corresponde a la cantidad (masa, moles o átomos) de un componente que se consumen por reacción con respecto a lo que se alimenta al reactor. Expresado para el H₂S como componente, por ejemplo, la expresión para la conversión considera la misma forma para flujos molares y másicos:

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{S}}^0 - G_{\text{H}_2\text{S}}}{G_{\text{H}_2\text{S}}^0} = \frac{F_{\text{H}_2\text{S}}^0 - F_{\text{H}_2\text{S}}}{F_{\text{H}_2\text{S}}^0} \quad 3.40$$

La conversión del H₂S en términos de los diferentes átomos que componen, i.e., azufre e hidrógeno, a la molécula se expresa de la siguiente forma:

$$X_{\text{S,H}_2\text{S}} = \frac{F_{\text{at S,H}_2\text{S}}^0 - F_{\text{at S,H}_2\text{S}}}{F_{\text{at S,H}_2\text{S}}^0} = \frac{G_{\text{S,H}_2\text{S}}^0 - G_{\text{S,H}_2\text{S}}}{G_{\text{S,H}_2\text{S}}^0} \quad 3.41$$

$$X_{\text{H,H}_2\text{S}} = \frac{F_{\text{at H,H}_2\text{S}}^0 - F_{\text{at H,H}_2\text{S}}}{F_{\text{at H,H}_2\text{S}}^0} = \frac{G_{\text{H,H}_2\text{S}}^0 - G_{\text{H,H}_2\text{S}}}{G_{\text{H,H}_2\text{S}}^0} \quad 3.42$$

3.5.5.2 Rendimientos

El rendimiento corresponde a la cantidad (masa, moles o átomos) de un componente producido relativo a la cantidad (masa, moles o átomos) de un reactivo alimentado. En consecuencia, del mismo modo en que fue mostrado para la conversión, los rendimientos pueden ser expresados por componente o en términos de los átomos que lo constituyen. Para un componente *i* el rendimiento base mol (considerando que el H₂S es el reactivo de referencia) se expresa de la siguiente forma:

$$Y_{\text{Fi}} = \frac{F_i}{F_{\text{H}_2\text{S}}^0} = F_i \frac{G_t^0}{G_{\text{H}_2\text{S}}^0} \frac{1}{G_t} M_{\text{H}_2\text{S}} [=] \frac{\text{mol}_i \text{ producido}}{\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}} \text{ "alimentado"}} \quad 3.43$$

En términos másicos, la expresión anterior toma la forma siguiente:

$$Y_{\text{Gi}} = \frac{G_i}{G_{\text{H}_2\text{S}}^0} = G_i \frac{G_t^0}{G_{\text{H}_2\text{S}}^0} \frac{1}{G_t} [=] \frac{g_i \text{ producido}}{g_{\text{H}_2\text{S}} \text{ "alimentado"}} \quad 3.44$$

Expresado en función de los átomos que constituyen al componente *i*, suponiendo que son el azufre y el hidrógeno, el rendimiento referido a los átomos que constituyen al H₂S como reactivo de referencia, tiene que ser calculado como sigue:

$$Y_{\text{S,i}} = \frac{F_{\text{at S,i}}}{F_{\text{at S,H}_2\text{S}}^0} = \frac{G_{\text{S,i}}}{G_{\text{S,H}_2\text{S}}^0} [=] \frac{\text{atomos(gramos)}_{\text{S,i}} \text{ producido}}{\text{atomos(gramos)}_{\text{S,H}_2\text{S}} \text{ alimentado}} \quad 3.45$$

$$Y_{H,i} = \frac{F_{at H,i}}{F_{at H,H_2S}^0} = \frac{G_{H,i}}{G_{H,H_2S}^0} [=] \frac{\text{atomos(gramos)}_{H,i} \text{ producido}}{\text{atomos(gramos)}_{H,H_2S} \text{ alimentado}} \quad 3.46$$

3.5.5.3 Selectividad

La selectividad se puede considerar como una medida del direccionamiento de la reacción, ya que esta nos indica hacia qué productos se favorece la reacción en ciertas condiciones de operación. También, cuando se trata de una reacción en fase heterogénea nos brinda un panorama de las características del catalizador utilizado, así como también una visión general de los factores que podrían estar influyendo en la reacción, viéndolo desde un punto de vista estructural del catalizador, se podría llegar a deducir cuales de los sitios o compuestos activos son los que están tomando lugar en la reacción catalítica o por medio de que mecanismo se está realizando la reacción. Matemáticamente nos indica la cantidad de compuesto producido en relación a la cantidad de reactivo que reacciona y se expresa de la siguiente forma, ya sea en base másica o base molar:

$$S_{Fi} = \frac{Y_{Fi}}{X_{H_2S}} [=] \frac{\text{mol}_i \text{ producido}}{\text{mol}_{H_2S} \text{ convertido}} \quad 3.47$$

$$S_{Gi} = \frac{Y_{Gi}}{X_{H_2S}} [=] \frac{\text{g}_i \text{ producido}}{\text{g}_{H_2S} \text{ convertido}} \quad 3.48$$

En términos atómicos, dichas selectividades son expresadas para carbono e hidrógeno de la siguiente manera:

$$S_{S,i} = \frac{Y_{S,i}}{X_{S,H_2S}} [=] \frac{\text{atomos}_{S,i} \text{ producido}}{\text{atomos}_{S,H_2S} \text{ convertidos}} \quad 3.49$$

$$S_{H,i} = \frac{Y_{H,i}}{X_{H,H_2S}} [=] \frac{\text{atomos}_{H,i} \text{ producido}}{\text{atomos}_{H,H_2S} \text{ convertidos}} \quad 3.50$$

3.5.6 Velocidades de reacción y constantes de desactivación

Los perfiles de conversión vs tiempo de reacción, así como de rendimiento vs tiempo de reacción, permiten evaluar de manera exacta velocidades de reacción en el caso de operar el reactor en régimen diferencial. En el caso de una operación integral del reactor, las velocidades de reacción son aproximadas al "rendimiento espacio velocidad" o "space time yield". Este último es calculado a partir del azufre para el componente i relativo al azufre alimentado en el H₂S:

$$r(t) \approx \text{STY}(t) = \frac{G_{S,i}(t)}{G_{S,H_2S}^0} \frac{1}{(W/G_{S,H_2S}^0)} \quad 3.51$$

Como puede verse, STY al igual que la velocidad de reacción, es una función del tiempo de reacción, por lo que, en presencia de desactivación, su valor usualmente disminuye. La forma de evaluar la caída de actividad es mediante la comparación de velocidades de reacción, a un tiempo t con respecto al valor inicial $t=0$, mediante una función de desactivación de notada por Φ_i :

$$\Phi_i = \frac{r_i(t)}{r_i^0} \approx \frac{STY_i(t)}{STY_i^0} \quad 3.52$$

Para evaluar la velocidad inicial es recomendable ajustar los datos r vs t a una función $f(t)$, la cual al ser evaluada en cero resulta en la velocidad inicial, es decir, en ausencia de cualquier desactivación:

$$r_i^0(0) = f(0) \quad 3.53$$

Al comparar los valores de Φ_i para las diferentes reacciones, es posible también comparar cuál de ellas es más susceptible a la desactivación.

3.6 TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES: EJEMPLO

En esta sección se presenta un ejemplo de la forma en la cual la información experimental es tratada para obtener, a final de cuentas, los valores de los calificadores del desempeño catalítico para un experimento. Para lo anterior es indispensable realizar el balance de masa correspondiente.

Para el ejemplo presentado aquí se tienen las siguientes condiciones de operación como punto de partida:

- Peso de catalizador (w_{cat}) = 0.1000 g
- Flujo volumétrico total alimentado al reactor ($F_{\text{vol}}^0 = 47.7$ sccm)
- Relación molar teórica en %mol:
H₂O/N₂/ SO₂/CO₂/H₂S/COS+CS₂ de 23/52.7/2.9/14.7/5.8/0.9.
- Espacio velocidad teórico ($W/F_{\text{H}_2\text{S}}^0$)= 11.0 g_{cat} h/mol H₂S

3.6.1 Flujos alimentados al reactor

Primeramente, a partir del flujo volumétrico total alimentado al reactor, se calcula el flujo molar total alimentado al reactor utilizando Ley del Gas Ideal mediante la siguiente ecuación:

$$F_T^0 = \frac{PF_{\text{vol}}^0}{RT}$$

Sustituyendo valores:

$$F_T^0 = \frac{(1\text{atm})(47.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}})}{(0.0825 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}})(20 + 273.15)\text{K}} = 1.98 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Los flujos molares alimentados por componente se evalúan utilizando la composición molar del “by-pass” del reactor la cual se obtiene mediante análisis cromatográfico. Para el ejemplo presentado en esta sección, correspondiendo a lo siguiente:

Tabla 3-11 Fracciones molares de componentes. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	valor
H ₂ S	7.63 × 10 ⁻²
CO ₂	1.84 × 10 ⁻¹
OXIGENO	3.00 × 10 ⁻⁴
NITROGENO	6.92 × 10 ⁻¹
SO ₂	3.65 × 10 ⁻²
COS	1.04 × 10 ⁻²
CS ₂	6.00 × 10 ⁻⁴
Total	1.00

Por lo tanto, utilizando la Ecuación 3.4, el flujo alimentado de estos componentes es el siguiente:

$$F_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 1.19 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{h}} (0.0763) = 9.08 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Para el resto de los componentes, el flujo molar de entrada se reporta en la Tabla 3-12.

Tabla 3-12 Flujos molares a la entrada del reactor. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	mol/h
H ₂ S	9.08 × 10 ⁻³
CO ₂	2.18 × 10 ⁻²
OXIGENO	3.57 × 10 ⁻⁵
NITROGENO	8.24 × 10 ⁻²
SO ₂	4.34 × 10 ⁻³
COS	1.24 × 10 ⁻³
CS ₂	7.14 × 10 ⁻⁵
H ₂ O	4.39 × 10 ⁻³
F _T ⁰	0.12
Total excluyendo al N ₂	4.10 × 10 ⁻²

En términos másicos utilizando la Ecuación 3.5 y la Ecuación 3.6 se calculan los flujos másicos por componente a la entrada del reactor. Los valores correspondientes están contenidos en la Tabla 3-13.

Tabla 3-13 Flujos másicos a la entrada del reactor. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	g/h
H ₂ S	3.09×10 ⁻¹
CO ₂	9.60×10 ⁻¹
OXIGENO	1.14×10 ⁻³
NITROGENO	2.31
SO ₂	2.78×10 ⁻¹
COS	7.42×10 ⁻²
CS ₂	5.42×10 ⁻³
H ₂ O	8.51×10 ⁻²
Total	4.02
Total excluyendo al N ₂	1.71

En términos atómicos utilizando la Ecuación 3-15, para el caso del azufre en H₂S, se tiene lo siguiente:

$$F_{\text{atS,H}_2\text{S}} = F_i \frac{n_{\text{azufre}}}{\text{molécula}} = (9.08 \times 10^{-3}) \left(1 \frac{\text{at}}{\text{molécula}} \right) = 9.08 \times 10^{-3} \frac{\text{at S}}{\text{h}}$$

De manera análoga se realiza el cálculo para los demás átomos en los componentes, como se muestra en la Tabla 3-14.

Tabla 3-14 Flujos por átomos de azufre, carbono, hidrogeno y oxígeno que constituyen a los diferentes componentes. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	FLUJOS POR ATOMO			
	Átomos S/h	Átomos C/h	Átomos H/h	Átomos O/h
H ₂ S	9.08×10 ⁻³	0	1.82×10 ⁻²	0.0
CO ₂	0.0	2.18×10 ⁻²	0.0	4.37×10 ⁻²
OXIGENO	0.0	0.0	0.0	7.47×10 ⁻⁵
SO ₂	4.35×10 ⁻³	0.0	0.0	8.69×10 ⁻³
COS	1.23×10 ⁻³	1.23×10 ⁻³	0.0	1.23×10 ⁻³
CS ₂	1.43×10 ⁻⁴	7.14×10 ⁻⁵	0.0	0.0
H ₂ O	0.0	0	9.45×10 ⁻³	4.72×10 ⁻³
TOTALES	1.48×10 ⁻²	2.31×10 ⁻²	2.76×10 ⁻²	5.84×10 ⁻²

En términos másicos por átomo, con la Ecuación 3.19, para el caso del azufre, se tiene lo siguiente:

$$G_{S,H_2S}^0 = 32F_{S,H_2S}^0 = (32)(9.08 \times 10^{-3} \frac{\text{at S}}{\text{h}}) = 0.29 \frac{\text{g S}}{\text{h}}$$

De igual manera, se calculan los demás flujos másicos, para las diferentes especies, como se muestra en la Tabla 3-15.

Tabla 3-15 Flujos másicos de S, C, H y O por componente a la entrada del reactor. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	FLUJOS MASICOS POR ATOMO EN COMPONENTE			
	Azufre g/h	Carbono g/h	Hidrógeno g/h	Oxígeno g/h
H ₂ S	2.90×10 ⁻¹	0.0	1.82×10 ⁻²	0.0
CO ₂	0.0	2.62×10 ⁻¹	0.0	6.98×10 ⁻¹
OXIGENO	0.0	0.0	0.0	1.20×10 ⁻³
SO ₂	1.39×10 ⁻¹	0.0	0.0	1.39×10 ⁻¹
COS	3.94×10 ⁻²	1.48×10 ⁻²	0.0	1.97×10 ⁻²
CS ₂	4.57×10 ⁻³	8.57×10 ⁻⁴	0.0	0.0
H ₂ O	0.0	0.0	9.45×10 ⁻³	7.56×10 ⁻²
TOTALES	4.74×10 ⁻¹	2.78×10 ⁻¹	2.76X×10 ⁻²	9.34×10 ⁻¹

3.6.2 Flujos a la salida del reactor

El gas que sale del reactor fue analizado por cromatografía de gases, detectándose la presencia de H₂S, CO₂, COS, CS₂ y H₂O, correspondiendo a los reactantes no convertidos a diferencia del SO₂, el cual se consume casi totalmente en la reacción; además de nitrógeno que es inerte y estándar interno. La composición de dicha corriente fue la siguiente:

Tabla 3-16 Flujos másicos de S, C, H y O por componente a la entrada del reactor. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	Áreas cromatográficas
H ₂ S	10279.10
CO ₂	63677.1
OXIGENO	53.90
NITROGENO	170811.60
SO ₂	0.00
COS	578.90
CS ₂	269.50
H ₂ O	5231.80

Ahora que se han calculado los flujos a la entrada del reactor, se puede calcular los flujos a la salida, primero calculando los flujos molares a la salida por el método del estándar interno con la Ecuación 3.8, la cual se puede simplificar, cómo se muestra a continuación:

Para el caso del H₂S

$$F_{H_2S} = \frac{F_{N_2}^0}{(A_{N_2} C_{F_{N_2}})} (A_{H_2S} C_{F_{H_2S}})$$

Sustituyendo los valores en la ecuación y resolviendo:

$$F_{H_2S} = \frac{8.24 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{(170811.6)(4.32 \times 10^{-4})(10279.1)(3.13 \times 10^{-4})} = 3.59 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

El flujo total se calcula con la Ecuación 3.34.

Tabla 3-17 Flujos molares de productos en fase gas a la salida del reactor. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	mol/h
H ₂ S	3.59X10 ⁻³
CO ₂	2.18X10 ⁻²
OXIGENO	2.86X10 ⁻⁵
NITROGENO	F ⁰ _{N₂}
SO ₂	0.0
COS	1.46X10 ⁻⁴
CS ₂	5.63X10 ⁻⁵
H ₂ O	4.98X10 ⁻³
Total excluyendo al N ₂	3.06X10 ⁻²

Para el cálculo de los flujos máscicos a la salida, conociendo los valores de los flujos molares a la salida del reactor y los pesos moleculares, se utiliza la Ecuación 3.12 y la Ecuación 3.13, para el flujo total de salida.

Sustituyendo y resolviendo para los flujos máscicos a la salida para el H₂S

$$G_{H_2S} = (3.59 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{h}})(34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 1.22 \times 10^{-1} \frac{\text{g}}{\text{h}}$$

Tabla 3-18 Flujos másicos de producto en fase gas. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	g/h
H ₂ S	1.22×10 ⁻¹
CO ₂	9.60×10 ⁻¹
OXIGENO	9.14×10 ⁻⁴
NITROGENO	G ⁰ _{N₂}
SO ₂	0.0
COS	8.76×10 ⁻³
CS ₂	4.28×10 ⁻³
H ₂ O	8.97×10 ⁻²
Total excluyendo al N ₂	1.19

Notar que el flujo de nitrógeno, el estándar interno, se asume igual a la entrada y a la salida.

Tabla 3-19 Flujos atómicos para azufre, carbono e hidrogeno con flujos másicos por compuesto a la salida del reactor. Referencia interna IMP, 2011

Componente	azufre		carbono		hidrógeno	
	At/h	g/h	At/h	g/h	At/h	g/h
H ₂ S	3.58×10 ⁻³	1.15×10 ⁻¹	0.0	0.0	7.17×10 ⁻³	7.17×10 ⁻³
CO ₂	-	-	2.18×10 ⁻²	2.62×10 ⁻¹	-	-
SO ₂	0.0	0.0	-	-	-	-
COS	1.46×10 ⁻⁴	4.67×10 ⁻³	1.46×10 ⁻⁴	1.75×10 ⁻³	-	-
CS ₂	1.13×10 ⁻⁴	3.60×10 ⁻³	5.63×10 ⁻⁵	6.76×10 ⁻⁴	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	1.10×10 ⁻²	1.10×10 ⁻²
Sx	1.10×10 ⁻²	3.51×10 ⁻¹	-	-	-	-
TOTALES	1.48×10 ⁻²	4.74×10 ⁻¹	2.20×10 ⁻²	2.64×10 ⁻¹	1.81×10 ⁻²	1.81×10 ⁻²

3.6.3 Recuperación global

Ya que se ha calculado el flujo másico a la entrada y a la salida del reactor, se calcula el porcentaje de recuperación para el sistema, el cual se obtiene por medio de la Ecuación 3.14, de la siguiente manera:

Sustituyendo y resolviendo:

$$\%Recup = \frac{1.19 \frac{g}{h}}{1.71 \frac{g}{h}} 100 = 69.2\%$$

Para determinar el % de recuperación de azufre, que es el componente que se desea recuperar, utilizamos la misma ecuación, pero solo sumando las especies que contienen azufre, como ecuación alterna a la Ecuación 3.35 como se muestra a continuación:

$$\% \text{Recup. azufre} = \frac{G_{\text{H}_2\text{S}} + G_{\text{SO}_2} + G_{\text{COS}} + G_{\text{CS}_2}}{G_{\text{H}_2\text{S}}^0 + G_{\text{SO}_2}^0 + G_{\text{COS}}^0 + G_{\text{CS}_2}^0} 100$$

Sustituyendo y resolviendo:

$$\begin{aligned} \% \text{Recup. azufre} &= \frac{(1.22 \times 10^{-1} + 0.0 + 8.76 \times 10^{-3} + 4.28 \times 10^{-3}) \frac{\text{g}}{\text{h}}}{(3.09 \times 10^{-1} + 2.78 \times 10^{-1} + 7.42 \times 10^{-2} + 5.42 \times 10^{-3}) \frac{\text{g}}{\text{h}}} 100 \\ &= 20.0\% \end{aligned}$$

Los valores de % de recuperación, tanto global como para el azufre, indican niveles de recuperación “bajos” para las especies contenidas en la fase gas y, por consecuencia, la masa faltante para cerrar el balance corresponde al azufre elemental producido durante la reacción.

3.6.4 Conversiones

La conversión puede ser calculada por componente o bien por átomo asociado a un componente. Para ejemplificar el cálculo, utilizando la Ecuación 3.41, la conversión del azufre contenido en el H₂S involucra los átomos o gramos de azufre de este componente a la entrada y salida del reactor, quedando de la siguiente forma:

$$X_{\text{S,H}_2\text{S}} = \frac{G_{\text{S,H}_2\text{S}}^0 - G_{\text{S,H}_2\text{S}}}{G_{\text{S,H}_2\text{S}}^0} = \frac{2.90 \times 10^{-3} - 1.15 \times 10^{-1}}{2.90 \times 10^{-3}} = 60.5\%$$

Calculando en forma análoga la conversión de los diferentes átomos contenidos en los diversos compuestos alimentados al reactor, se tiene la información que se incluye en la Tabla 3-20:

Tabla 3-20 Conversiones por átomo en los diferentes componentes ingresados al reactor. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	Azufre (S)	Carbono (C)	Hidrógeno (H)	Oxígeno (O)
H ₂ S	60.5	-	60.5	-
SO ₂	100.00	-	-	100.0
COS	88.2	87.6	-	86.0
CS ₂	21.2	17.1	-	-

3.6.5 Rendimientos

Del mismo modo que para la conversión, el rendimiento puede ser calculado con la Ecuación 3-45 para un componente específico o bien referido a los diferentes átomos que lo constituyen. El rendimiento de átomos de un mismo tipo para los diferentes componentes, ofrece una idea de la forma en la que fueron estos redistribuidos durante la reacción. Para el azufre contenido en el H₂S, el rendimiento se evalúa conociendo los flujos atómicos (o másicos) a la entrada y salida del siguiente modo:

$$Y_{(at)S,i} = \frac{G_{S,i}}{G_{S,H_2S}^0} = \frac{1.15 \times 10^{-1}}{4.74 \times 10^{-1}} 100 = 24.2\%$$

Para el resto de los componentes que contienen azufre, el rendimiento base átomos de azufre se incluye en la Tabla 3-21.

Tabla 3-21 Rendimientos en % por átomos en componentes. Referencia interna IMP, 2011

COMPONENTE	Azufre	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno
	S en i	C en i	H en i	O en i
H ₂ S	24.2	0	39.5	0
SO ₂	0	0	0	0
COS	1.0	0.6	0	0.3
CS ₂	0.8	0.2	0	0
Sx	74.0			
TOTALES	100.0	95.1	100.0	84.4

3.6.6 Selectividades

Finalmente para el cálculo de la selectividad se procede del mismo modo que lo referido para la conversión y el rendimiento, con la Ecuación 3.48. Calculando, por ejemplo, la selectividad del azufre convertido contenido en el H₂S hacia azufre elemental, se tiene lo siguiente:

$$S_{S,Sx} = \frac{G_{S,H_2S}}{G_{S,H_2S}^0} = \frac{3.50 \times 10^{-1}}{4.74 \times 10^{-1} - 1.15 \times 10^{-1}} 100 = 97.7\%$$

3.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] R. A van Santen, P. W. N. M. van Leeuwen, Stud. Surf. Sci. & Catal., 123-375. (2000)
- [2] C. Perego and S. Peratello, Catalysis Today 52-133 (1999)
- [3] S. Hasebe, Computers and Chemical Engineering, 29-57 (2004)

-
- [4] Robert H. Perrit. Manual del Ingeniero Químico - Perry Tomo I - 6ta Edición 2577 (1994)
- [5] B. Gene Goar and S. Fenderson, Fundamentals of Sulfur Recovery by the Claus Process, The Laurance Reid Gas Conditioning Conference Norman, Oklahoma March 3, (1996)
- [6] V. Martínez Ortiz, Actualización y mejora de un programa para simular el proceso de recuperación de azufre, Ph. Tesis, UNAM 1- 5 (2000)
- [7] R. Quintana Solórzano, Single-Event Microkinetics for Coking in Catalytic Cracking, Ph D. Thesis, Grent University 8-3 (2006)
- [8] A.L. Kohl, R. B. Nielsen. Gas Purification, 5th Edition, Edited by Elsevier, 22 (1997)



CAPITULO 4. EVALUACION DE PROPIEDADES CATALITICAS DE MATERIALES EN EL PROCESO SUPERCLAUS

Este Capítulo está dedicado a presentar y discutir algunos resultados de las pruebas experimentales realizadas en la unidad de micro-reacción (U-SCLAUS) descrita en detalle en el Capítulo 3, al ser operada en los modos de Reactor 1 y Reactor 3. El uso de cuarzo como diluyente fue requerido en los experimentos debido a que muchos de los materiales de referencia, catalizadores restaurados (caso Reactor 1) y prototipos formulados (caso Reactor 3) exhibieron una alta actividad. La inocuidad del diluyente sobre todas las reacciones estudiadas fue cuidadosamente verificada.

De manera particular y tomando como base lo comentado en el Capítulo 1, la operación en modo de Reactor 1 fue enfocada en analizar el desempeño catalítico de materiales de referencia y catalizadores restaurados no sólo la reacción Claus sino también la hidrólisis de sulfuros (CS_2 y COS). El diseño experimental consideró primero el estudio de estas reacciones en forma independiente y, en una segunda etapa, dichas reacciones de manera simultánea.

Relativo a la operación en modo de Reactor 3, se llevó a cabo la oxidación directa del H_2S (denotada en la literatura como reacción SuperClaus) sobre materiales de referencia y catalizadores desarrollados en el IMP. Con la finalidad de sistematizar el estudio, el diseño experimental consideró migrar en forma progresiva de un escenario de alimentación ideal (sin vapor de agua) hacia escenarios donde el vapor de agua forma parte de la mezcla de reactantes (resultados usando 10% mol de agua son reportados). Con la finalidad de hacer una selección de prototipos SuperClaus para ser evaluados en la presencia de vapor de agua, la reacción Claus en ausencia de agua fue también estudiada sobre ciertos materiales.

A pesar de que por cuestiones de confidencialidad información detallada de preparación, composición y propiedades físico-químicas de los materiales evaluados no es reportada, a partir de los resultados de desempeño catalítico presentados en este Capítulo es posible jerarquizar entre catalizadores utilizando como herramienta los calificadores del desempeño catalítico, p. ej., conversión y selectividad, definidos en el Capítulo 3.

4.1 OPERACIÓN EN MODO DE REACTOR 1

4.1.1 Claus “seca”

4.1.1.1 Pruebas en blanco: reactor vacío

Esta prueba fue llevada a cabo para confirmar la inocuidad del reactor en la reacción Claus. El ensayo se llevó a cabo en la forma en que se evalúa cualquier sistema catalítico, es decir, haciendo el análisis cromatográfico del “by-pass” para confirmar la composición teórica de la alimentación seguida por la etapa de “reacción” en la cual los reactantes se hacen pasar a través del reactor analizando el efluente proveniente del mismo mediante cromatografía. En el ensayo, el reactor empleado se encontraba vacío. Las condiciones de proceso empleadas son las siguientes, siendo pertinente destacar que la relación molar de H_2S/SO_2 en la alimentación fue mantenida en 2.0 ajustándose a la estequiometría de la reacción Claus:

- Temperatura= 250, 300 °C
- Masa de catalizador (w_{cat})= 0.0 g.
- Masa de inerte (w_{diluy})= 0.0 g.
- Flujo total alimentado al reactor = 60 sccm
- Composición teórica alimentada, % mol
 - $H_2S = 4.6$
 - $SO_2 = 2.3$
 - Inertes ($N_2 + CO_2$) = 93.1

Sobre la base de la información suministrada por el análisis cromatográfico, se concluye que el material del que está fabricado el reactor utilizado en la experimentación es inerte a la reacción Claus, observar Figura 4-1. En otras palabras, al alinear el reactor, las áreas del H_2S y del SO_2 se conservaron sin cambio ó variación respecto a lo observado para el análisis del “by-pass”.

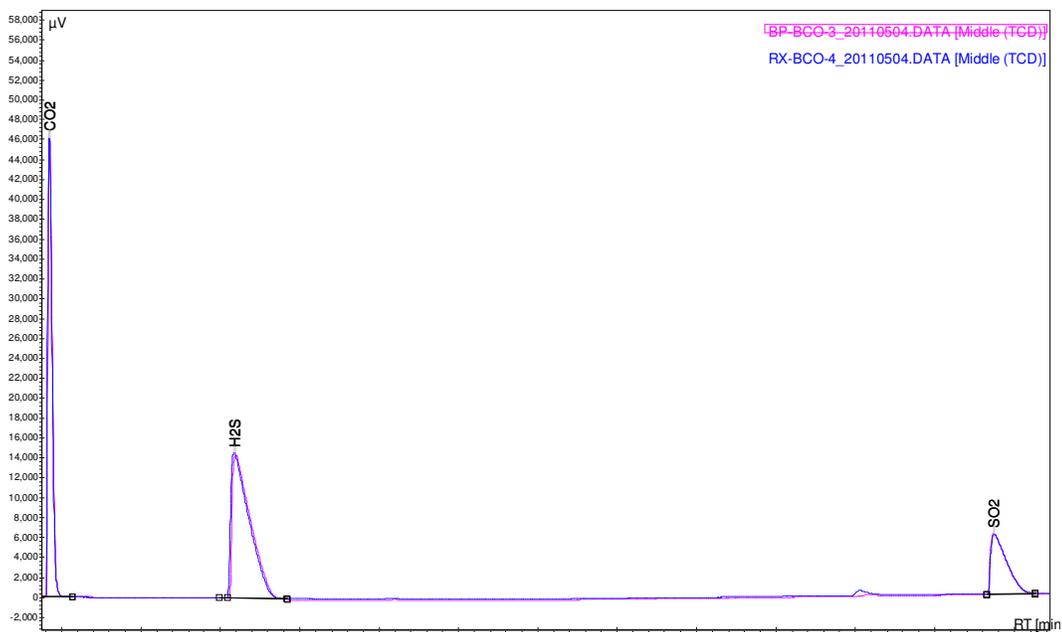


Figura 4-1. Cromatogramas mostrando la intensidad de los picos de H₂S y SO₂ para análisis de "by-pass" y efluente de reacción, durante una prueba en blanco. Referencia interna IMP, 2011

4.1.1.2 Claus "seca" sobre materiales de referencia puros

Una serie de experimentos exploratorios fueron llevados a cabo sobre catalizadores de referencia sin el uso de diluyentes a condiciones de operación (espacio velocidad - $W_{cat}/F_{H_2S}^o$ - y temperatura) cercanas a las del escenario industrial lo cual fue ilustrado en el Capítulo 1. De manera particular, los materiales evaluados bajo tales condiciones fueron los siguientes:

- Catalizador Reactor 1 gastado, denotado como CCL-G. Esta muestra estuvo al menos 5 años en operación comercial.
- Catalizador Reactor 1 gastado, lavado y calcinado referido como CCL-GLC, y
- Catalizador Reactor 1 fresco (nuevo) codificado como CCL-F.

Los catalizadores fueron mallados utilizando tamices con la finalidad de tener partículas entre 80-150 micras. Lo anterior de hecho aplica para todas las pruebas catalíticas a que se hace referencia en el presente Capítulo. Las condiciones de operación a detalle empleadas en estos experimentos son enlistadas abajo. Notar que, como es común en la práctica industrial, en la alimentación se empleó una relación molar H₂S/SO₂ de 2.0, lo cual es requerido por la estequiometría de la reacción Claus:

- Temperatura= 250 °C

-
- Peso catalizador = 0.5 g.
 - Peso de inerte = 0.0 g.
 - Flujo total alimentado al reactor = 60 sccm
 - Espacio velocidad ($W_{\text{cat}}/F^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$) = 89 g_{cat}h/mol
 - Composición teórica alimentada, % mol
 - H₂S = 4.6
 - SO₂ = 2.3
 - Inertes = 93.1

Los resultados de actividad catalítica en estos experimentos reportaron, para todos los materiales citados arriba, una actividad muy vigorosa a la reacción Claus con conversiones de H₂S y SO₂ superiores al 95% correspondiendo a valores cercanos a los del equilibrio termodinámico[1] (Capítulo 2). Bajos tales condiciones resulta imposible poder diferenciar el comportamiento catalítico de las diferentes muestras. La Figura 4-2 contiene una fotografía del reactor después de la reacción, siendo evidente la formación de azufre elemental el cual se deposita en la parte inferior del reactor en las paredes.

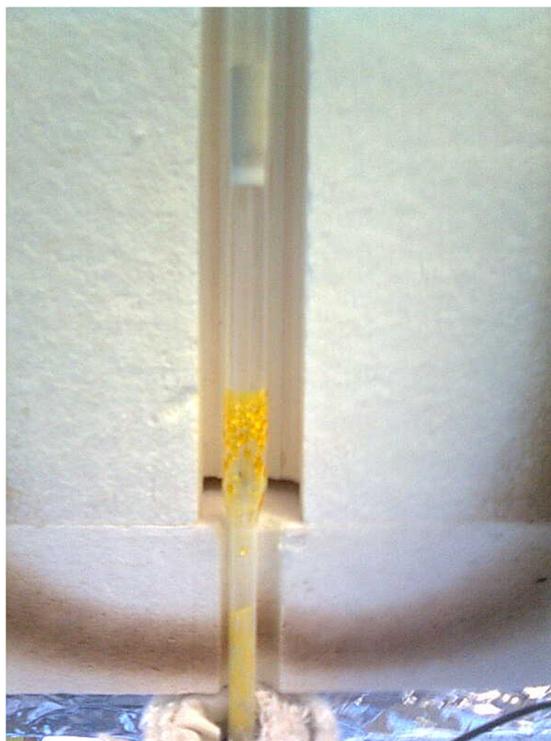


Figura 4-2. Fotografía del reactor insertado en el horno de calentamiento mostrando la acumulación de azufre elemental en el fondo del reactor al final de las pruebas experimentales con catalizadores de referencia puros. Planta de micro reacción U-SCLAUS. Referencia interna IMP, 2011

Notar que el azufre elemental no fluye por completo hacia la zona del condensador lo que indica que la zona inferior del horno y del reactor se encontraba a una temperatura por debajo del punto de fusión del azufre. Para prevenir taponamientos que puedan causar problemas operativos como pudieran ser la ruptura del reactor por incremento en la presión del sistema, es importante tratar de evitar la acumulación de azufre en la parte baja del reactor lo cual sugiere un control minucioso de la temperatura en esta zona.

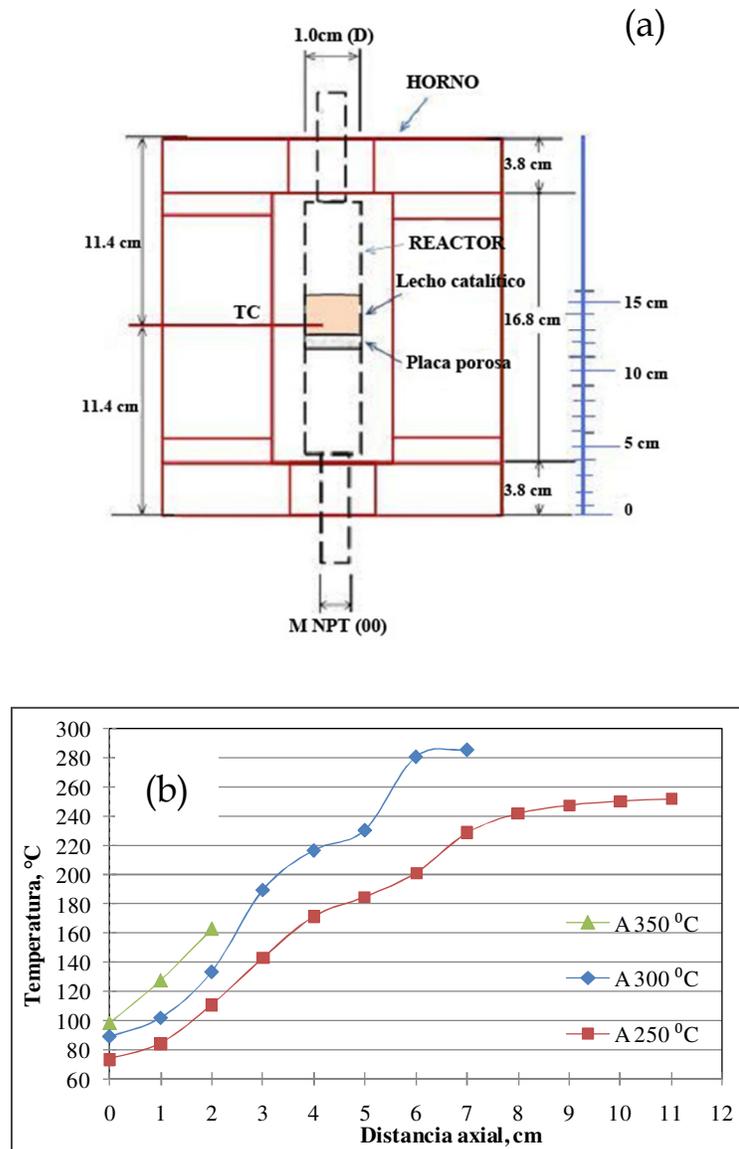


Figura 4-3. (a) Reactor acoplado al horno de calentamiento mostrando longitudes de referencia (b) Perfil de temperatura en el horno y el reactor en función a la posición axial. La temperatura de control del horno fue fijada en 250, 300 y 350 °C. Referencia interna IMP, 2011

Considerando que la temperatura de fusión del azufre está en el orden de los 115 -120 °C, la parte inferior del reactor tiene que ser calentada al menos a esta temperatura. Para confirmar la presencia de puntos fríos en la parte inferior del horno y del reactor, se determinó la distribución de temperaturas axial del horno calentando el horno a una temperatura específica, 250, 300 y 350 °C, y desplazando verticalmente un termopar axial partiendo de la posición del lecho catalítico, que es donde se ubica el termopar de control. Los resultados de estas mediciones se resumen en la Figura 4-3. La temperatura decrece conforme el termopar desciende observándose que, incluso a 350 °C, el extremo inferior del horno, ubicado donde finaliza la “zona muerta” del mismo, reporta temperaturas inferiores a 100 °C. Este último un valor por debajo de la temperatura de fusión del azufre elemental. A partir de estos resultados y considerando la ausencia de calentamiento en la parte inferior del horno, resulta indispensable calentar con traza de calentamiento al reactor en esta posición.

4.1.1.3 Prueba en blanco con diluyente (cuarzo) en reactor

Debido a que la reacción de Claus fue muy vigorosa sobre los catalizadores “puros” referidos en la sección 4.1.1.2 (incluido el catalizador comercial gastado) reportando conversiones de H₂S por encima del 95%, dichos valores pueden ser abatidos reduciendo la severidad de reacción, espacio velocidad. Esto último puede ser logrado a través del manejo de un mayor flujo molar de reactivos en la alimentación hacia al reactor y/o del uso de una menor cantidad de catalizador en el lecho. Ambas opciones tiene restricciones, la primera debida a las limitaciones de flujo de los MFC de acuerdo con lo mostrado en el Capítulo 3, mientras que la segunda tiene como recomendación no exceder una relación 5 a 1 diluyente/catalizador debiendo tomar en cuenta, de manera adicional, la relación D_t/L_b. Las altas conversiones de H₂S fueron finalmente abatidas aumentando en lo posible el flujo de alimentación de H₂S y diluyendo el lecho catalítico, resultados que serán mostrados más adelante.

Previo a realizar experimentos sobre lechos catalíticos, consistiendo en catalizador+diluyente, se hizo un ensayo de reacción Claus cargando en el reactor el material diluyente solo. Para tal fin se dispuso de cuarzo el cual fue molido, mallado para tener partículas entre 80 y 150 micras. Las condiciones de operación utilizadas fueron similares a las referidas arriba para los materiales puros, a saber:

- Temperatura= 250 °C
- Peso catalizador = 0.0 g
- Peso de inerte, g = 0.5 g
- Flujo total alimentado al reactor = 60 sccm
- Composición teórica alimentada, % mol
H₂S = 4.6

SO₂ = 2.3

Inertes= 93.1

Del mismo modo que fue observado para el reactor en blanco, los resultados cromatográficos indican que el cuarzo es un material inerte a la reacción Claus debido a que las áreas tanto del H₂S como del SO₂ se conservaron sin variación respecto a lo observado para el análisis de "by-pass", superpuestos a los de reacción, como se muestra en la Figura 4-3.

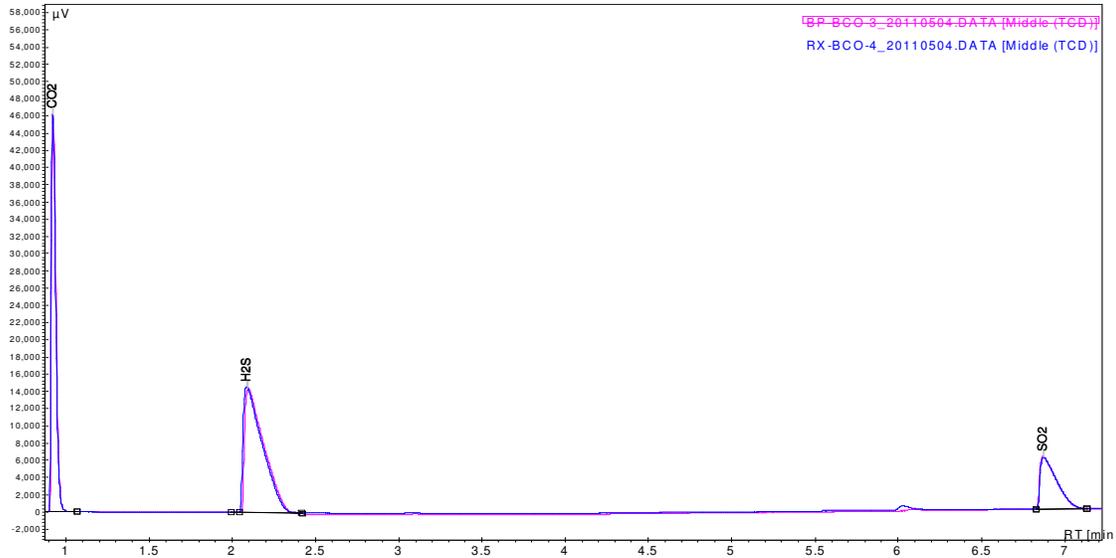


Figura 4-4. Cromatograma de detector TCD "middle" mostrando las áreas de H₂S y SO₂ durante el análisis del "by-pass" y el efluente del reactor durante la prueba en blanco sobre cuarzo. Referencia interna IMP, 2011

4.1.1.4 Claus "seca" sobre materiales de referencia diluidos

Tratando de disminuir los niveles de conversión de los materiales evaluados para la reacción de Claus en ausencia de agua, fue hasta el tercer ensayo en donde la conversión de H₂S (y SO₂) sobre el catalizador gastado pudo posicionarse en valores por debajo del 90%. En estos experimentos, el espacio velocidad fue paulatinamente reducido combinando el uso de flujos mayores de reactivos con menores masas de catalizador usando cuarzo como diluyente, manteniendo temperatura de reacción en 250 °C y conservando la composición molar de la alimentación en 4.6/2.3/93.1 de H₂S/SO₂/inerte. La relación molar de H₂S/SO₂ teórica en la alimentación fue de 2.0.

En un primer ensayo el lecho catalítico se diluyó con cuarzo en proporción 1 a 1 mezclando 0.3 g de catalizador con la misma masa de diluyente, posicionando el espacio velocidad en 44.6 g_{cat}*h/mol_{H₂S}. A tales condiciones de operación la reacción Claus siguió siendo vigorosa. En un segundo ensayo, el espacio velocidad

fue reducido hasta $10 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}$ diluyendo el lecho catalítico con cuarzo en proporción 1 a 4 catalizador/diluyente utilizando sólo 0.1 g de catalizador.

La Figura 4-5 muestra los valores de conversión de H_2S y SO_2 de los experimentos realizados de acuerdo con este segundo ensayo. Se puede observar que el catalizador CCL-F es el más activo alcanzando conversiones de H_2S de hasta 91%, seguido por el catalizador CCL-GLC, con conversiones de 87% de H_2S . El lavado quizás removió algunas especies de azufre, sulfatos probablemente, de la superficie del catalizador liberando algunos sitios adicionales para la reacción.

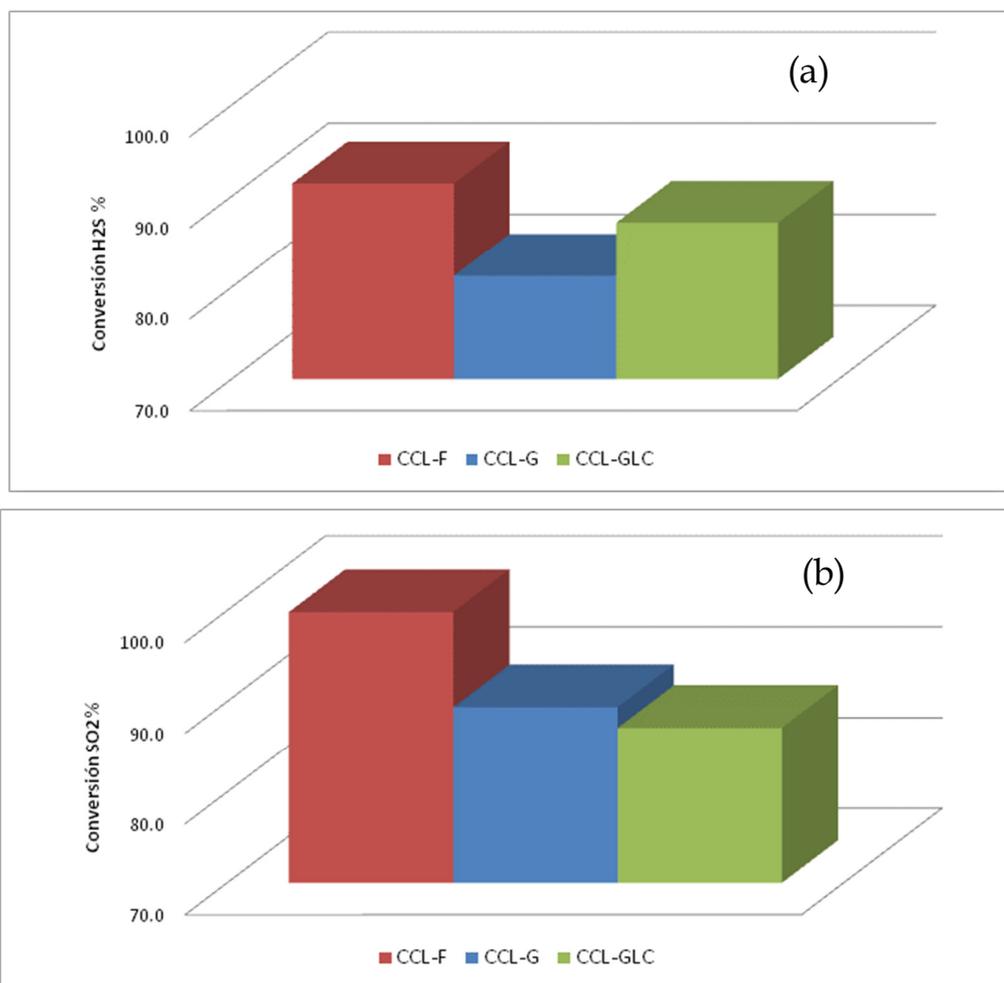


Figura 4-5. Conversión de (a) H_2S y (b) SO_2 en los experimentos llevados a cabo para estudiar la reacción Claus en seco en presencia de cuarzo como diluyente. La relación diluyente a catalizador empleada fue de 4 a 1. Referencia interna IMP, 2011

El catalizador CCL-G, que a pesar de haber concluido su vida útil al ser un material descargado del Reactor 1, alcanza conversiones de 80% de H_2S . Estos resultados, en conjunto con lo observado en experimentos anteriores, sugieren que la reacción Claus procede en forma relativamente sencilla sobre los materiales referidos. Esto es el resultado de una adecuada combinación entre las propiedades

fisicoquímicas del sólido, las condiciones de operación utilizadas y la naturaleza de la reacción (energía de activación)

De la Figura 4-5(b) se observa que a pesar que la conversión de SO₂ alcanza valores relativamente altos (> 80%) sobre los tres catalizadores investigados, es posible diferenciar entre muestras. El CCL-F es la muestra que más convierte SO₂ alcanzando valores superiores al 95% mientras que tanto la muestra CCL-G como la CCL-GLC reportan conversiones claramente inferiores.

4.1.2 Hidrólisis de sulfuros

Dentro de las posibles reacciones en el proceso Claus, las más importantes son las que involucran especies azufradas, COS y CS₂ [2], cuya formación incide de manera negativa sobre los niveles de recuperación de azufre y se asocia a la presencia de CO₂ ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), como fue referido en los Capítulos 1 y 2 de este trabajo.

Tabla 4-1 Catalizadores evaluados en el modo de Reactor 1 en la forma fresca, gastada, lavada y regenerada. Todas corresponden a muestras basadas en el catalizador comercial referido como CCL. Referencia interna IMP, 2011

CATALIZADOR	MUESTRA (ID)
FRESCO	CCL-F
GASTADO	CCL-G
GASTADO-LAVADO Y CALCINADO	CCL-GLC
GASTADO-REGENERADO 1	CCL-GR1
GASTADO-REGENERADO 2	CCL-GR2
GASTADO-REGENERADO 3	CCL-GR3
GASTADO-REGENERADO 4	CCL-GR4
GASTADO-REGENERADO 5	CCL-GR5

La identificación de las muestras evaluadas en esta sección se encuentra referida en la Tabla 4-1. Los sólidos listados tienen como origen una muestra comercial CCL (catalizador Claus) en forma fresca, gastada o regenerada. Notar que las muestras acompañadas del sufijo GR corresponden a catalizadores tratados mediante métodos químicos con la finalidad de “restaurar” su actividad original. Por razones de confidencialidad, los detalles de los tratamientos a que fueron sometidos dichos catalizadores y sus propiedades fisicoquímicas correspondientes no pueden ser compartidos.

4.1.2.1 En la ausencia de SO₂

Dentro de las posibles reacciones en el proceso Claus, las más importantes son las que involucran especies azufradas, COS y CS₂ [2], cuya formación incide de manera negativa sobre los niveles de recuperación de azufre y se asocia a la presencia de CO₂ ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), como fue referido en los Capítulos 1 y 2 de este trabajo.

Después de haber estudiado la reacción Claus en la ausencia de agua y de haber visto que las muestras de catalizador comercial incluso gastado, tienen una actividad remanente considerable para la conversión de H₂S y SO₂, algunas de las muestras fueron evaluadas en la hidrólisis de sulfuros, una reacción de alta importancia en el Reactor 1 al incidir sobre los niveles de recuperación de azufre global del proceso SuperClaus. Después de algunos experimentos preliminares para afinar condiciones de operación, particularmente en términos de espacio velocidad referido en este caso a la mezcla de COS + CS₂, las siguientes fueron las condiciones base para los experimentos discutidos en esta sección:

- Temperatura= 280 °C
- Peso catalizador = 0.1 g
- Peso de inerte = 0.4 g
- Flujo total alimentado al reactor (seco) = 47 sccm
- Espacio velocidad ($W/F^{\circ}_{\text{CS}_2+\text{COS}}$) = 84 g_{cat} h/mol
- T condensador de N₂/H₂O = 62 °C
- Composición teórica alimentada, % mol
 - H₂S = 0.0
 - SO₂ = 0.0
 - COS = 0.9
 - CS₂ = 0.1
 - Agua = 23
 - N₂ + CO₂ = 76

Notar que la composición anterior en términos de cantidad de sulfuros y vapor de agua corresponde a valores típicos manejados en la industria (ver Capítulo 1). Los experimentos de hidrólisis fueron llevados a cabo sobre las muestras CCL-F, CCL-G, CCL-GLC, CCL-GR1, CCL-GR2 y CCL-GR3 (ver Tabla 4-1). La conversión de COS y CS₂ así como el rendimiento de los diferentes componentes observados en el efluente del reactor, fueron seguidos durante casi 2 horas. El efluente del reactor consistió de COS y CS₂ no convertidos, además de H₂S, CO₂ y vapor de agua. De acuerdo con las reacciones de hidrólisis referidas al inicio de la sección, el H₂S y el CO₂ son productos directos de hidrólisis. Algunos

cromatogramas representativos de este modo de operación se incluyen en el Apéndice C.

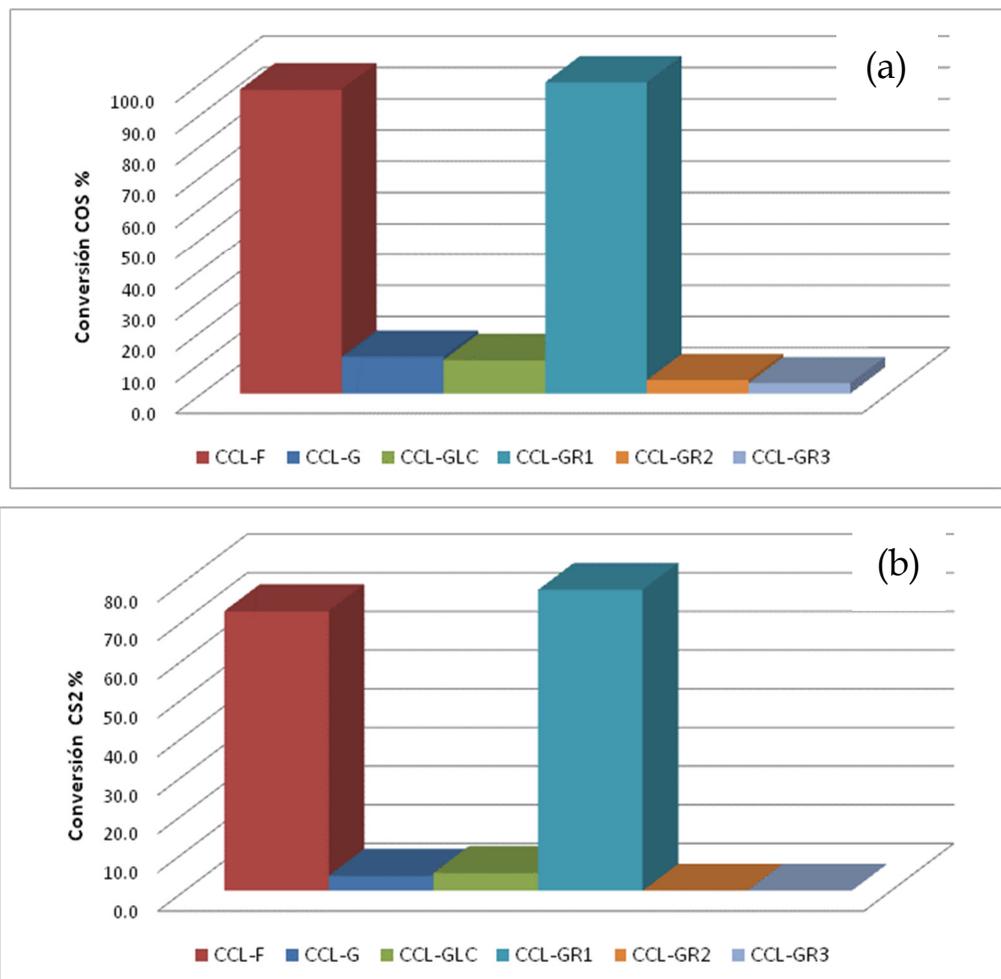


Figura 4-6. (a) Conversión de COS y (b) Conversión de CS₂ en los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS₂ en la ausencia de SO₂. Referencia interna IMP, 2011.

La Figura 4-6. (a) Conversión de COS y (b) contiene los valores de conversión inicial de COS y CS₂ mientras que la Figura 4-7. contiene los rendimientos a H₂S, Sx y CO₂ calculados a las mismas condiciones. De la Figura 4-6. (a) Conversión de COS y (b) es evidente, primeramente, que independientemente del sólido evaluado, el COS se hidroliza más rápido que el CS₂ lo cual coincide plenamente con lo reportado en la literatura [4]. La relación de actividad de hidrólisis CS₂/COS si parece ser una función del catalizador, como puede ser deducido de los gráficos de conversión correspondientes. De manera adicional, estos resultados muestran que de los catalizadores evaluados el regenerado, el denotado como CCL-GR1 exhibe una capacidad de hidrólisis comparable con la del comercial fresco referido como CCL-F, convirtiendo más del 85% del COS mientras que, respecto a la

conversión del CS_2 , el primero convierte alrededor del 70% del CS_2 contenido en la alimentación.

Respecto a los catalizadores que exhibieron una “baja actividad” de hidrólisis, es interesante notar que el catalizador CCL-G ha perdido un alto porcentaje de su capacidad de hidrólisis reportando conversiones de sólo 11% de COS y menos de 5% de CS_2 . El catalizador CCL-GLC prácticamente no modifica su actividad, respecto a lo observado sobre el catalizador CCL-G, mientras que las muestras referidas como CCL-GR2 y CCL-GR3, mostraron una actividad de hidrólisis muy baja en la conversión tanto de COS como de CS_2 posicionándose incluso por debajo de los valores observados sobre el catalizador gastado CCL-G.

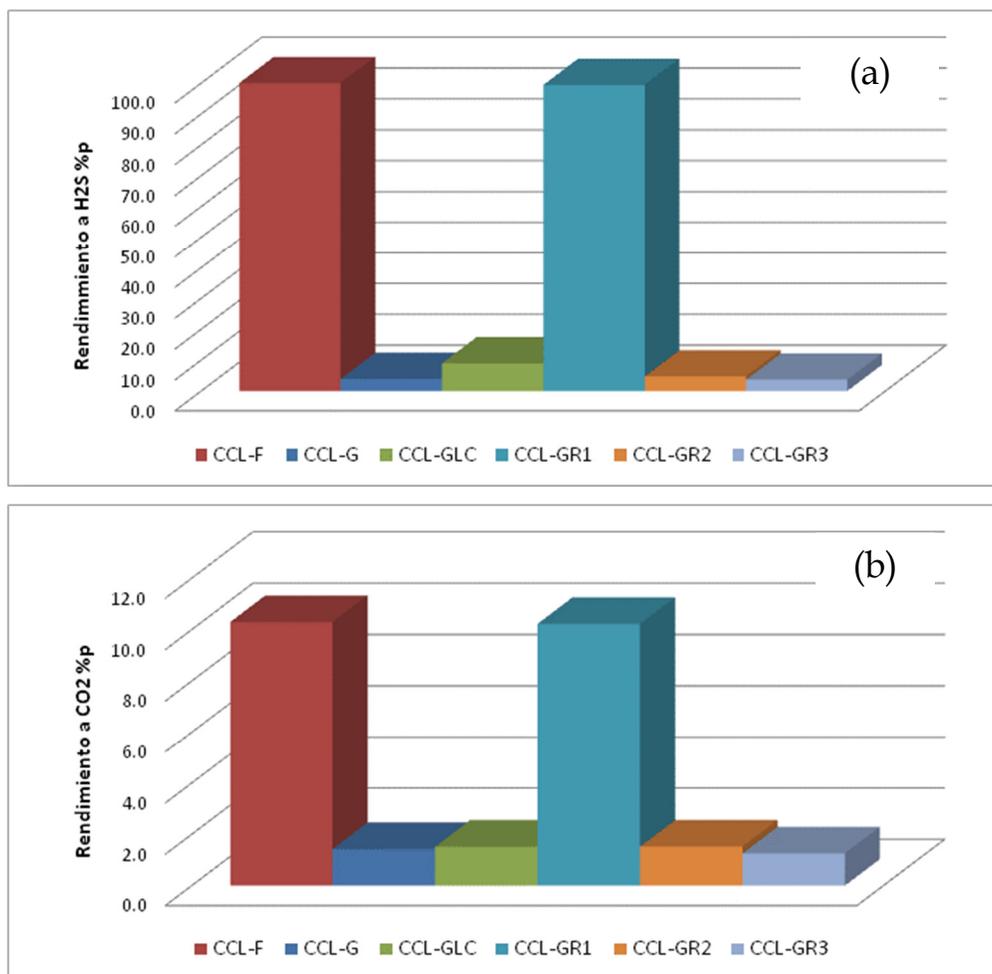


Figura 4-7. Rendimientos a: (a) H_2S y (b) CO_2 para los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS_2 en ausencia de SO_2 . Referencia interna IMP, 2011.

Los rendimientos graficados en la Figura 4-7. van en línea con lo comentado relativo a la conversión de sulfuros. En particular, aquellas muestras con la mayor actividad de hidrólisis (CCL-GR1 y CCL-F) son las que producen una mayor

cantidad de H₂S y CO₂, los cuales corresponden a productos de la reacción de hidrólisis.

4.1.2.2 *En la presencia de SO₂*

Con la finalidad de complementar la información obtenida en la sección anterior, algunos de los experimentos de hidrólisis fueron llevados a cabo incorporando SO₂ en la corriente de alimentación al reactor. Esto es importante debido a que se ha reportado que la presencia de este óxido inhibe la hidrólisis de sulfuros al establecer una adsorción competitiva sobre algunos sitios del catalizador donde también se adsorbe el COS y CS₂. Así, las condiciones de operación experimentadas para este escenario específico, fueron las siguientes:

- Temperatura= 280 °C
- Peso catalizador = 0.1 g
- Peso de inerte = 0.4 g
- Flujo total alimentado al reactor (seco) = 47 sccm
- Espacio velocidad (W/F^o_{CS₂+COS}) = 84 g_{cat} h/mol
- T condensador de N₂/H₂O = 62 °C
- Composición teórica alimentada, % mol
 - H₂S = 0.0
 - SO₂ = 2.3
 - COS = 0.9
 - CS₂ = 0.1
 - Agua = 23
 - N₂ + CO₂ = 73.7

La reacción de hidrólisis a las condiciones referidas arriba fue seguida durante casi 2 horas efectuándose análisis periódicos del efluente del reactor por cromatografía de gases. Las muestras investigadas corresponden a las evaluadas en la sección anterior. La Figura 4-8 muestra los gráficos de conversión inicial de CS₂, COS y SO₂ para los diferentes sólidos estudiados. Comparando valores con los correspondientes graficados en la Figura 4-6. (a) Conversión de COS y (b) es claro que la presencia del SO₂ inhibe parcialmente la hidrólisis tanto de CS₂ como de COS. Analizando los resultados de manera más detallada, se puede observar que la tasa de disminución en la conversión de sulfuro debido a la presencia del SO₂ es más pronunciada sobre el CS₂ y que depende del catalizador. Comparando resultados de hidrólisis sin SO₂ vs con SO₂, se observa que el catalizador CCL-GR1 reportó una caída en la conversión del COS de 99% a 62% (un 37% en términos relativos) y de CS₂ de 77% a 25% (67% relativo). Para el catalizador de referencia

fresco, CCL-F, en tanto la conversión de COS cayó de 97% a 72% (25% relativo) y de CS₂ de 72 a 32% (55% relativo). Sobre el catalizador comercial gastado, CCL-G (aplica igualmente sobre el CCL-GLC), también se observó una disminución en la actividad de hidrólisis pues la presencia de SO₂ redujo aún más la tasa de conversión del CS₂ y COS. Notar que los materiales CCL-GR2 y CCL-GR3 reportaron una mayor actividad en la conversión tanto de CS₂ como de COS. Una explicación tentativa a este comportamiento es que el SO₂ está neutralizando algunos de los sitios de naturaleza básica contenidos en estos materiales, con lo cual pudiera recuperar en forma parcial su actividad para la hidrólisis.

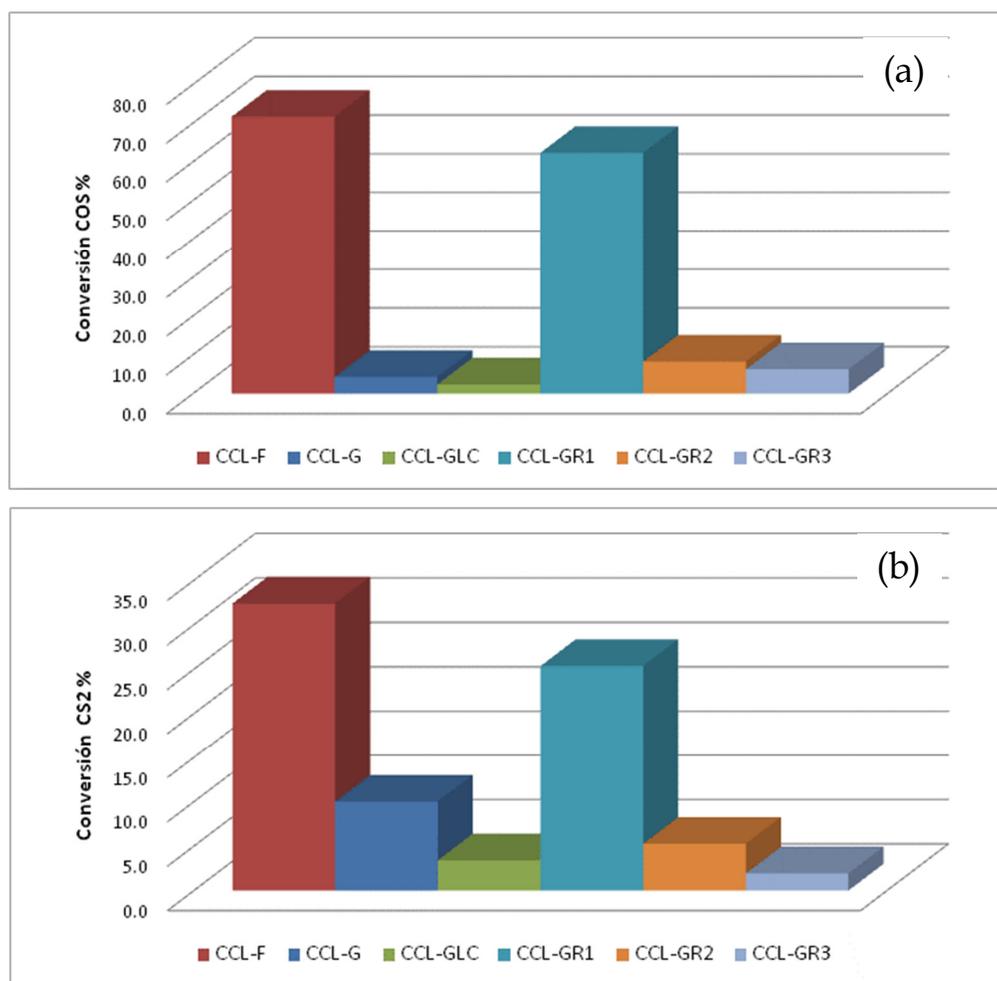


Figura 4-8. Conversión de (a) y COS, (b) CS₂ en los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS₂ en la presencia de SO₂. Referencia interna IMP, 2011.

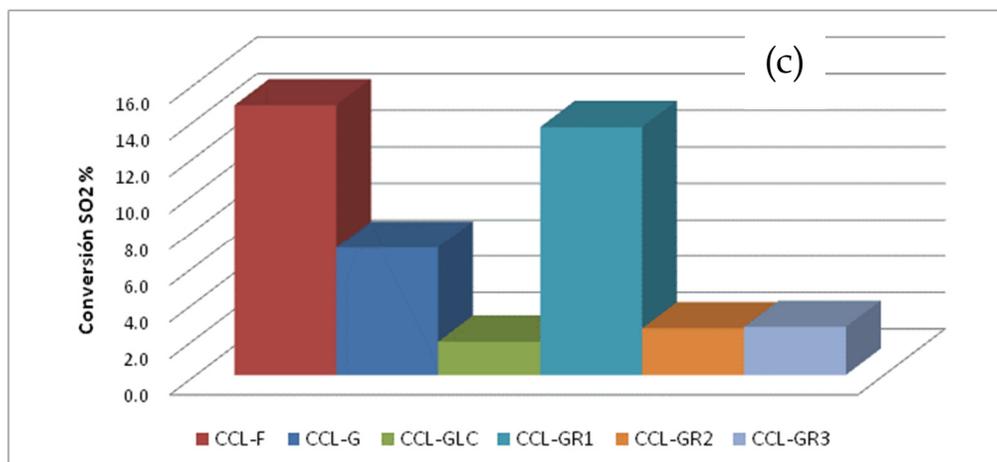


Figura 4-8. Continuación. Conversión de (c) SO₂ en los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS₂ en la presencia de SO₂. Referencia interna IMP, 2011.

Puede ser observado también en la Figura 4-8(c), que parte del SO₂ alimentado se convierte en el curso de la reacción. La mayor conversión se observa sobre aquellos sólidos que exhiben una alta actividad a la hidrólisis, el CCL-F y CCL-GR1, que convierten cerca del 15%. En las condiciones experimentadas, es claro que parte del SO₂ alimentado está reaccionando con el H₂S formado en la hidrólisis a través de la reacción Claus para producir azufre elemental (S_x) más vapor de agua. Los gráficos de rendimiento a productos confirman esta hipótesis, como será discutido más adelante.

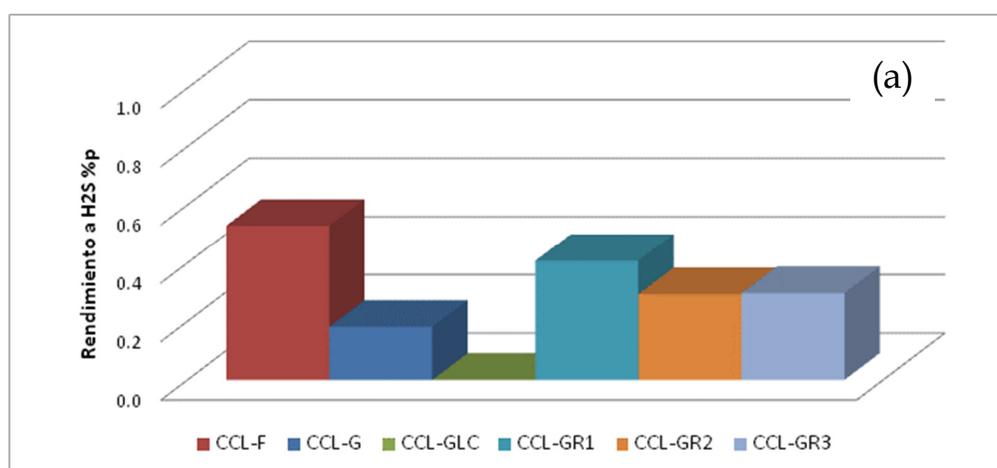


Figura 4-9. Rendimientos a: (a) H₂S, (b) SO₂ y (c) S_x para los experimentos llevados a cabo para estudiar la hidrólisis de COS y CS₂ en presencia de SO₂. Referencia interna IMP, 2011.

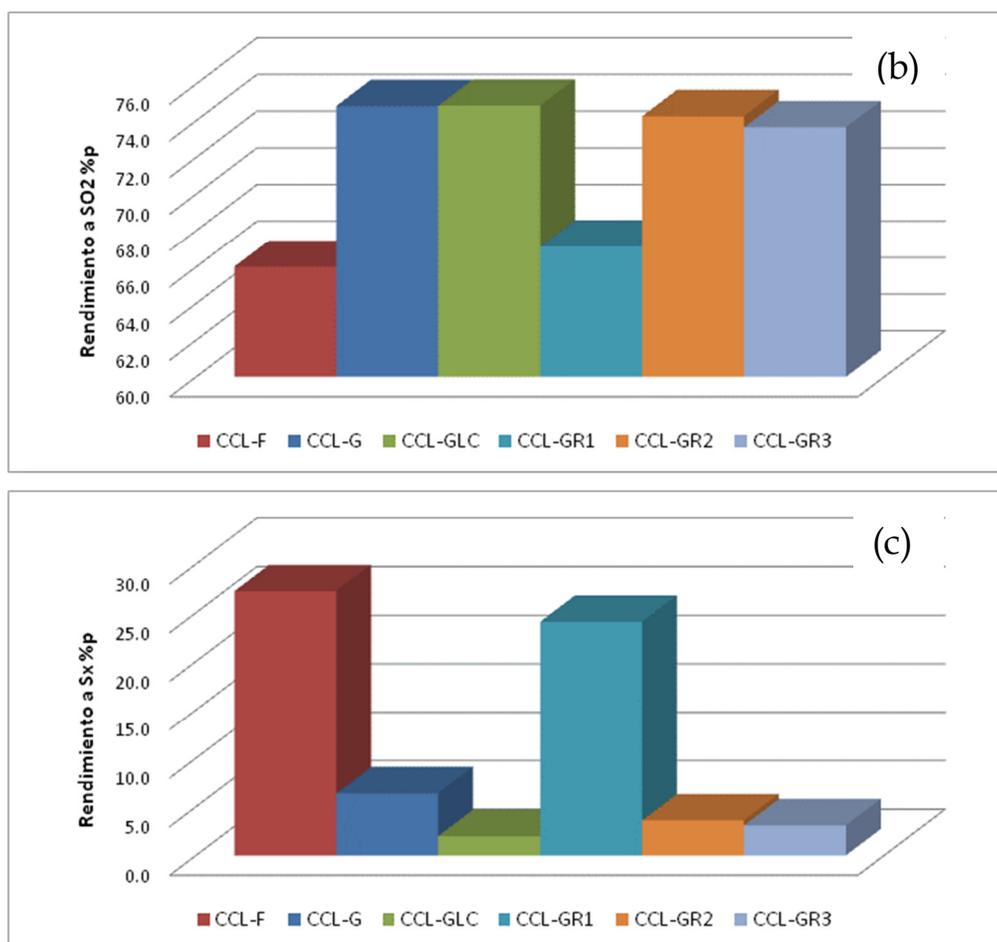


Figura 4-9. Continuación.

Los rendimientos a productos, graficados en la Figura 4-9, están en línea con la actividad exhibida por los materiales en la hidrólisis del COS y CS₂, además de mostrar resultados interesantes relativos a la participación de reacciones adicionales a las observadas cuando el SO₂ estaba ausente en la mezcla de reacción. De manera particular, se observó una caída drástica en el rendimiento a H₂S en la hidrólisis sobre todos los materiales, en particular los más activos identificados como CCL-GR1 y CCL-F, confirmando la presencia de la reacción de Claus con el SO₂ alimentado. De hecho el balance de azufre indica la formación de azufre elemental S_x misma que fue constatada visualmente al depositarse sobre las paredes del reactor al final de los experimentos.

4.1.3 Claus + Hidrólisis de sulfuros

Habiendo estudiado la reacción Claus y la hidrólisis de sulfuros en forma independiente, la siguiente etapa en la parte de evaluación catalítica fue estudiar el comportamiento de algunos de los catalizadores en un escenario "Claus" cercano al industrial. Para ello se utilizó la corriente de alimentación al reactor consistió de

una mezcla compleja de H₂S, SO₂, COS, CS₂, vapor de agua e inertes. De esta forma es posible estudiar en forma simultánea la reacción Claus (en presencia de vapor de agua) y la hidrólisis de sulfuros. Las condiciones de operación particulares experimentadas para este escenario corresponden a las enlistadas a continuación, notando que siendo consistentes con lo realizado en ensayos anteriores, la relación molar de H₂S/SO₂ en la alimentación fue conservada en 2.0:

- Temperatura= 280 °C
- Peso catalizador = 0.1 g
- Peso de inerte = 0.4 g
- Flujo total alimentado al reactor (seco) = 47 sccm
- Espacio velocidad en Claus ($W/F^{\circ}_{H_2S}$) = 10.0 g_{cat} h/mol
- Espacio velocidad en hidrólisis ($W/F^{\circ}_{CS_2+COS}$) = 84 g_{cat} h/mol
- T condensador de N₂/H₂O = 62 °C
- Composición teórica en la alimentación, % mol
 - H₂S = 4.6
 - SO₂ = 2.3
 - COS = 0.9
 - CS₂ = 0.1
 - Agua = 23
 - N₂ + CO₂ = 69.1

Con base en los resultados discutidos en la sección 4.1.2 de este capítulo, de las muestras contenidas en la Tabla 4-1, CC-GR1, CCL-GR4 y CCL-GR5, existiendo entre ellas ALGUNAS variantes en el procedimiento de tratamiento. El catalizador comercial fresco CCL-F y gastado CCL-G también fueron evaluadas como referencias. En los ensayos la mezcla de reacción fue pasada sobre el lecho catalítico por más de 3 horas, efectuándose análisis del efluente del reactor por cromatografía de gases a los 10, 40, 70, 100, 130, 160 y 190 min después de dirigir la mezcla de reacción del “by-pass” hacia el reactor. Los valores de estos calificadores de desempeño catalítico exhibidos por las diferentes muestras se presentan y discuten a continuación.

4.1.3.1 Conversiones

La Figura 4-10 despliega los perfiles de conversión de H₂S y SO₂ vs tiempo, estas especies permitiendo evaluar la actividad de materiales en la reacción Claus, mientras que la Figura 4-12 exhibe los resultados correspondientes para la conversión de CS₂ y COS vs tiempo, especies involucradas en la hidrólisis. A las condiciones de operación referidas arriba se observa Figura 4-10 que prácticamente

todos los catalizadores exhiben una buena actividad para la reacción Claus, reportando conversiones iniciales de H₂S y SO₂ que se ubican por encima de 85%. La muestra CCL-GR5 quizás destaca sobre el resto alcanzando conversiones iniciales de H₂S y SO₂ del orden de 90%. La pérdida de actividad para la reacción Claus con el tiempo es poco pronunciada en casi todos los catalizadores referidos y prácticamente no existen diferencias en estabilidad entre ellas, exceptuando la muestra CCL-GR5 cuya conversión inicial cae alrededor de 6 unidades porcentuales a los 190 min.

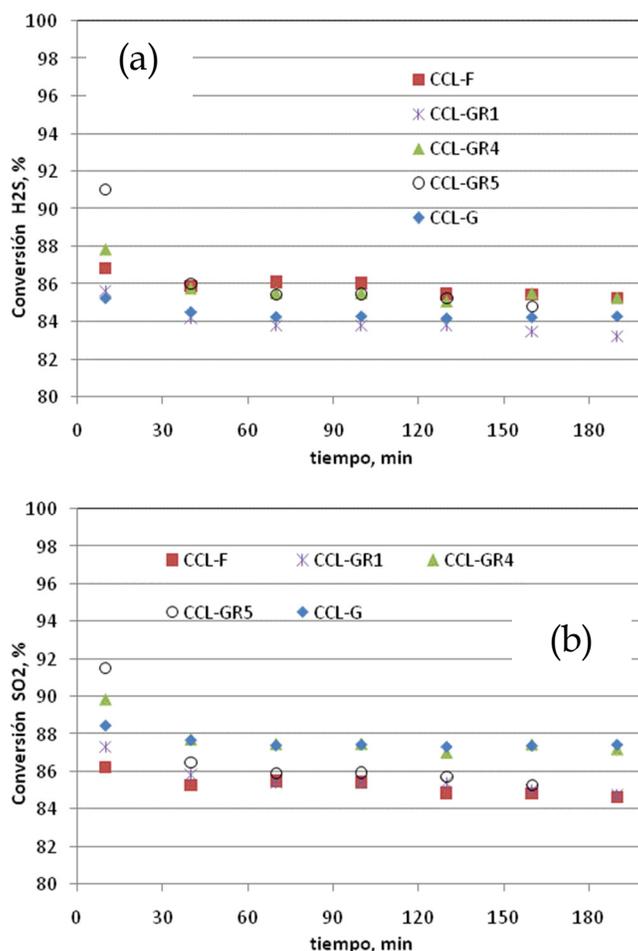


Figura 4-10. Conversiones vs tiempo para los experimentos Claus + Hidrolisis de sulfuros sobre materiales de referencia y restaurados evaluados a 280 °C. (a) H₂S y (b) SO₂. Referencia interna IMP, 2011.

Con respecto a la reacción de hidrólisis, la Figura 4-11(a) muestra que la actividad de los catalizadores referida a la conversión inicial de COS se ubica por encima del 85% para todas las muestras, estando los catalizadores restaurados al nivel o incluso por encima del catalizador de referencia CCL-F. También se observa que los catalizadores conservan su actividad inicial de hidrólisis de COS con el tiempo debido a que al final de la reacción los valores de conversión prácticamente son los mismos que el inicio. Continuando con la hidrolisis, de la

Figura 4-12(b) es evidente que los catalizadores hidrolizan en menor grado al CS_2 respecto al COS situación consistente con los experimentos de solo hidrólisis reportados en secciones previas. Exceptuando la muestra CCL-G la cual prácticamente no mostró actividad en la hidrólisis del CS_2 , la conversión inicial del CS_2 se posiciona encima de 50 pudiendo llegar hasta 80% observándose sobre algunas muestras una desactivación apreciable con el tiempo. Comparando entre catalizadores, es claro las muestras CCL-GR1, CCL-GR4 y CCL-GR5 destacan en estabilidad sobre el resto, incluido el catalizador comercial fresco CCL-F. De hecho, todas las muestras restauradas investigadas exhiben niveles de conversión mayores a los del catalizador comercial independientemente del tiempo de reacción. Más particularmente, la conversión inicial de CS_2 sobre el catalizador CCL-GR1 se acerca a 80% mientras que la del comercial CCL-F se aproxima a 50%; es decir, en términos relativos el primero exhibe un 60% más actividad. La caída de conversión de la muestra CCL-GR1 en el periodo de reacción es cercana al 10% absoluto similar a la exhibida por el catalizador comercial.

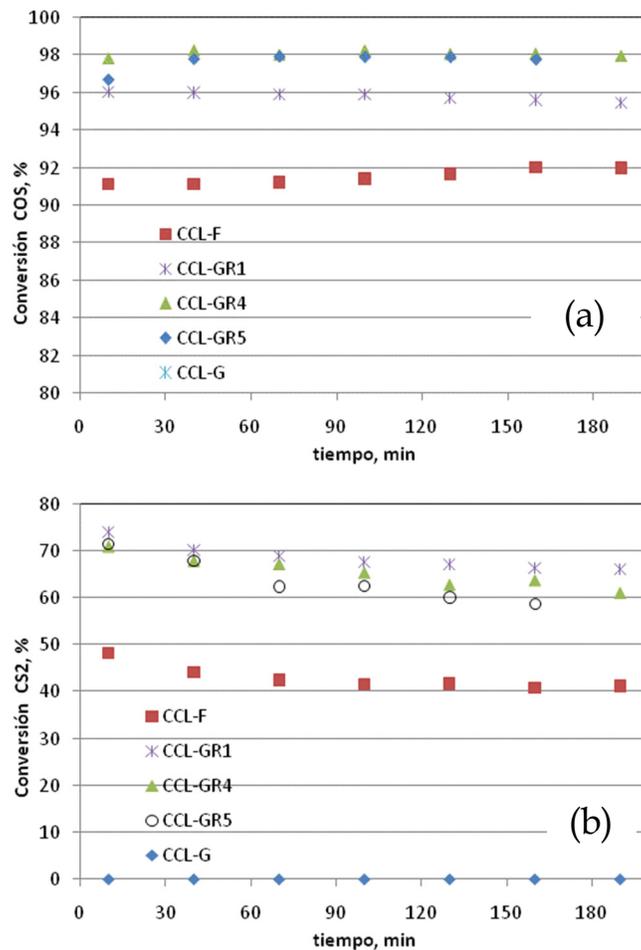


Figura 4-11. Conversiones vs tiempo para los experimentos Claus + Hidrólisis de sulfuros sobre materiales de referencia y restaurados evaluados a 280 °C. (a) COS y (b) CS_2 . Referencia interna IMP, 2011.

4.1.3.2 Rendimientos

Los rendimientos a productos de reacción permiten evaluar la forma en la que el azufre de la alimentación se distribuyó en los diferentes productos de reacción. La reacción Claus produce azufre elemental (Sx) cuyo rendimiento se infiera a partir del balance de azufre, como fue señalado en el Capítulo 3. La Figura 4-12 contiene gráficos de rendimientos vs tiempo de reacción para algunas de las especies observadas en el efluente del reactor además del azufre elemental producido durante la reacción Claus. El SO₂ no es graficado debido a que prácticamente se consumió a través de la reacción Claus al reaccionar no sólo con el H₂S alimentado sino también con el H₂S generado por la hidrólisis de sulfuros.

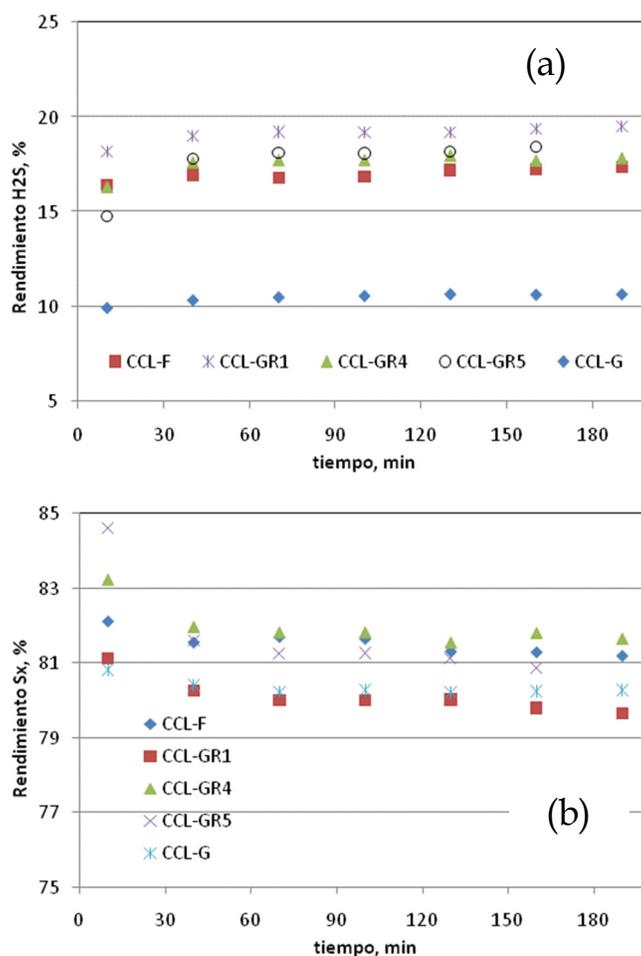


Figura 4-12. Rendimientos en función al tiempo de reacción para los experimentos Claus + Hidrólisis de sulfuros sobre materiales de referencia y restaurados. (a) H₂S y (b) S_x. Referencia interna IMP, 2011.

La Figura 4-12(b) muestra que sobre todos los sólidos investigados una cantidad considerable del azufre alimentado, entre 75 y 85%p de hecho, termina como azufre elemental (S_x), lo cual se entiende en términos de la alta actividad a la

reacción Claus como ya fue comentado en secciones anteriores. Debido a su baja actividad en la hidrólisis de CS_2 y COS , el rendimiento a H_2S mostrado por el catalizador CCL-G es el menor registrado tomando valores de alrededor de 10%p, mientras que el resto de los catalizadores reportan valores por encima del 15%p y acercándose a 20%p para el caso de la muestra más activa (CCL-GR5) en la hidrólisis entre 14 - 22% p. La cantidad de sulfuros, COS y CS_2 en la corriente de salida del reactor, tiene sus mayores concentraciones también sobre el catalizador CCL-G en virtud de la relativamente baja conversión de dichos compuestos sobre este sólido.

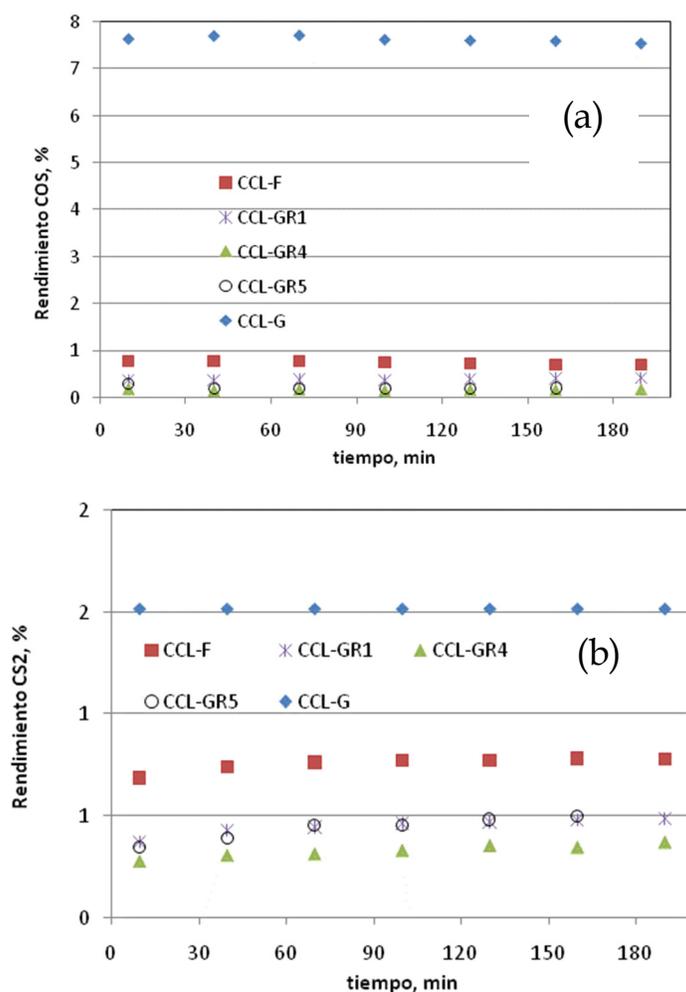


Figura 4-13 Perfiles de rendimientos en función al tiempo de reacción para los experimentos Claus + Hidrólisis de sulfuros sobre materiales de referencia y restaurados evaluados a 280 °C. (a) COS (b) CS₂. Referencia interna IMP, 2011.

4.1.3.3 Velocidades de reacción iniciales y desactivación

El análisis de actividad inicial basado en velocidades de reacción es útil en el sentido de que, bajo tales condiciones, los efectos de desactivación existentes sobre el catalizador son excluidos. Los gráficos de la Figura 4-14 contienen valores de velocidades iniciales de consumo medidos en $\text{g S (g}_{\text{cat}} \text{ h)}^{-1}$, interpoladas a tiempo igual a cero (ver Capítulo 3 para mayores detalles) de los diferentes azufrados utilizados como reactivos. De aquí es posible comparar velocidades de conversión entre azufrados para un catalizador determinado, así como velocidades de consumo de un azufrado en particular sobre diversos catalizadores, complementando lo discutido en secciones anteriores. De esta figura es posible visualizar que la velocidad de conversión decrece en el siguiente orden: $\text{H}_2\text{S} > \text{SO}_2 > \text{COS} > \text{CS}_2$. De hecho el H_2S se convierte cerca de 50 veces más rápido que el CS_2 y unas 8 veces más rápido que el COS . Comparando entre catalizadores, la velocidad de consumo de H_2S y SO_2 es muy similar entre ellos incluido el catalizador gastado comercial CCL-G, lo cual es entendible considerando la facilidad con la que la reacción Claus procede y que ya había sido referido anteriormente. En la hidrólisis, en contraste, se observa que con excepción del CCL-G, todos los catalizadores exhiben una velocidad de conversión muy similar. Relativo a la conversión del CS_2 , por ejemplo, los catalizadores decrecen en la velocidad de consumo en el siguiente orden: $\text{CCL-GR1} > \text{CCL-GR5} > \text{CCL-GR4} > \text{CCL-F}$. Notar que la velocidad de reacción inicial de CS_2 asociada al catalizador CCL-G es casi despreciable.

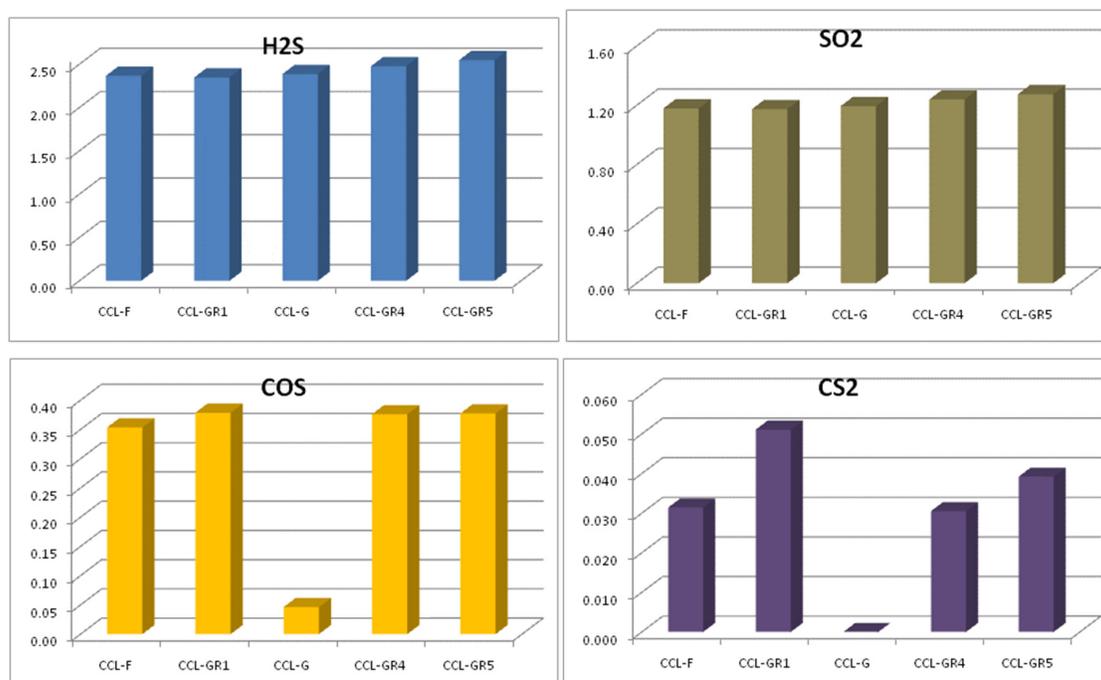


Figura 4-14. Velocidades iniciales de consumo de los diferentes azufrados (H_2S , SO_2 , COS y CS_2) utilizados como reactivos en los experimentos Claus + Hidrólisis de sulfuros. Los valores están dados en $\text{g S (g}_{\text{cat}} \text{ h)}^{-1}$. Referencia interna IMP, 2011.

Con respecto a la desactivación del catalizador relativo a las reacciones investigadas se llevó a cabo un análisis de la disminución de la velocidad de reacción de producción neta (consumo o formación según aplique) de las especies de interés relativo a la velocidad inicial correspondiente. De este modo, la desactivación del catalizador para la reacción Claus puede ser explorada midiendo el decremento en la velocidad de consumo de H₂S (o SO₂) con el tiempo relativo a la velocidad a condiciones iniciales. De manera análoga se puede proceder para la reacción de hidrólisis, asociada a la conversión del COS y al CS₂. Los gráficos de la Figura 4-15 contienen funciones de desactivación definidas previamente en el Capítulo 3 y que corresponden, por ejemplo, a la relación de la velocidad de consumo de un reactante al tiempo (t) relativa a su velocidad inicial de consumo. Para la reacción Claus se ha evaluado la velocidad de reacción del H₂S, representativo de la reacción Claus, y para la hidrólisis la correspondiente del CS₂ (recordando que la caída en la conversión del COS con el tiempo es muy sutil). Los valores de funciones de desactivación, usualmente ubicados entre 0 - 1, permiten evaluar qué tanto se desactiva una reacción relativa a otra sobre un catalizador específico y/o, que tanto se desactiva una reacción determinada sobre diferentes sistemas catalíticos.

A manera de ejemplo, de la Figura 4-15 (que muestra los valores de la función de desactivación para la conversión de H₂S y CS₂) se puede observar que la reacción de hidrólisis de CS₂ se desactiva más rápido que la reacción de Claus. Para esta última reacción, comparando catalizadores, muestras como la CCL-GR4 y CCL-GR1 se desactivan marginalmente perdiendo menos del 5% de su actividad inicial después de 3 horas de reacción, niveles de desactivación muy similares a los exhibidos por los materiales comerciales CCL-F y CCL-G, mientras que la muestra CCL-GR5 se encuentra por debajo de la referencia, perdiendo hasta un 12% de su actividad inicial.

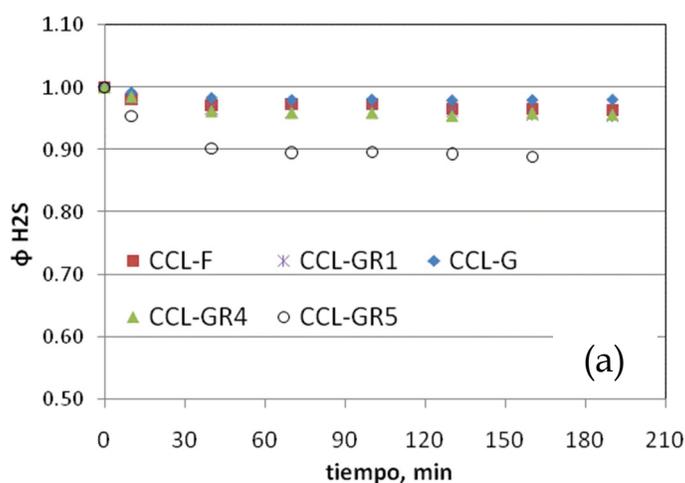


Figura 4-15. Funciones de desactivación asociadas al consumo de los diferentes compuestos de azufre utilizados como reactivos en los experimentos Claus + Hidrólisis de sulfuros sobre materiales de referencia y restaurados evaluados a 280 °C. (a) H₂S. Referencia interna IMP, 2011.

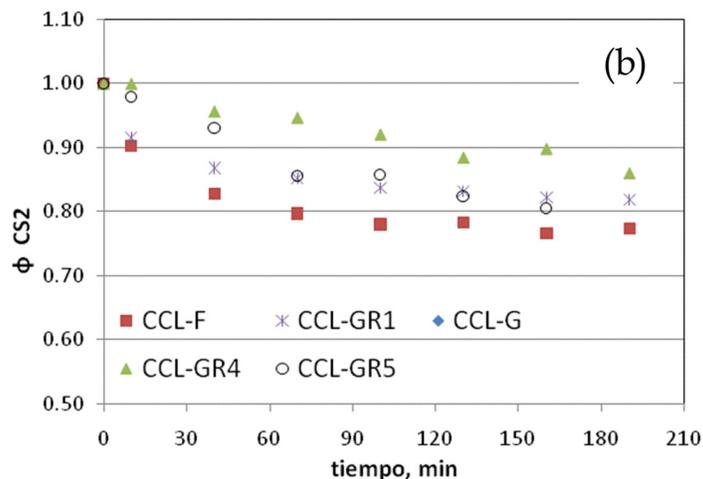


Figura 4-15. Continuación.

4.2 OPERACIÓN EN MODO DE REACTOR 3

En esta segundo bloque del capítulo se presentan y discuten los resultados de desempeño catalítico relativos a la reacción de oxidación directa de H_2S con oxígeno, denotada como reacción SuperClaus, sobre prototipos catalíticos alternativos al catalizador comercial y muestras de referencia. De manera similar a como fue comentado para la operación en modo de Reactor 1, el estudio del Reactor 3 requiere de una planeación juiciosa de experimentos migrando de composiciones ideales en la alimentación hasta llegar a una composición de interés para la práctica comercial. En este sentido, la propuesta fue estudiar la reacción SuperClaus en una primera etapa excluyendo el vapor de agua en la alimentación limitando el estudio a la reacción entre el H_2S y el oxígeno en un escenario que ha sido denotado como “SuperClaus seca”. En una segunda etapa, se propuso incorporar vapor de agua en la alimentación. Es importante destacar que debido a que se observó un sobre-consumo de oxígeno en el escenario “SuperClaus seca” sobre algunos materiales, se sospechó de la incidencia de la reacción Claus bajo tales condiciones. Esta última reacción tendría lugar mediante la reacción entre el H_2S alimentado y el SO_2 producido por oxidación directa del primero, situación que se presenta cuando el catalizador no es lo suficientemente selectivo para la reacción de oxidación del H_2S hacia azufre elemental. Para evaluar lo anterior, algunos catalizadores diseñados para SuperClaus fueron evaluados en modo de “Claus seca”. Los resultados correspondientes son discutidos a continuación.

4.2.1 SuperClaus seca

La relación de catalizadores que fueron evaluados en el modo “SuperClaus seca” está contenida en la Tabla 4-2. Notar que los catalizadores denotados como

CAT-REF A y CAT-REF B son materiales de referencia, mientras que el resto son formulaciones sintetizadas en el IMP.

Como fue mencionado arriba, la reacción SuperClaus fue investigada primeramente en ausencia de agua utilizando un exceso de oxígeno (relac. H₂S/O₂ aprox. 1.0 mol/mol) respecto a lo requerido por la estequiometría (ver Capítulo 1). Las condiciones de operación para este escenario corresponden a las enlistadas a continuación:

- Temperatura= 220 °C
- Peso catalizador = 0.1 g
- Peso de inerte = 0.4 g
- Flujo total alimentado al reactor = 96 sccm
- Espacio velocidad ($W/F_{H_2S}^o$) = 54.0 g_{cat} h/mol
- Composición teórica alimentada, % mol
 - H₂S = 0.8
 - SO₂ = 0.0
 - O₂ = 0.8
 - N₂ + CO₂ = 98.4

Tabla 4-2. Relación de catalizadores evaluados en el modo de "SuperClaus Seca". Referencia interna IMP, 2011.

Catalizador	ID
Catalizador SuperClaus de referencia A	CSC-REF-A
Catalizador SuperClaus de referencia B	CSC-REF-B
Catalizador SuperClaus prototipo 1	SC-CAT 1
Catalizador SuperClaus prototipo 2	SC-CAT 2
Catalizador SuperClaus prototipo 3	SC-CAT 3
Catalizador SuperClaus prototipo 4	SC-CAT 4
Catalizador SuperClaus prototipo 5	SC-CAT 5
Catalizador SuperClaus prototipo 6	SC-CAT 6
Catalizador SuperClaus prototipo 7	SC-CTA 7

Durante un experimento típico, el cual tiene una duración de un poco más de 4 horas, la composición del efluente del reactor fue monitoreada periódicamente por cromatografía de gases haciendo análisis a los 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220 y 250 min. Como referencia, algunos cromatogramas típicos de esta experimentación pueden ser consultados en el Apéndice 3. La información del análisis cromatográfico es utilizada para evaluar valores de actividad, rendimiento

y selectividad del catalizador en función al tiempo a partir de lo cual es posible determinar cambios (desactivación) en las propiedades catalíticas del material en el curso de la reacción. Relativo a los calificadores del desempeño catalítico definidos en el Capítulo 3, especial atención fue puesta en la conversión de H_2S y O_2 , la selectividad a S_x y a SO_2 , y el rendimiento a H_2S , SO_2 y S_x .

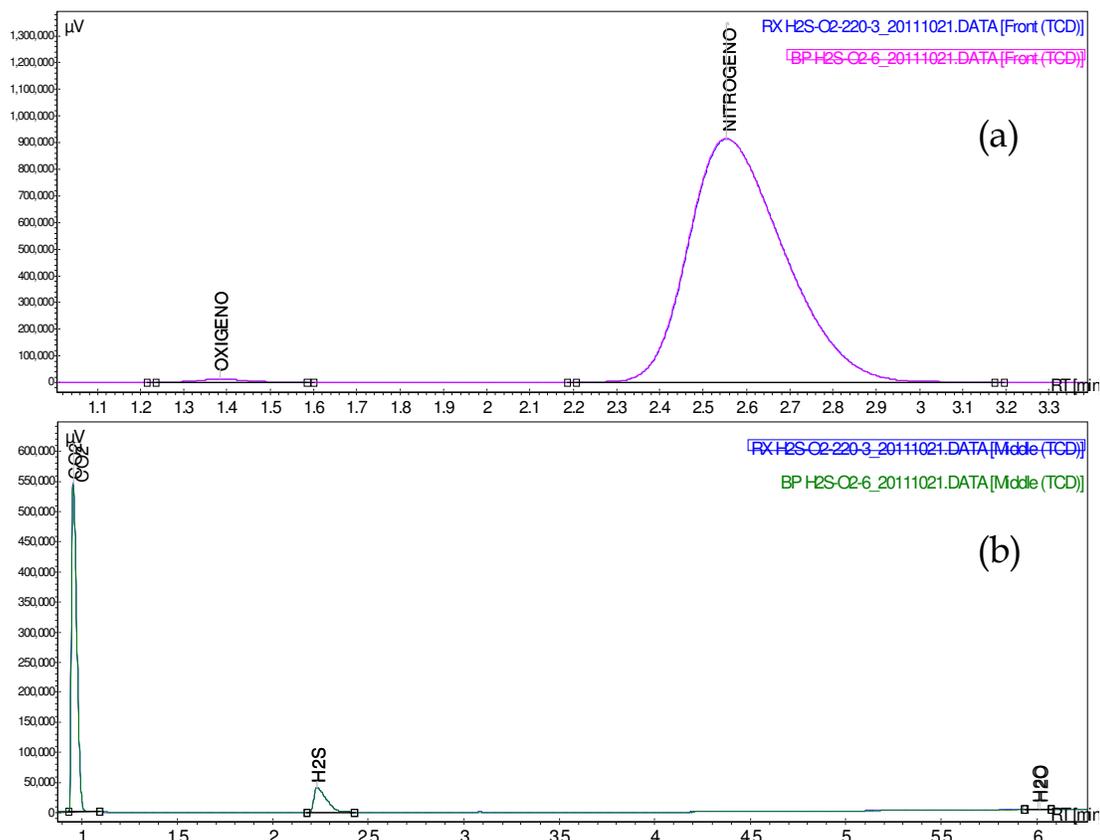


Figura 4-16. Cromatogramas de análisis del “by-pass” y del efluente del reactor correspondiente a la prueba en blanco en modo “SuperClaus seco” realizada sobre cuarzo (a) señal del detector TCD “front” y (b) señal del detector TCD “middle”. Referencia interna IMP, 2011.

Notar que el uso de un material diluyente, cuarzo en particular, fue necesario para ser incorporado junto con los catalizadores referidos al reactor. La inocuidad del inerte a la reacción SuperClaus fue verificada mediante un experimento “en blanco” realizado a las condiciones de operación mencionadas al inicio de esta sección. Los resultados de dicha prueba confirmaron la nula actividad del cuarzo para la reacción mencionada, lo cual es evidenciado al momento de comparar los cromatogramas del “by-pass” del reactor con los del efluente del reactor en la Figura 4-16, siendo evidente que, para los dos casos, la magnitud de los picos de oxígeno y del H_2S son prácticamente idénticos.

4.2.2 Conversiones

La Figura 4-16 contienen los perfiles de conversión de H₂S y de oxígeno en función al tiempo de reacción para los materiales enlistados en la Tabla 4-2. En primer lugar, es evidente que a las condiciones de operación evaluadas, tanto la conversión inicial de H₂S como del oxígeno reportan valores que superan el 95% aunque, es también claro que algunos de estos materiales experimentan desactivación con el tiempo. Comparando entre catalizadores preparados en el IMP, exceptuando el codificado como SC-CAT 3, la caída en conversión de H₂S y oxígeno con el tiempo es poco pronunciada reportando valores por encima del 90% después de poco más de 4 horas de reacción. Con respecto a los materiales de referencia, el CSC-REF-A tiene un comportamiento muy similar al SC-CAT 3 en términos de la conversión de H₂S, aunque el primero a diferencia del segundo conserva casi en su totalidad la actividad inicial en la conversión de oxígeno. El segundo material de referencia, nombrado etiquetado como CSC-REF-B, exhibe una caída pronunciada en la conversión tanto de H₂S como de oxígeno pues, al cabo de sólo 1 hora de reacción, la conversión de H₂S ha caído un 30% relativo a lo reportada a condiciones iniciales, mientras que la de oxígeno cayó en casi 35% relativo con respecto al valor medido a condiciones iniciales. Un análisis más detallado de la pérdida de actividad de los varios catalizadores mediante el uso de funciones de desactivación será realizado más adelante.

El material de referencia CSC-REF A es, dentro de las muestras evaluadas, el que sufre una caída de conversión de H₂S y O₂ más severa. Al cabo de 1 hora de reacción, por ejemplo, la conversión de H₂S ha caído casi 13% relativo a lo reportado a condiciones iniciales mientras que la de oxígeno cayó más de 15% relativo con respecto al valor medido a condiciones iniciales, mientras que al cabo de 4 horas de reacción la conversión de H₂S apenas supera el 70% y la de O₂ apenas ronda el 75%.

Un análisis más detallado de la pérdida de actividad de los varios catalizadores a partir de la comparación de funciones de desactivación será ofrecido más adelante.

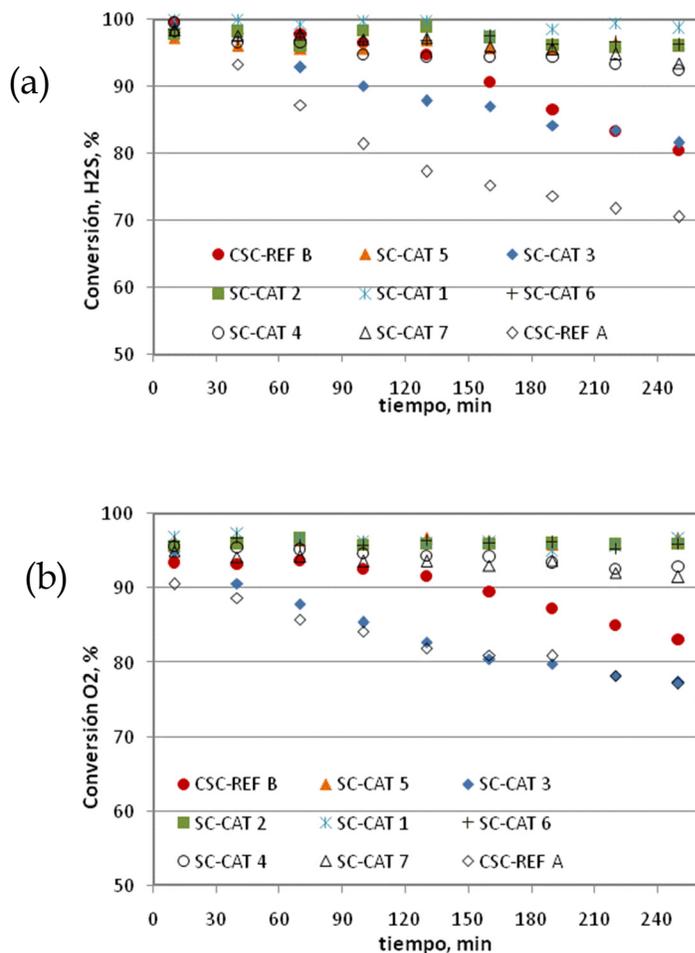


Figura 4-17 Conversión de (a) azufre contenido en el H₂S y (b) Oxígeno versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados en el modo "SuperClaus seca". Referencia interna IMP, 2011.

A partir de los resultados de conversión de H₂S y oxígeno, es posible mencionar que, a las condiciones de operación experimentadas, la mayoría de los catalizadores sintetizados en el IMP exhiben actividades iniciales al nivel de las reportadas sobre los materiales de referencia CSC-REF A y CSC-REF B. La retención de la actividad durante el curso de la reacción es, para las muestras formuladas en el IMP, comparable o incluso mayor que la correspondiente a los dos catalizadores de referencia. No obstante, se observa que asumiendo que sólo la reacción de oxidación selectiva del H₂S a azufre elemental ($H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{x}S_x + H_2O$) tuviera lugar, los valores de conversión del oxígeno tendrían que haber sido menores considerando que este último fue alimentado en exceso sobre lo estequiométrico. Es probable que la formación de SO₂ ocurra a través de la reacción $H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$, lo cual considerando esta estequiometría demanda tres veces más oxígeno. El SO₂ producido mediante la oxidación total del

H₂S es susceptible de reaccionar a su vez con el H₂S alimentado formado azufre elemental mediante la reacción Claus.

4.2.2.1 Selectividades

Aparte de analizar los valores de H₂S y oxígeno convertido, es importante evaluar la selectividad a productos de reacción. De hecho, uno de los requerimientos básicos de un catalizador SuperClaus, como fue referido en el Capítulo 1, es su selectividad a la producción de azufre elemental (S_x) minimizando la formación de SO₂ un producto asociado a una oxidación más profunda del H₂S. La Figura 4-18 contiene el gráfico de la selectividad a azufre elemental como función del tiempo de reacción, mientras que la Figura 4-19 exhibe el gráfico de selectividad a SO₂. Los valores de selectividad hacia S_x son bastante altos para los catalizadores evaluados pues tanto prototipos IMP como referencias comerciales, superan el 86% p a condiciones iniciales, valores que no decrecen de manera apreciable con el tiempo de reacción. A condiciones iniciales varios de los catalizadores sintetizados en el IMP reportan selectividades a S_x superiores al 90%p aunque estos valores se mantienen ligeramente por debajo del valor exhibido por las muestras de referencia CSC-REF A y CSC-REF B las cuales reportan valores superiores al 95% p. La selectividad a S_x de la muestra CSC-REF A sin embargo, decrece modestamente con el tiempo.

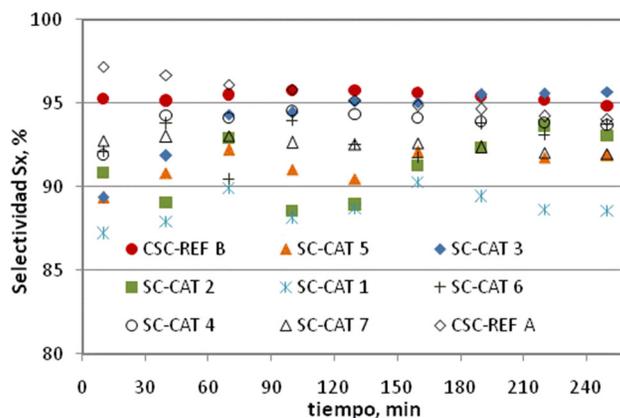


Figura 4-18 Selectividad a azufre contenida en el S_x versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados para la reacción SuperClaus en modo "seco". Referencia interna IMP, 2011.

Debido a que las selectividades exhibidas en la Figura 4-18 están bastante cercanas entre muestras no es tan directo destacar alguna de ellas. A tiempos cortos de reacción (primera hora) los de referencia destaca un poco sobre el resto, 4 a 5 unidades de selectividad por encima aunque después de dos horas de operación pierde entre 6 y 8 unidades de selectividad. La muestra SC-CAT 3 exhibe un comportamiento opuesto al referido para el comercial, pues inicia con

selectividades del 90 %p y después de unos 100 min de reacción alcanza valores superiores al 95 %p. Puede decirse que la SC-CAT 1 es la menos selectiva a azufre elemental dentro de los catalizadores estudiados en esta sección.

Con respecto a la selectividad a SO_2 , los catalizadores exhiben valores inferiores al 14 %p en todos los casos. Los datos experimentales están un poco dispersos lo cual se entiende en términos de lo pequeño del área del pico respectivo en el análisis por cromatografía. La selectividad a SO_2 se observa que va de la mano con la de S_x , es decir, la disminución en la selectividad hacia S_x va acompañada con incrementos en la correspondiente a SO_2 . El catalizador que relativamente produce más selectivo a SO_2 es el SC-CAT 1, mientras que el catalizador comercial CSC-REF A destaca por su baja selectividad a SO_2 manteniendo valores por debajo del 4 %p a condiciones iniciales aumentando hasta 6 y 7 %p hacia el final de la reacción. La muestra SC-CAT 3 destaca por su baja selectividad a SO_2 a tiempos de reacción largos alcanzando los valores del comercial CSC-REF A.

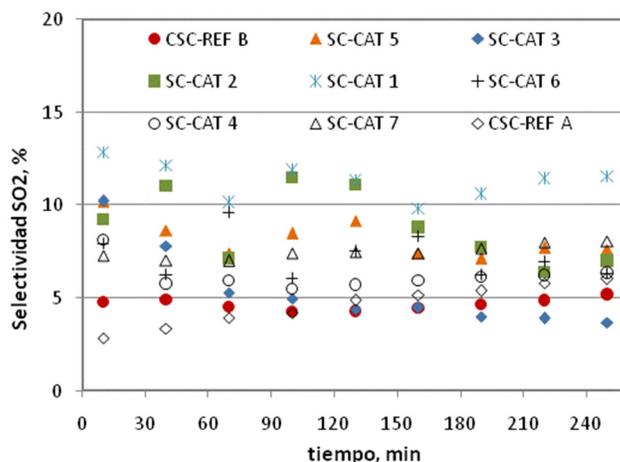


Figura 4-19. Selectividad a azufre contenida en el SO_2 versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados para la reacción SuperClaus en modo "seco". Referencia interna IMP, 2011.

4.2.2.2 Velocidades iniciales y desactivación

La comparación del desempeño catalítico sobre la base de velocidades iniciales tiene el objetivo de poner en perspectiva el comportamiento de catalizadores en ausencia de desactivación. Para las muestras de catalizador referidas arriba, se calcularon velocidades iniciales correspondientes al consumo de H_2S y O_2 , así como la producción de S_x , las cuales se comparan en la Figura 4-20. En este gráfico se puede ver que la velocidad inicial de consumo de oxígeno es difícilmente diferenciable entre muestras tomando un valor cercano a los $0.45 \text{ g O}_2 (\text{h g}_{\text{cat}})^{-1}$. Algo similar sucede con la velocidad de consumo de H_2S el cual adopta valores cercanos a los $0.60 \text{ g S}_x (\text{h g}_{\text{cat}})^{-1}$. Al parecer a las condiciones de operación

seleccionadas para este primer estudio de catalizadores, las muestras son demasiado activas y en varios de los casos no exhiben una desactivación pronunciada con el tiempo. La incorporación de vapor de agua, para ir progresando hacia condiciones de operación más cercanas a lo utilizado industrialmente, quizás permita una mejor diferenciación entre prototipos catalíticos, lo cual será abordado en secciones posteriores.

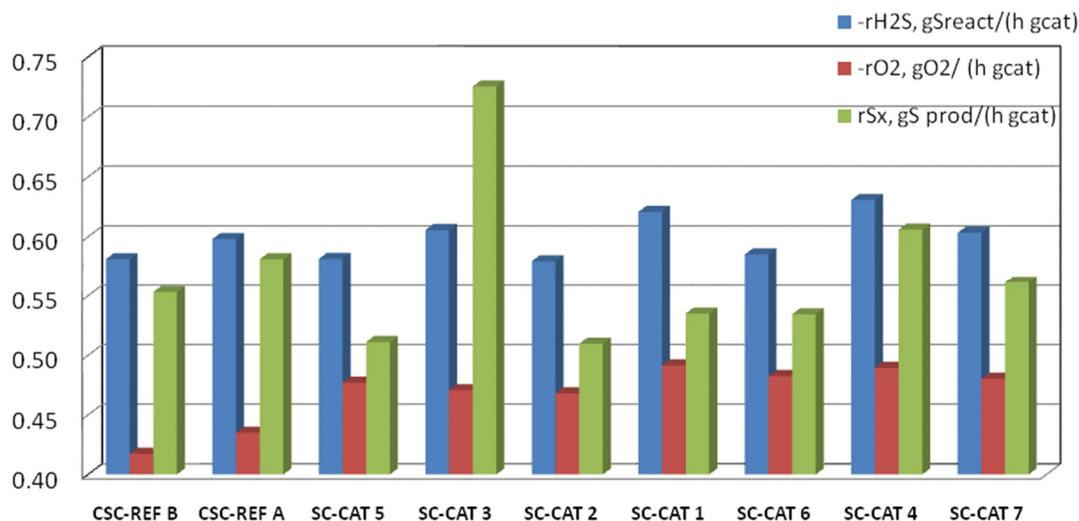


Figura 4-20 Velocidades iniciales de conversión de H₂S y Oxígeno, y de producción de azufre elemental (S_x). Información obtenida mediante interpolación a tiempo de reacción igual a cero. Referencia interna IMP, 2011.

En la parte de desactivación, las Figuras 4-19 y 4-20 muestran valores de la función de desactivación en función al tiempo basado en velocidades de consumo de H₂S y oxígeno, y producción de S_x. Estos gráficos indican que relativo al consumo de H₂S, las muestras comerciales son más susceptibles a la desactivación, en particular la CSC-REF B, comparadas con los prototipos desarrollados en el IMP. En el caso de la conversión de oxígeno, los resultados son muy similares sólo que el CSC-REF A exhibe una mayor estabilidad con respecto a la muestra SC-CAT 3, esta última la que más se desactiva dentro de la serie de catalizadores sintetizados en el IMP. La mayor desactivación ocurre sobre el catalizador CSC-REF A el cual, después de dos horas de operación, pierde cerca del 40% de su actividad inicial en la conversión de H₂S, un poco más del 30% en la conversión del oxígeno y más del 60% en la producción de azufre elemental. Con respecto a las muestras IMP, el catalizador SC-CAT 3 es el más susceptible a la desactivación pues después de un par de horas de operación pierde cerca del 30% de su actividad inicial para convertir H₂S y oxígeno, mientras que el resto de los materiales exhibe una remarcable estabilidad en la reacción SuperClaus reteniendo al menos 90% de su actividad al cabo de más de 4 horas de reacción.

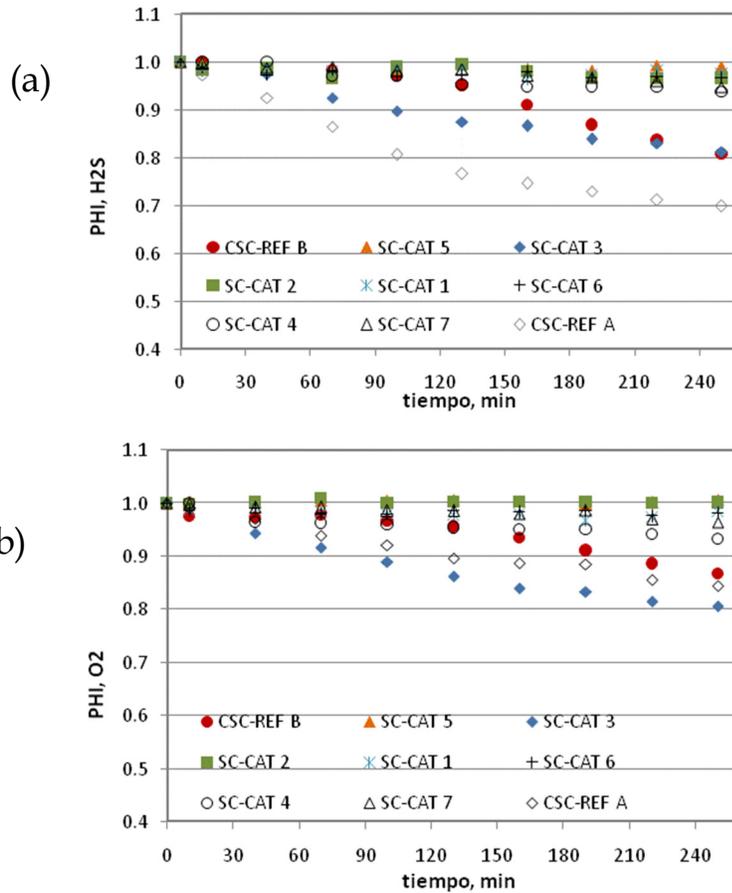


Figura 4-21 Valores de la función de desactivación versus tiempo para la conversión de (a) H₂S y (b) Oxígeno, sobre varios catalizadores evaluados para la reacción SuperClaus en modo "seco". Referencia interna IMP, 2011.

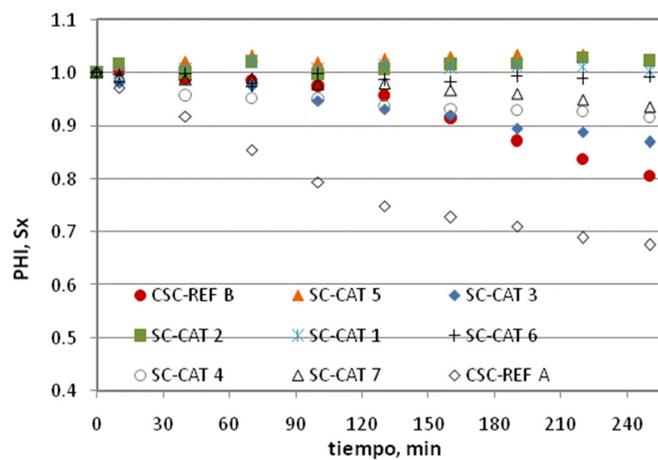


Figura 4-22 Valores de la función de desactivación versus tiempo para la producción de Sx sobre varios catalizadores evaluados para la reacción SuperClaus en modo "seco". Referencia interna IMP, 2011.

4.2.3 “Claus seca” sobre catalizadores SuperClaus

La actividad y selectividad de la mayoría de los catalizadores del IMP evaluados en el escenario de “SuperClaus seca” a las condiciones de operación seleccionadas, muestran una alta actividad en la conversión de H₂S con una selectividad a azufre elemental S_x que usualmente rebasan el 90 %p. Las condiciones de operación del escenario SuperClaus “seca”, sin embargo, son bastante ideales en el sentido de que se considera la reacción de H₂S y el oxígeno sin la presencia del vapor de agua, estando el oxígeno en exceso con respecto a lo requerido por la estequiometría de la reacción. Los niveles de conversión de oxígeno reportados para los experimentos en modo “SuperClaus seca” están muy por encima de lo teóricamente requerido por la reacción $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{x}\text{S}_x + \text{H}_2\text{O}$, lo que sugiere que la oxidación total del H₂S a SO₂ también tiene lugar, recordando que esta reacción consume tres veces más oxígeno que la primera. Así, la formación de azufre elemental tendría lugar también a través de la reacción entre el H₂S alimentado y el SO₂ mediante la reacción Claus.

Tratando de investigar la capacidad de catalizar la reacción Claus, varias de las muestras sintetizadas para SuperClaus fueron evaluadas en modo “Claus seco”. Para los experimentos referidos, las siguientes condiciones de operación aplican (notar que la relación teórica H₂S/SO₂ se ajustó a 2 correspondiendo a lo requerido por estequiometría):

- T reacción: 220 y 200 °C
- w_{cat}= 0.1 g
- w_{diluy}=0.4 g
- W/F^o_{H₂S} = 45 gcat h/mol
- Composición teórica alimentación:
 - H₂S= 0.8% mol
 - SO₂= 0.4% mol
 - inertes (N₂+CO₂)= 98.8% mol

Las propiedades catalíticas de los materiales referidos fueron seguidas por más de cuatro horas efectuándose 9 balances de materiales a los 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220 y 250 min.

4.2.3.1 Conversiones

La Figura 4.22 exhibe los perfiles de conversión de H₂S y SO₂ respectivamente en función del tiempo de reacción, para los diferentes sistemas catalíticos estudiados. Es claro que en estos gráficos se observan dos tendencias en el

comportamiento de las muestras, a saber, un “primer bloque” de catalizadores sobre los cuales la reacción Claus es vigorosa (alta conversión del H₂S y SO₂ con valores que superan el 80% y, un “segundo bloque” para el cual la conversión del H₂S se ubica por debajo del 30% indicativo de una actividad baja a la reacción Claus. A parte de los compuestos azufrados incluidos en la alimentación, en el GC solo se detectó vapor agua lo que sugiere que todo el azufre convertido en la reacción se transforma en azufre elemental S_x. La presencia de éste último pudo ser constatada visualmente en la parte inferior del reactor donde suele empezar a condensarse. La ausencia de otros componentes de azufre diferentes al H₂S y SO₂ implica tener selectividades 100% a S_x, por lo cual los gráficos correspondientes no son presentados.

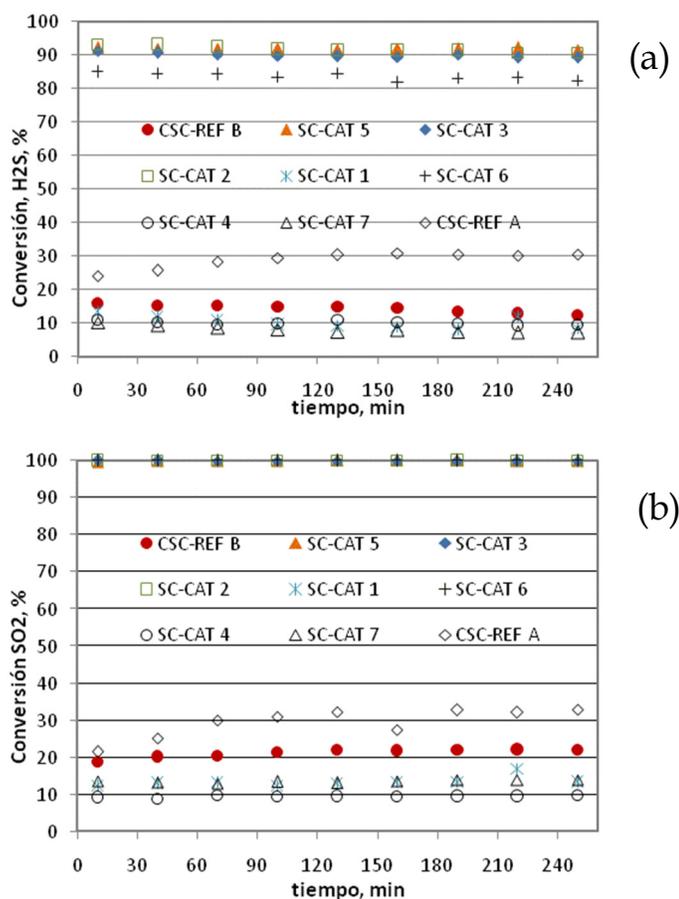


Figura 4-23 Conversión del Azufre asociada a los azufrados utilizados en la alimentación al reactor: (a) H₂S y (b) SO₂ en función al tiempo de reacción. Referencia interna IMP, 2011.

Haciendo un análisis de los resultados de desempeño catalítico en términos de conversiones relativo a la composición de los diferentes catalizadores se puede puntualizar lo siguiente:

(i) Los catalizadores de referencia CSC-REF A y CSC-REF B junto con los materiales denotados como SC-CAT 1, SC-CAT 4 y SC-CAT 7, exhiben actividad baja para la reacción Claus. Notar que, con excepción de la CSC-REF A, estas muestras sufren de desactivación durante el periodo de reacción que es de alrededor de 250 min pues el nivel de conversión de H₂S puede decrecer hasta en un 40% relativo con respecto al valor inicial a los 10 min. .

(ii) Tanto las muestras SC-CAT 6, SC-CAT 2 exhiben una alta actividad a la reacción Claus. Cabe mencionar que para estas muestras, a diferencia de las de arriba prácticamente no sufren desactivación con el tiempo.

4.2.3.2 Rendimientos

Las especies azufradas en la fase gas correspondieron al H₂S y SO₂ no convertidos en la reacción

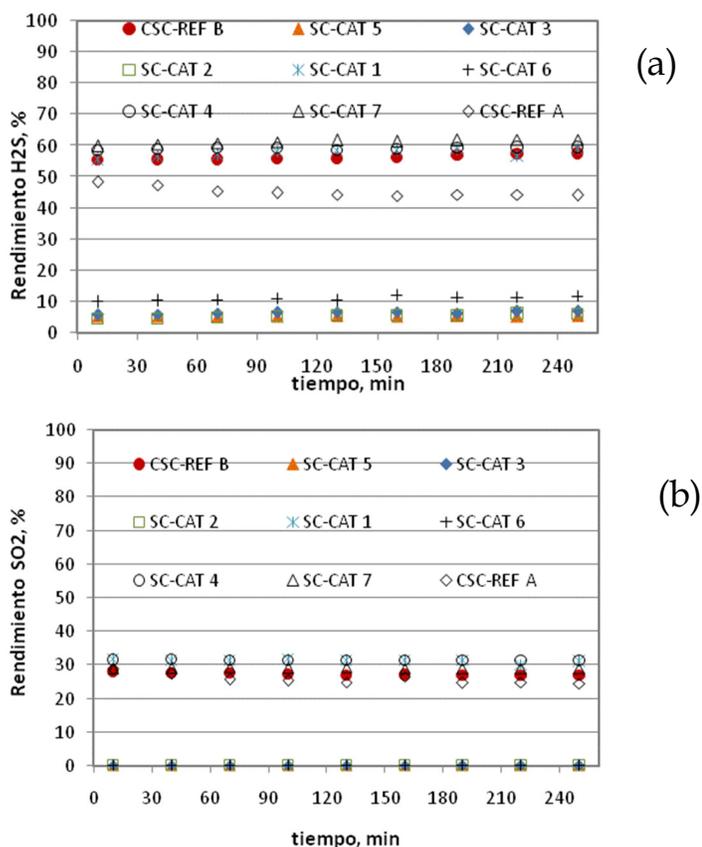


Figura 4-24. Rendimiento del Azufre contenido en los diferentes productos de reacción como función del tiempo de reacción: (a) H₂S, (b) SO₂ y (c) Sx. Referencia interna IMP, 2011.

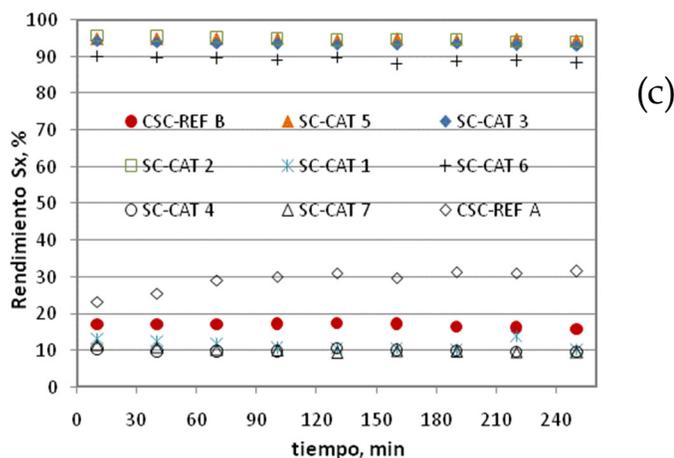


Figura 4 24. Continuación.

. El rendimiento a compuestos azufrados además del Sx fueron graficados con respecto al tiempo de reacción, ver Figura 4-25. Sobre las muestras donde la conversión de H₂S y el SO₂ fue casi total, el rendimiento a Sx supera el 90 %p mientras que los prototipos SC-CAT 1, SC-CAT 4 y SC-CAT 7 y los dos materiales de referencia cuya actividad es relativamente baja para la reacción Claus presentan valores de rendimiento a Sx por debajo de 20 %p. El resto del azufre corresponde al SO₂ y H₂S no convertido.

4.2.4 SuperClaus en presencia de vapor de agua (10% mol)

La corriente alimentada al reactor SuperClaus puede contener hasta 30 %mol de vapor de agua, recordando que ésta acompaña a la corriente de gas seco que entra en la etapa termica y, de manera adicional, se genera como subproducto en la etapa catalítica (Reactor 1 y Reactor 2) en la reacción Claus. Algunas referencias [5, 6] reportan que el agua contenida en la alimentación puede tener un efecto negativo en la estabilidad de algunos catalizadores desarrollados para la reacción de SuperClaus requiriendo operar con alto excesos de oxígeno para compensar su desactivación. Con la finalidad de explorar un posible efecto del vapor de agua en el desempeño de los prototipos catalíticos desarrollados en el IMP en comparación con las muestras de referencia, se llevaron experimentos incorporando 10% mol de vapor de agua en la alimentación. En los ensayos, el inerte (nitrógeno) es remplazado por vapor de agua manteniendo la presión parcial de H₂S y oxígeno en la alimentación.

Por lo discutido en la sección anterior, sólo los prototipos que reportaron actividad baja en la reacción Claus, fueron considerados para esta etapa, en conjunto con los materiales de referencia CSC-REF A y CSC-REF B. La Tabla 4-3

contiene la relación de catalizadores evaluados. Las condiciones de reacción implementadas en los experimentos son las ofrecidas a continuación:

- Temperatura= 220 °C
- w_{cat} = 0.1 g
- w_{diluy} =0.4 g
- Flujo total alimentado al reactor (excluyendo agua) = 89 sccm
- Espacio velocidad ($W/F^{\circ}_{H_2S}$) = 54.0 g_{cat} h/mol
- T saturador de nitrógeno= 43 °C
- Composición teórica alimentada, % mol
 - H₂S = 0.8
 - SO₂ = 0.0
 - O₂ = 0.8
 - H₂O = 10
 - N₂ + CO₂ = 88.4

Tabla 4-3 Relación de catalizadores evaluados en el modo de “SuperClaus + agua 10%”. Referencia IMP, 2011.

Catalizador	ID
Catalizador SuperClaus de referencia A	CSC-REF A
Catalizador SuperClaus de referencia B	CSC-REF B
Catalizador SuperClaus prototipo 1	SC-CAT 1
Catalizador SuperClaus prototipo 4	SC-CAT 4
Catalizador SuperClaus prototipo 7	SC-CTA 7

Cada experimento tuvo una duración de más de 5 horas, por lo que la composición del efluente del reactor fue monitoreada periódicamente mediante análisis cromatográfico a los 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220, 250, 280 y 310 min después de alinear las válvulas para mandar los reactivos al reactor. Conversiones, selectividades, velocidades de reacción y funciones de desactivación fueron calculadas como se describió en secciones previas, para el periodo de tiempo referido.

4.2.4.1 Conversiones

En la Figura 4-25(a) se grafica la conversión de H₂S como una función del tiempo de reacción sobre los catalizadores citados en la Tabla 4-3 para la operación de la unidad de micro-reacción en modo “SuperClaus seca” versus SuperClaus + H₂O 10%”; la Figura 4-25(b) exhibe los valores correspondientes a la conversión de oxígeno. A condiciones iniciales, la adición de 10% mol de vapor de agua en la alimentación al reactor sobre los valores de conversión de H₂S y O₂ son prácticamente los mismos que los observados en ausencia de vapor de agua siendo evidente que, conforme avanza la reacción en el tiempo, algunos de los catalizadores exhiben caídas más pronunciadas

En la conversión del H₂S, ver Figura 4-25(a), en particular, se observa que sobre las muestras comerciales CSC-REF A y CSC-REF B, la presencia de 10% mol de vapor de agua en la corriente de alimentación resulta en una desactivación más drástica del catalizador relativo al caso en la ausencia de agua

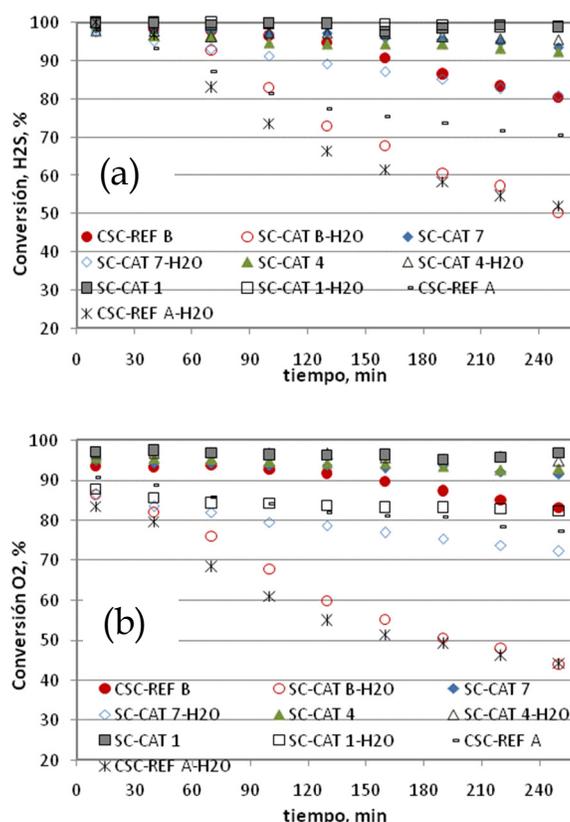


Figura 4-25 (a) Conversión de Azufre contenido en el H₂S y (b) conversión de Oxígeno versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados en el modo “SuperClaus + H₂O 10%”.

De los catalizadores sintetizados en el IMP, el efecto del agua sólo se manifiesta claramente sobre la muestra denotada como SC-CAT 7 cuya caída en la

conversión de H_2S y O_2 es apreciable comparada con el caso sin agua, aunque menos drástica que la observada sobre los dos catalizadores de referencia. Sobre el catalizador de referencia CSC-REF A, por ejemplo, al cabo de 240 min la conversión de H_2S apenas supera el 50% al incorporar vapor de agua mientras que dicho valor en modo "SuperClaus seca" alcanza el 70%, mientras que el segundo catalizador de referencia, CSC-REF B comparado a iguales condiciones, tiene una pérdida de conversión de H_2S de 30 unidades porcentuales absolutas en la presencia de 10% mol de vapor de agua. También después de 240 min, la muestra SC-CAT 7 reporta una caída de conversión de H_2S superior a 12 unidades absolutas al adicionar vapor de agua. Las muestras SC-CAT 1 y SC-CAT 4 no muestran cambios significativos en actividad al incorporar vapor de agua en la corriente de alimentación.

En la conversión del O_2 , observar Figura 4-25(b), la caída de actividad debido a la presencia de vapor de agua es igualmente muy evidente sobre las muestras de referencia CSC-REF A y CSC-REF B, y la muestra SC-CAT 1 y SC-CAT 7 que había sido estables en la conversión del H_2S , reporta una disminución notable. El catalizador SC-CAT 1 sigue exhibiendo una excelente estabilidad en la conversión del oxígeno aún en la presencia de vapor de agua. Analizando puntualmente los valores de conversión de oxígeno en el gráfico de la Figura 4-25(b), parece que estos decrecen de manera más pronunciada que lo respectivos de H_2S , sobre un mismo catalizador. Para el catalizador de referencia CSC-REF A, la conversión de O_2 cae de 77 a 47% después de 240 min y para el catalizador SC-CAT 7 dicha caída es de 92 y 72%. En ese mismo periodo de tiempo, la muestra SC-CAT 1 pierde casi 20 unidades porcentuales absolutas de conversión de oxígeno. Esto puede entenderse considerando que el oxígeno también tiene participación, aunque moderada, en otras reacciones, particularmente la formación de SO_2 que podría desactivarse a tasas diferentes.

4.2.4.2 Selectividades

Los cambios en selectividad a S_x y SO_2 en la reacción SuperClaus en ausencia y en presencia de 10% mol en la alimentación son comparados, sobre los diferentes catalizadores la Figura 4-27.

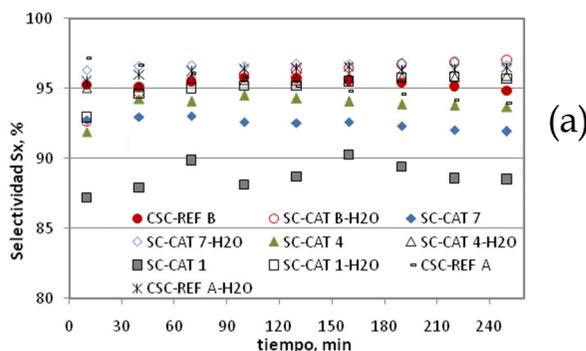


Figura 4-26 Selectividad a Azufre contenida en el SO_2

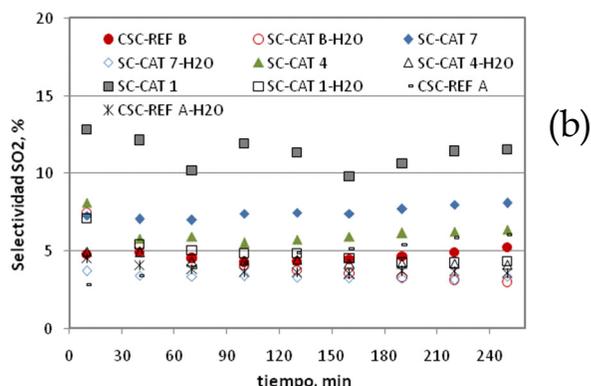


Figura 4-27 Selectividad a Azufre contenida en el SO₂ versus tiempo de reacción para diferentes catalizadores evaluados para el modo “SuperClaus seca” y en modo “SuperClaus + H₂O 10%”: (a) S_x y (b) SO₂. Referencia interna IMP, 2011.

Se observa que, en general, la adición de vapor de agua parece tener un impacto positivo en la selectividad hacia S_x en decremento de la correspondiente a SO₂. De hecho, todos los catalizadores investigados en el modo “SuperClaus + agua 10%” reportan selectividades a S_x por encima del 93 %p. Los catalizadores que tienen mayores cambios en selectividad con el uso de vapor de agua son el SC-CAT 1 y SC-CAT 7 de los cuales, el primero reporta un incremento en la selectividad a S_x de casi 10 unidades porcentuales al adicionar agua, mientras que sobre para el segundo material dicho aumento es por encima de las 5 unidades. Se observa también que, a diferencia de los valores en conversión de H₂S y O₂, la selectividad a SO₂ y S_x no cambian de manera apreciable con el tiempo.

4.2.4.3 Velocidades iniciales y desactivación

En esta sección se comparan las velocidades iniciales de consumo de H₂S y O₂ y de producción de S_x para los escenarios SuperClaus Seca vs. SuperClaus + H₂O 10%, obtenidas sobre las diversas muestras referidas arriba. Adicionalmente, se ofrece información sobre los perfiles de desactivación correspondientes, evaluados mediante funciones de desactivación, como puede ser visto en la Figura 4-28 para la conversión de H₂S y O₂, y la Figura 4-29 para la producción de S_x.

Relativo a la desactivación, es evidente que los dos catalizadores comerciales exhiben caídas de actividad drásticas conforme avanza el tiempo de reacción y que, en ambos casos, la desactivación es más pronunciada aún en la presencia de 10% mol de agua en la alimentación, más particularmente sobre la muestra CSC-REF B. Al cabo de 4 horas de reacción, la muestra CSC-REF B pierde cerca del 20% de su actividad inicial para la conversión del H₂S sin el uso de vapor de agua en la alimentación, mientras que con la incorporación de 10% mol de agua dicha caída casi alcanza el 50%. Para la conversión de O₂ la desactivación correspondiente sobre la muestra CSC-REF B es incluso un poco más pronunciada. Continuando con el análisis de desactivación, puede ser observado en la Figura 4-28 que todos los catalizadores del IMP exhiben una mayor estabilidad en actividad en la

presencia de vapor de agua al compararlas con las dos muestras comerciales. Confrontando entre muestras IMP, se puede notar que la menos estable corresponde al catalizador codificado como SC-CAT 7 el cual pierde cerca del 20% de su actividad original en la conversión de H_2S y O_2 al adicionar vapor de agua en la alimentación al cabo de 4 horas de reacción. Las muestras SC-CAT 4 y SC-CAT 1 exhiben una remarcable retención de actividad en el tiempo incluso en la presencia de vapor de agua.

En línea con lo reportado y discutido para el H_2S y O_2 , la Figura 4-29 muestra que la velocidad de producción de S_x decrece de manera más evidente sobre los catalizadores comerciales en la presencia de vapor de agua, en especial sobre el CSC-REF B. Las muestras formuladas en el IMP exhiben una mayor estabilidad en la formación de S_x al confrontarlas con sus contrapartes comerciales, destacando entre ellas la SC-CAT 4 y SC-CAT 1 cuyo desempeño es prácticamente el mismo en la ausencia y la presencia de vapor de agua.

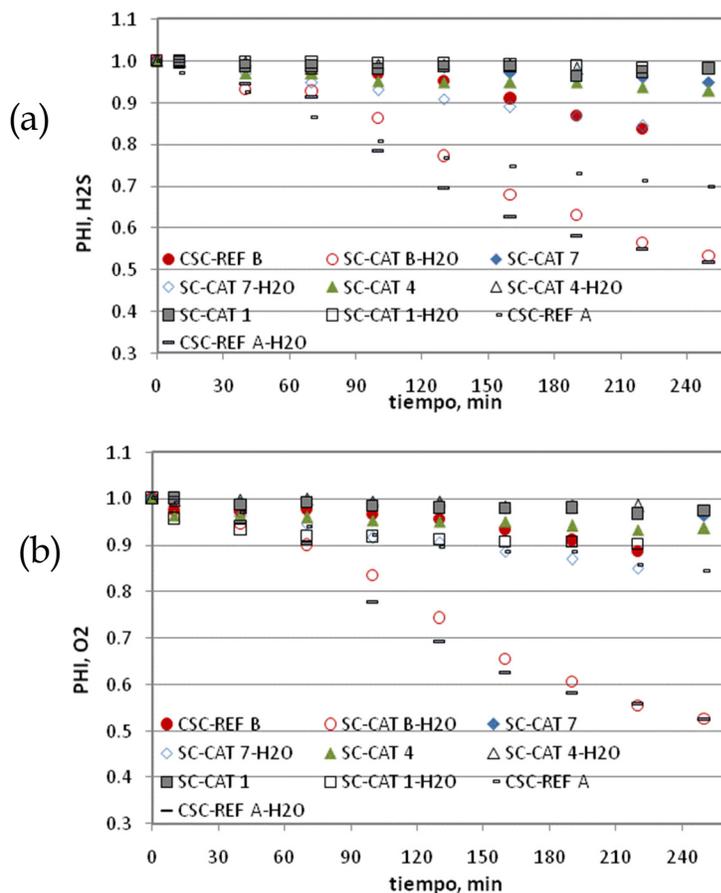


Figura 4-28 Valores de la función de desactivación versus tiempo para la conversión de (a) H_2S y (b) O_2 sobre varios catalizadores evaluados para el modo "SuperClaus seca" y en modo "SuperClaus + H_2O 10%". Referencia interna IMP, 2011.

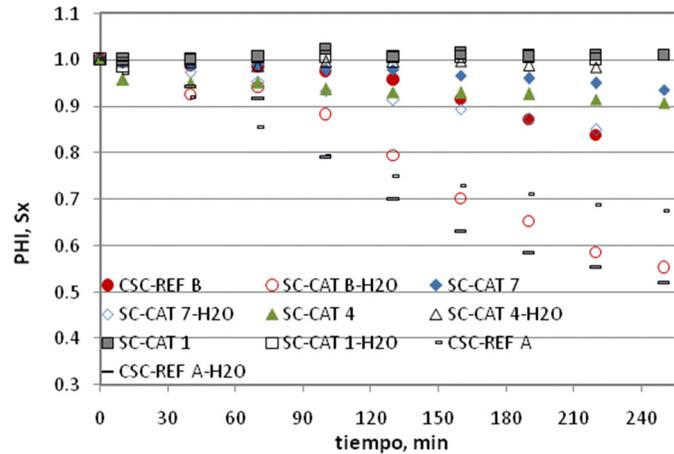


Figura 4-29 Valores de la función de desactivación versus tiempo para la formación de azufre elemental (Sx) sobre varios catalizadores evaluados para el modo "SuperClaus seca" y en modo "SuperClaus + H₂O 10%".

4.3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] O. Levenspiel, G. Tojo Barreiro. Ingeniería de las reacciones químicas, 2^a Ed (1993) 638.
- [2] H. ScottFogler. Elements of Chemical Reaction Engineering, 3a Ed (2000) 291
- [3] A. A. Davydov, V. I. Marshneva, M. L. Shepotko, App. Cat. A: Gen., 244 (2003) 93
- [4] S. Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu, Cat. Today 117 (2006) 271
- [5] R. Quintana Solórzano, Catalytic cracking and coking of (cyclo)alkane/1-octene mixtures on an equilibrium catalyst, App. Cat A: Gen, 314 (2006) 184
- [6] S. Woo-Chun, J. Yeol-Jang, D. Won-Park, H. Chul-Woo, J. Shink-Chung, App. Cat. B: Environ., 16 (1998) 235

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han mostrado aspectos sobre el diseño y aplicación de un sistema de reacción a escala micro en la cual es posible determinar propiedades catalíticas de materiales utilizados en el proceso más conocido para la recuperación de azufre contenido en corrientes de gas ácido, proceso denotado comercialmente como SuperClaus. Un aspecto particular del diseño consideró el disponer de un sistema flexible para ser operado en dos escenarios de reacción nombrados en el trabajo como “modo Reactor 1” (R1) y “Reactor 3” (R1), con referencia a las condiciones de operación de los reactores catalíticos del proceso industrial.

En el modo R1 el sistema de micro-reacción permitió, a través de reacciones Claus e Hidrolisis de sulfuros a condiciones controladas, evaluar catalizadores comerciales gastados sometidos a tratamientos químicos para restaurar su actividad original. En el modo R3, dicho sistema fue aplicado también para evaluar prototipos catalíticos desarrollados en el IMP para catalizar la reacción de oxidación directa de H₂S con oxígeno (reacción SuperClaus), en el caso particular de estos materiales, buscando una alternativa a los utilizados a nivel comercial.

En los modos referidos, con la finalidad de estudiar en forma sistemática el desempeño catalítico de los diversos materiales, diferentes sub-escenarios fueron explorados. Algunas de las condiciones de operación manejadas a nivel industrial, p. ej., temperatura, % de componente en la alimentación, fueron conservados. En R1, las reacciones Claus e Hidrólisis de COS-CS₂ fueron estudiadas de manera independiente en una primera etapa y, en una segunda, de manera simultánea mediante la incorporación de una mezcla de reacción compleja conteniendo H₂S, SO₂, CS₂, COS, vapor de agua, e inertes. Las evidencias experimentales obtenidas indican que el catalizador comercial gastado (CCL-G) después de varios años de operación sigue exhibiendo una alta actividad en la reacción Claus y que, en contraste, su capacidad para hidrolizar tanto CS₂ como COS se ha perdido casi en su totalidad. También se comprobó que un exceso de SO₂ en la alimentación al R1 puede afectar de manera negativa la hidrólisis de sulfuros, en particular la del CS₂.

En R3, los estudios de actividad catalítica de prototipos desarrollados en el IMP fueron llevados a cabo en una primera etapa utilizando una corriente de alimentación ideal compuesta sólo de H₂S, oxígeno e inertes. En una segunda etapa y tratando de posicionarse en condiciones de operación más cercanas de más interés para el contexto industrial, se incorporó 10% mol de vapor de agua en la corriente de alimentación. De manera complementaria, sospechando una posible contribución de la reacción Claus durante la oxidación directa del H₂S debido al

CONCLUSIONES

sobre consumo de oxígeno (alimentado en exceso respecto al estequiométrico), dicha reacción fue evaluada sobre algunos materiales seleccionados. En todas estas etapas en forma paralela, dos catalizadores de referencia fueron estudiados bajo idénticas condiciones. Al evaluar la reacción SuperClaus en ausencia de agua, la mayoría de los catalizadores desarrollados en el IMP exhibieron actividad vigorosa en la oxidación del H_2S mostrando también una buena estabilidad y selectividad a S_x con el tiempo, posicionándose al nivel o incluso por encima de las referencias. Debido a que algunos catalizadores reportaron actividad baja para la reacción Claus, sólo estos materiales fueron considerados para la SuperClaus en presencia vapor de agua. En estos últimos experimentos, los dos catalizadores de referencia mostraron una mayor desactivación con el tiempo comparados con su contraparte en ausencia de agua, mientras que los prototipos IMP, mostraron una buena actividad y estabilidad incluso en la presencia de vapor de agua, con conversiones entre 98 y 99% en H_2S , alcanzando el nivel del catalizador de referencia, con alta selectividad hacia $S_x > 90\%$.



APENDICE A. MANUAL DE OPERACIÓN DE LA UNIDAD DE MICRO-REACCION SUPERCLAUS



MANUAL DE OPERACIÓN DE LA UNIDAD DE MICRO-REACCION (SUPER)CLAUS

1 DESCRIPCION GENERAL DE LA UNIDAD DE MICRO-REACCION

El presente manual ofrece la metodología para operar la unidad de micro-reacción diseñada para estudiar las propiedades catalíticas de materiales en las reacciones Claus y SuperClaus. Por simplicidad, la unidad de reacción se denotará en este documento como U-SCLAUS. La U-SCLAUS es flexible pudiendo ser operada tanto en “modo” Claus como SuperClaus, para lo cual hay que ser cuidadosos en términos de la selección de la naturaleza de los gases, azufrados y no azufrados, que se alimentan al proceso.

La U-SCLAUS fue diseñada para poder alimentar hasta seis gases de proceso incluyendo compuestos azufrados (o mezclas conteniendo a éstos) tales como el ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de azufre (SO_2) y sulfuros (mezcla conteniendo COS-CS₂), aire Nitrógeno (N_2) y dióxido de carbono (CO_2), cfr. Figura 1. El flujo de dichos gases es posible cuantificarlo mediante controladores de flujo másico térmicos (MFC), instalado uno para cada gas. Los intervalos de flujo que pueden ser manejados son los siguientes:

Gases	MFC	Intervalo de flujo, sccm
CO ₂	FIC-201	0 - 50
Aire	FIC-202	0 - 20
N ₂	FIC-203	0 - 100
Mezcla COS-CS ₂ /CO ₂	FIC-204	0-10
Mezclas SO ₂ /CO ₂	FIC-205	0 - 10
H ₂ S (y mezcla H ₂ S/CO ₂)	FIC-206	0 - 10

Sobre los modos de operación referidos arriba, trabajar en Claus implica el uso de H_2S “puro” y una mezcla “concentrada” de SO/CO_2 30/70 vol/vol, mientras que en SuperClaus se emplea una mezcla H_2S/CO_2 15/85 vol/vol y una mezcla “diluida” de SO_2/CO_2 1.5/98.5 vol/vol. El uso de la mezcla COS-CS₂/CO₂ está reservado para la operación de la unidad en modo Claus debido a que sólo en esta sección interesa evaluar la capacidad de hidrólisis de los catalizadores correspondientes. El aire está reservado para la operación SuperClaus representando el gas oxidante. De manera adicional, la U-SCLAUS cuenta con cuatro líneas de gases que podrán ser empleados para pre-tratar el catalizador, cfr. Figura 1. El flujo de gases de pre-tratamiento, nitrógeno, aire, H_2S (o mezcla H_2S/CO_2) y mezcla SO_2/CO_2 es ajustado mediante una válvula micrométrica (HV-262). Debido a que se han experimentado algunos problemas con el MFC de H_2S , se ha instalado una línea de purga donde fluye nitrógeno.

Los flujos a proceso y las temperaturas (del horno que calienta al reactor, las líneas de proceso y el calentamiento del saturador de nitrógeno) son controlados en forma automática mediante un software de Honeywell instalado en una estación de trabajo Dell Precision T1500 (procesador Intel R Core TM i5 CPU 750 a 2.67 GHz y 4.0 GB en RAM con Windows Vista

como sistema operativo). Este software también monitorea la presión interna en el reactor con el PI-201 y los niveles de H₂S en el ambiente mediante un sensor atmosférico H₂S-100.

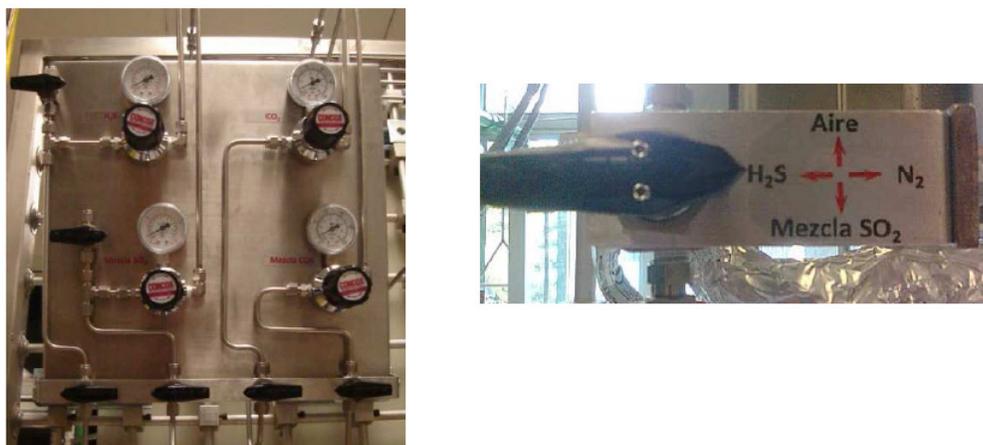


Figura 1. Gases empleados para proceso y pre-tratamiento (HV-260) en la U-SCLAUS.

Las líneas de proceso durante las corridas son calentadas mediante cintas de calentamiento a través de lo cual se precalientan los gases de pre-tratamiento y de reacción y los productos de reacción. La siguiente relación corresponde a las cintas de calentamiento de la U-SCLAUS y la zona donde se ubican. Tener en mente que debido a que las reacciones Claus y SuperClaus producen azufre elemental, es muy importante el control de temperatura en las líneas que van posteriores al reactor con la finalidad de evitar la condensación de azufre que pueda taponear las líneas. El valor de esta temperatura se sugiere entre 120 – 145 °C considerando el compromiso entre el punto de fusión del azufre (119 °C) y el punto donde la viscosidad del azufre líquido comienza a incrementarse súbitamente (~155 °C)

Controlador Indicador	Descripción
TIC-201	Calentamiento de mezclador de gases
TIC-202	Calentamiento del saturador de Nitrógeno
TIC-203	Calentamiento de línea de gas de pre-tratamiento
TIC-204	Calentamiento de línea de by-pass
TIC-207	Calentamiento de línea de salida de reactor/entrada de condensador de azufre
TIC-208	Calentamiento de línea de análisis cromatográfico

El reactor empleado en las pruebas catalíticas es tubular fabricado en cuarzo como puede verse en la Figura 2. En dicho reactor se carga la muestra de catalizador preferente mallado con tamaños de partícula convenientemente predefinidos resultando en un lecho fijo y, para ajustar la temperatura de reacción al valor deseado, el reactor se introduce en un horno de calentamiento el cual es calentado mediante resistencias hasta temperaturas que pueden alcanzar los 1200 °C. El TIC-205 controla la temperatura del horno, la cual puede ser opcionalmente medida axialmente con el TI-206, un termopar de 1/16". El reactor trabaja en modo isotérmico y a presión atmosférica.

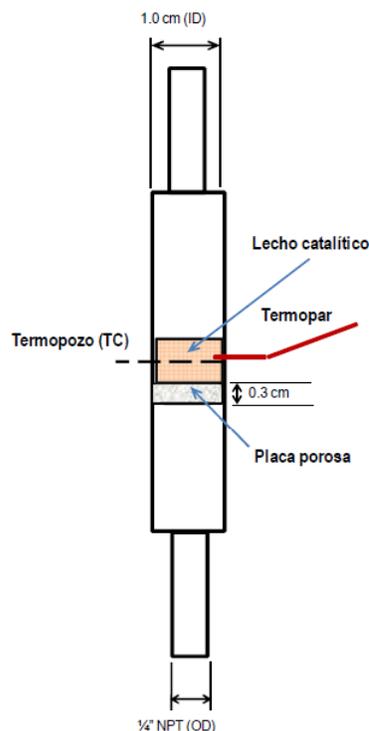


Figura 2. Representación esquemática de un reactor de cuarzo utilizado en las pruebas catalíticas de la U-SCLAUS.

La U-SCLAUS cuenta con un cromatógrafo de gases (GC) que permite llevar a cabo el análisis en línea de corrientes gaseosas que usualmente corresponde al efluente del reactor y al “by-pass” del reactor. El GC es marca Bruker Modelo 450-GC y está equipado con un arreglo de tres columnas y tres detectores. Respecto a estos últimos, se dispone de un FID que analiza hidrocarburos, y dos TCD uno denotado como “middle” en donde se detectan azufrados y CO₂, otro referido como “front” en el cual se cuantifican el oxígeno y nitrógeno. Un cromatograma típico cuenta con tres señales una para cada detector, Para la cuantificación de los diferentes componentes, el GC debe estar calibrado. La operación del GC en su configuración actual requiere del uso de cuatro gases, a saber, He, H₂ y N₂, todos con calidad UAP (99.999 % vol), además de Aire extra-seco. El GC está controlado por una estación de trabajo llamada GALAXIE



la cual está instalado en otra estación de trabajo HP Dell PC (procesador Inter R Core TM i5 CPU 660 a 3.3 GHz y 4.0 GB en RAM con Windows 7 Professional como sistema operativo) independiente a la que controla la U-SCLAUS. Las dos computadoras, el sistema de control de la U-SCLAUS y el GC están conectados a UPS por lo cual se encuentran protegidos de perturbaciones de voltaje y fallos eléctricos temporales.

Para mayores detalles relativos a las especificaciones de la U-SCLAUS en cuanto a control, materiales, diagramas, configuración del controlador y otros aspectos específicos, consultar el “Libro de Proyecto.”



2 PROCEDIMIENTO OPERATIVO

2.1 PROCEDIMIENTO DE ARRANQUE

Al momento de iniciar la operación de la U-SCLAUS es pertinente verificar lo siguiente:

2.1.1 ALIMENTACION DE GASES A PROCESO Y A GC

- A. Revisar que los cilindros de todos los gases utilizados en la U-SCLAUS y el GC tengan la suficiente presión para completar la evaluación catalítica del día. Se recomienda que la presión interna del cilindro desplegada en la carátula del regulador de presión de dos vías sea de al menos 300 psi. Considerando que la presión de los gases a cromatografía serán regulados por un regulador de un paso instalado antes del GC, es deseable que la presión de salida del regulador de dos vías sea de al menos 90 psi. De acuerdo con los consumos típicos, se espera que los cilindros de Helio y Nitrógeno se terminen más rápidamente.
- B. Revisar que las válvulas de alimentación de gases a proceso estén cerradas, en particular, la del H₂S (HV-253), SO₂/CO₂ (VH-243), Aire (HV-213), nitrógeno (HV-223) y la mezcla COS-CS₂/CO₂ (HV-233), CO₂ (HV-203).
- C. Revisar que la válvula de alimentación de gases a pre-tratamiento esté cerrada correspondiendo a Aire (HV-214), N₂ (HV-224), SO₂/CO₂ (HV-244) y H₂S (HV-234). En ocasiones para evitar que el reactor se enfríe en ausencia de gas, puede dejarse abierta en la corrida previa con un flujo mínimo de gas con N₂.
- D. Verificar que el horno que calienta al reactor (FRN-201) se encuentre a temperatura ambiente (ver TIC-205) para, de ser el caso, proceder a retirar el reactor de una evaluación anterior e/o instalar el reactor de la nueva evaluación.
- E. Revisar que la válvula HV-272 se encuentre alineada para recibir los gases del reactor o del by-pass y no de muestra externa. La dirección de HV-272 sólo será cambiada ocasionalmente para el análisis de muestra externa cuando se calibre el GC mediante el uso de estándares primarios certificados.

2.1.2 SOFTWARE DE CONTROL

Las temperaturas de horno y trazas de calentamiento, y los flujos medidos en los MFC's son controladas mediante un software de Honeywell. Sobre éste último, los siguientes puntos tienen que ser verificados al inicio de una corrida:

- A. Revisar que el estado del Programa sea "ENCENDIDO" lo cual se observa en la parte superior derecha de la pantalla principal del software, ver Figura 3.
- B. Verificar que el "SetPoint" para todos los controladores de flujo (FIC-201 al FIC-206) se encuentren en Cero.
- C. Revisar que todos los controladores de temperatura (TIC-201 al TIC-208) se encuentren en modo Manual (MAN) y con un porcentaje de salida de Cero.

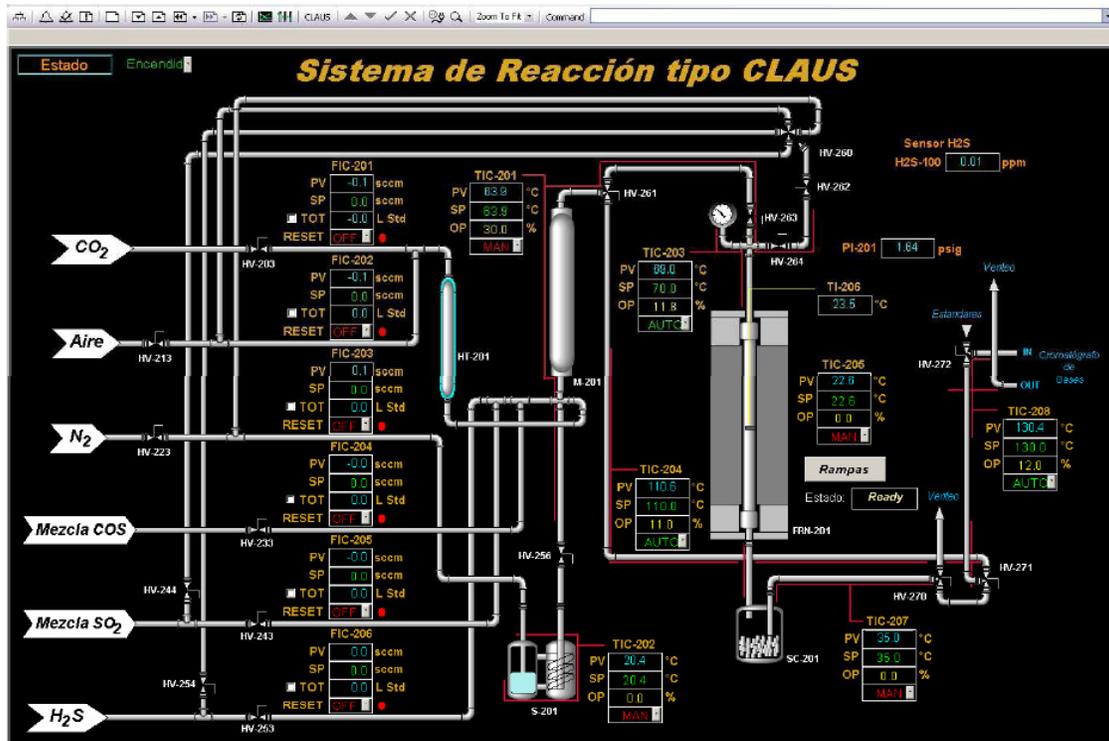


Figura 3. Pantalla principal del software de control de la U-SCLAUS

2.1.3 GABINETE DE CONTROL

Verificar las luces de los botones auto-iluminados del gabinete de control de la U-SCLAUS. En modo apagado la luz será de color “rojo”, en modo encendido será de color “verde”. SOLO EN MODO ENCENDIDO será posible incrementar la temperatura del horno y las trazas de calentamiento, cfr. Figura 4. Los controladores de flujo másico pueden ser operados incluso si el botón de PARO del gabinete de control está accionado.

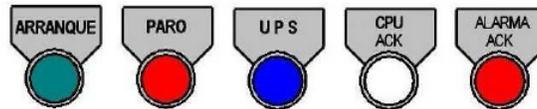


Figura 4 Botones localizados en la parte frontal del tablero de control.

2.1.4 CROMATOGRAFO DE GASES

A. Aparte de verificar que haya presión suficiente en los cilindros de alimentación como fue señalado en la sección 2.1.1, es necesario asegurarse que la presión de salida de los

reguladores de presión de un paso (ver Figura 5) cumpla con los valores recomendados por la marca, lo cual corresponde a los siguientes valores:

Gas	P recomendada, psi	P máxima, psi
Aire	60	80
Nitrógeno	60	80
Helio	80	100
Hidrógeno	40	60

- B. En caso de que los valores de presión se desvíen de los sugeridos, ajustar manualmente con la válvula de los reguladores de presión de un paso referidos arriba antes de iniciar cualquier análisis. Las válvulas que alimentan los gases al GC ubicadas a la salida de los controladores de presión de un paso deberán estar abiertas.



Figura 5. Fotografía mostrando las líneas de alimentación de gases hacia el GC de la U-SCLAUS.

- C. El GC y la PC que lo controla deben mantenerse encendidos prácticamente todo el tiempo y sólo se recomienda apagarlos en paros de tres días continuos o más. CUANDO SE REQUIERA APAGAR EL CROMATOGRAFO DE GASES ES NECESARIO ACTIVAR EL METODO “APAGADO.MTH” Y DESPUES ESPERAR AL MENOS 90 MINUTOS PARA QUE LOS DETECTORES SE ENFRIEN ANTES DE PRESIONAR EL BOTTON DE APAGADO/ENCENDIDO.
- D. En caso de que el GC esté apagado, encenderlo presionando el botón Apagado/Encendido el cual se ubica en el lateral superior, al fondo de lado izquierdo de la parte frontal del GC y esperar unos 5 minutos para que el GC haga le revisión del hardware. De ser requerido, encender la PC y cargar el programa GALAXIE lo cual requiere de un usuario y contraseña. En el menú principal, en la opción FILE seleccionar LOAD METHOD para cargar un método



el cual, antes de cualquier análisis, deberá ser el método “ENCENDIDO.MTH” para alcanzar la condiciones preliminares de análisis sin encender detectores.

- E. Una vez que el método “ENCENDIDO.MTH” esté en modo “Ready”, cargar el método “INSTALACION.MTH” el cual es empleado en el análisis de muestras. El tiempo crudo de análisis es de 15 min, sin embargo debido al tiempo que el GC requiere para alcanzar nuevamente condiciones iniciales, se sugiere inyectar muestras en intervalos de 30 min.
- F. Generar una secuencia de análisis que incluye muestras del “by-pass” (BP) y de reacción (RX) lo cual se puede hacer abriendo la carpeta de “NEW SEQUENCE” para generar una partiendo de cero o, en su defecto, “OPEN SEQUENCE” para editar una ya existente. Se recomienda (re)nombrar la secuencia con la fecha de evaluación, p. ej., 20110610 para una corrida del 10 de junio del 2011. En la secuencia hay que etiquetar correctamente la muestra y colocar una breve descripción de la evaluación indicando modo (BP o RX), número de la muestra, nombre del catalizador y fecha, opcionalmente se puede adicionar alguna descripción, como la masa o el flujo, pero esta no se verá en la etiqueta, p. ej.,BP1-ALUMINA_20110610.
- G. Cuando los análisis del GC hayan sido concluidos en la jornada, cargar el método “STAND BY” el cual apaga detectores y entra en modo de ahorro de gases.
- H. Para consultar detalles sobre el software GALAXIE se sugiere revisar el manual del usuario referido como “Galaxie™ Chromatography Data System User’s Guide”.

2.1.5 REACTOR, CONDENSADOR DE AZUFRE Y SATURADOR DE NITROGENO

- A. Revisar que el reactor a utilizar se encuentre en buenas condiciones (sin roturas ni estrellado) y limpio. Igualmente es importante cerciorarse de que la placa de cuarzo en el reactor no esté perforada. Las férulas de teflón empleadas para su conexión a proceso deberán estar en buen estado para evitar fugas.
- B. Verificar que el condensador de azufre, cfr. Figura 6a, esté en buenas condiciones, sin roturas ni taponamiento de azufre fundamentalmente en la línea que recibe al efluente del reactor. Las rapas roscadas deben estar cerradas para evitar fugas. Recordar que, debido a lo frágil del material de que están fabricadas las conexiones flexibles del condensador de azufre, se deben usar férulas de teflón las cuales se aprietan con la mano.
- C. Cuando sea requerido alimentar agua al sistema mediante saturación por nitrógeno, cerciorarse de:
 - i. Verificar que el saturador de nitrógeno, cfr. Figura 6b, esté en buenas condiciones, sin roturas y con agua suficiente (al menos a la mitad de la altura del recipiente). Debido a lo frágil del material de que están fabricadas las conexiones flexibles del saturador, las tuercas deben usar férulas de teflón las cuales se aprietan con la mano y sólo en caso necesario levemente con una llave inglesa.
 - ii. Cerciorarse de que el tapón esmerilado del saturador haga sello hermético en la sección donde se alimenta el agua para evitar pérdida de vapores.

- iii. Verificar que el baño térmico con recirculación conectado al saturador de nitrógeno esté conectado y las mangueras respectivas en la posición correcta. El fluido utilizado en el baño es una mezcla 1/1 vol/vol etilenglicol/agua.
 - iv. Verificar que el nitrógeno esté conectado al saturador y que la cantidad de agua sea la suficiente (el nivel debe estar a la mitad de la altura del saturador). Usar agua desmineralizada para evitar incrustaciones..
- D. Cuando no sea requerido alimentar agua al sistema, no se recomienda hacer pasar el nitrógeno por el saturador. En este caso, desconectar la alimentación de nitrógeno al saturador y direccionarla al mezclador para lo cual puede ser utilizada una línea flexible con conexiones a 1/4”.

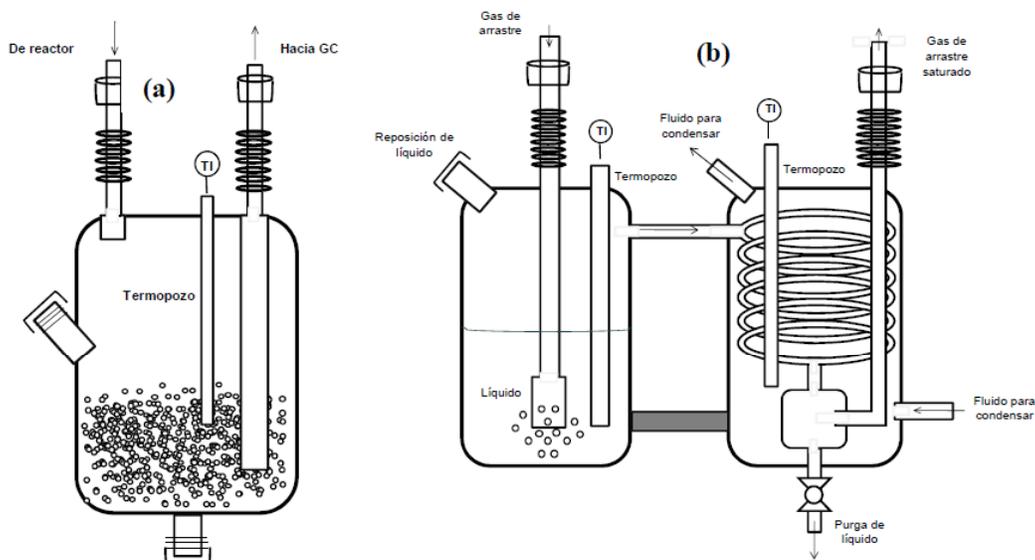


Figura 6. (a) Condensador de azufre y (b) Saturador de nitrógeno

2.2 CARGADO DE CATALIZADOR Y PRUEBA DE HERMETICIDAD DEL REACTOR/CONDENSADOR

- A. Pesar en balanza analítica la masa de catalizador requerida - usualmente se emplean entre 0.1-0.6 g. Si se requiere el uso de inerte, pesarlo también y mezclar con el catalizador. Verter el catalizador (o mezcla catalizador-diluyente) en el reactor con ayuda de un embudo. Colocar las tuercas y las férulas de teflón en los extremos superior e inferior del reactor.
- B. Colocar el reactor en su posición dentro del horno y asegurar las tuercas con sus férulas en la parte superior e inferior del reactor (ver Figura 7). Las tuercas deberán ser apretadas cuidadosamente, de preferencia con la mano y, en caso de fuga apretar con llave inglesa no más de ¼ de vuelta, para evitar que el reactor se estrellé. Recordar que las conexiones vidrio – metal son sumamente delicadas.
- C. Verificar que el condensador esté adecuadamente instalado, recordando que la entrada al mismo va conectada con la salida del reactor con férula de teflón.

- D. La prueba de hermeticidad se realiza con nitrógeno el cual es seleccionado con la válvula de 5-vías codificada como HV-260. Para iniciar el flujo abrir la válvula anterior a la de 5 vías que corresponda al N_2 y abrir la válvula HV-264 para permitir el flujo hacia el reactor, cerrar la válvula HV-263 y con la válvula de aguja HV-262 ajustar dicho flujo entre 100-150 ml/min. Al mismo tiempo alinear la válvula HV-270 localizada a la salida del FRN-201 hacia venteo y colocar un testigo para cerciorarse que hay flujo. Se recomienda usar aprox. 150 ml/min.
- E. Comprobando la existencia de flujo, cerrar la válvula HV-270 lo cual resultará en un incremento en la presión indicada en el manómetro ubicado encima del horno o bien en el PI-201 de la pantalla principal del software de control. Habiendo alcanzado la presión de 1 kg/cm², suspender el flujo de inerte cerrando la válvula HV-264 y si la presión se mantiene constante por alrededor de 5 min es indicativo que reactor/condensador está hermético. De lo contrario se deben apretar ligeramente las tuercas superior e inferior que conectan al reactor con el proceso y se tiene que repetir la operación liberando primero el gas remanente posicionando la válvula HV-264 en dirección del venteo.

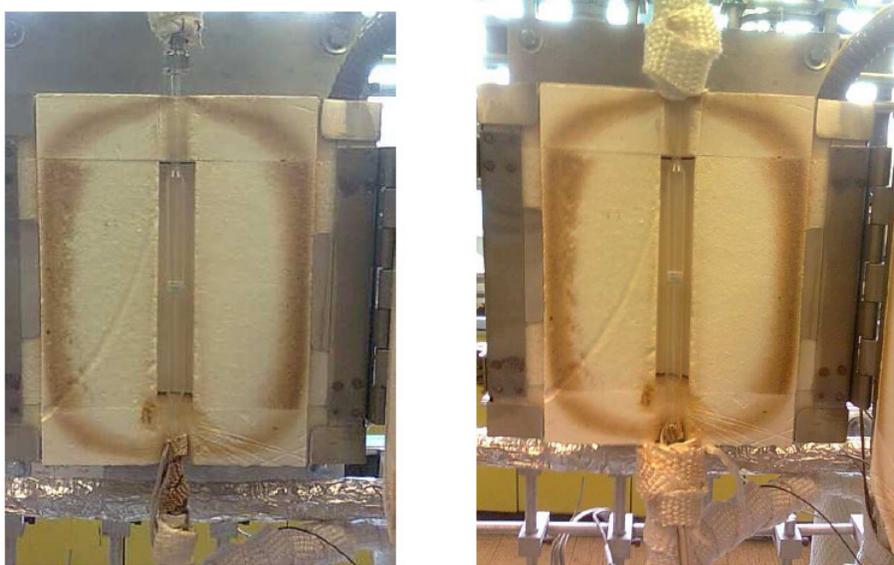


Figura 7. Esquema mostrando la colocación correcta de reactor dentro del horno así como el calentamiento en la zona inferior y el aislamiento en las zonas superior e inferior.

2.3 PRE-TRATAMIENTO IN-SITU DEL CATALIZADOR

El pre-tratamiento es opcional y tiene la finalidad de “acondicionar” al catalizador para la reacción y normalmente se lleva a cabo mediante la alimentación de un inerte al reactor utilizando un flujo determinado, una rampa de temperatura específica y un tiempo establecido.

- A. Una vez completada la prueba de presión se selecciona el gas de pre-tratamiento con la válvula HV-260.



- B. Para ingresar el flujo de pre-tratamiento al reactor, la válvula HV-263 deberá estar cerrada, la HV-264 abierta y la HV-270 deberá estar dirigida hacia el venteo.
- C. La cantidad de flujo de inerte se ajustará con la válvula micrométrica HV-262 midiendo el caudal en la línea conectada a la salida de la válvula HV-270. Los flujos típicos de gas de pre-tratamiento se ubican entre 50-100 ml/min.
- D. Establecido el flujo de gas de pre-tratamiento hay que asegurarse que la rampa de calentamiento del horno sea la deseada y, de no ser así, tiene que ser editada de acuerdo con el procedimiento siguiente:

2.3.1 EDICION DEL PERFIL DE CALENTAMIENTO DEL HORNO

Las rampas de calentamiento del horno FRN-201 pueden ser editadas según se requiera teniendo la opción de modificar la velocidad de calentamiento, el tiempo de calentamiento, las temperaturas, los tiempos de estabilización, la precisión del calentamiento, etc. Todo esto desde el software de control de la siguiente manera.

- v. Ir al menú principal y en la opción “CONFIGURE” seguir la ruta “Applications”/“HC900”/“UMC800”/“Set Point Programs”/“Profiles” (ver Figura 8).
 - vi. En “Profiles” se desplegará una pantalla como la de la Figura 7. Aquí se tiene la opción de nombrar el Profile (“Description”) y anotar una breve descripción de su uso (“Description”). Adicionalmente es necesario definir si la rampa será por velocidad o por tiempo (“Ramp Type”), y además las unidades de tiempo (“Time Units”). Adicionalmente hay que definir la base de estabilización del punto final de la rampa (“Guard Hold Type”) así como los límites superior (“Lo Limit”) e inferior de las temperaturas al momento de estabilización.
 - vii. Editar los diferentes segmentos de la rampa que pueden ser hasta 10. Definir, por ejemplo, en el segmento 1 si se inicia en rampa (“Ramp”) el valor de inicio y la velocidad de calentamiento indicando si la opción de estabilización está activa o no (“Guard Hold”). En el segmento 2, definir el valor final de temperatura del segmento 1 (“Soak Value”), definir cuánto tiempo permanecerá fija dicha temperatura (“Soak time”) e indicar si la opción de estabilización está activa o no (“Guard Hold”). En el segmento 2 indicar si hay una nueva rampa de temperatura (“Rate”) o bien un nuevo tiempo de permanencia (“Soak time”) de la temperatura definida en el segmento 2 o incluso una etapa de enfriamiento controlada. Al ingresar cualquier texto o número hay que pulsar ENTER.
 - viii. Ingresadas las rampas al Perfil de Calentamiento correspondiente, éste tiene que ser descargado al Controlador del software haciendo click en el botón “Download to Controller”.
- E. Para comprobar que el nuevo Perfil de Calentamiento definido ha sido cargado correctamente primero es necesario regresar a la página principal del software y en el ícono “Rampas” el cual aparece a un costado del horno FRN-201. Al hacer click aparecerá una nueva pantalla como la de la Figura 9 en donde se despliegan los detalles del Perfil de Calentamiento cargado en el controlador del Software.
- F. PARA ACTIVAR EL PERFIL HACER CLICK EN EL ÍCONO “COMAND PROGRAMMER”, SELECCIONAR LA OPCIÓN “RESET” DANDO OK Y LUEGO

REPETIR LA OPERACIÓN SELECCIONANDO LA OPCIÓN “START” DANDO NUEVAMENTE OK de acuerdo con la Figura 10.

- G. Regresar a la pantalla principal y PARA CONFIRMAR QUE LA RAMPA HA INICIADO VERIFICAR QUE EL ESTADO DE LAS RAMPAS SE ENCUENTRE EN MODO “RUN”. Para iniciar el calentamiento controlado colocar el TIC-205 en modo “REMOTO”.

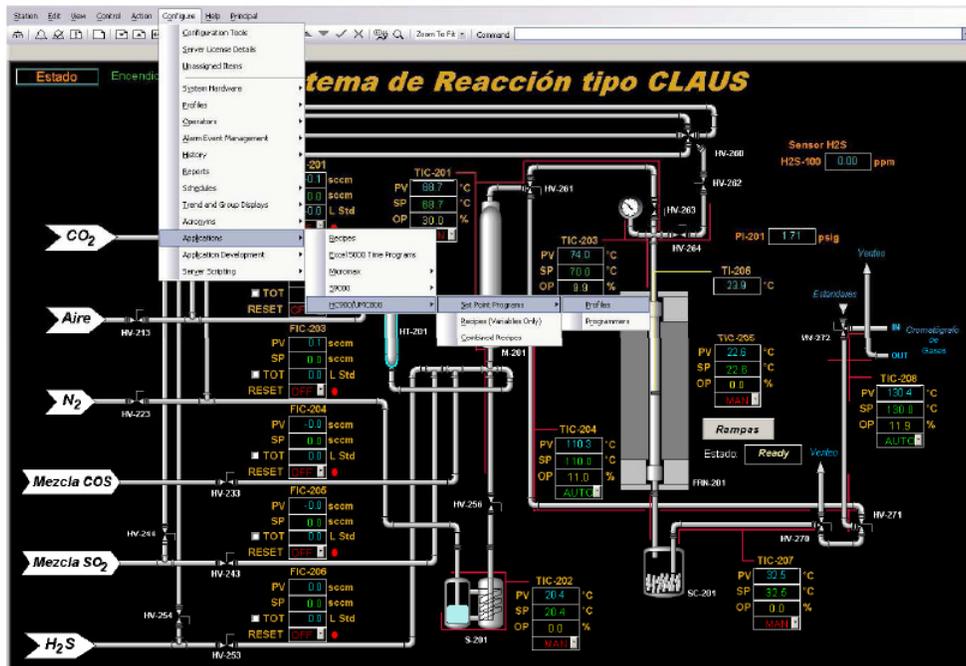


Figura 8. Pantalla principal del Software de control mostrando la ruta para desplegar los perfiles de calentamiento (temperatura/rampas/tiempos) disponibles en el software de control de la U-SCLAUS.

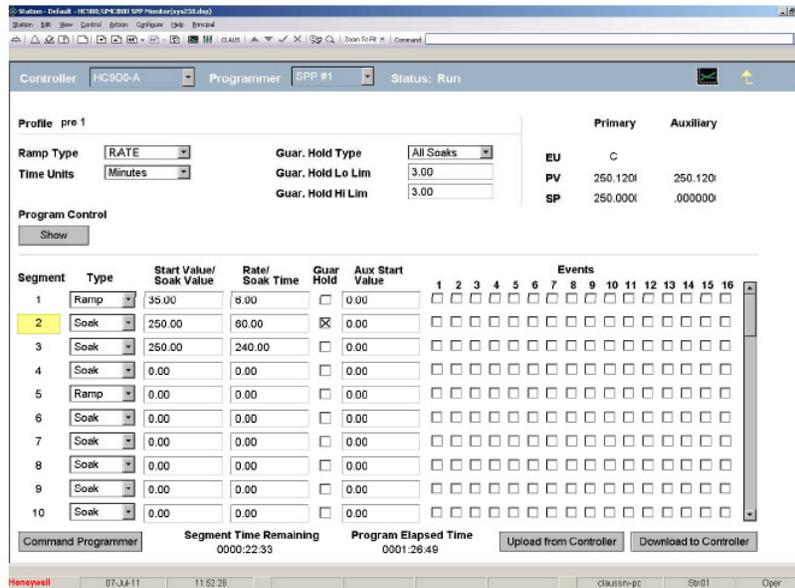


Figura 9. Ejemplo de perfil de temperatura. Inicio con rampa de temperatura a los 35 °C con velocidad de calentamiento de 6 °C/min hasta 250°C temperatura a la cual se pre-trata el catalizador. El horno permanece a 250 °C durante 60 min que dura el pre-tratamiento, y permanece 240 min, tiempo que dura la reacción.

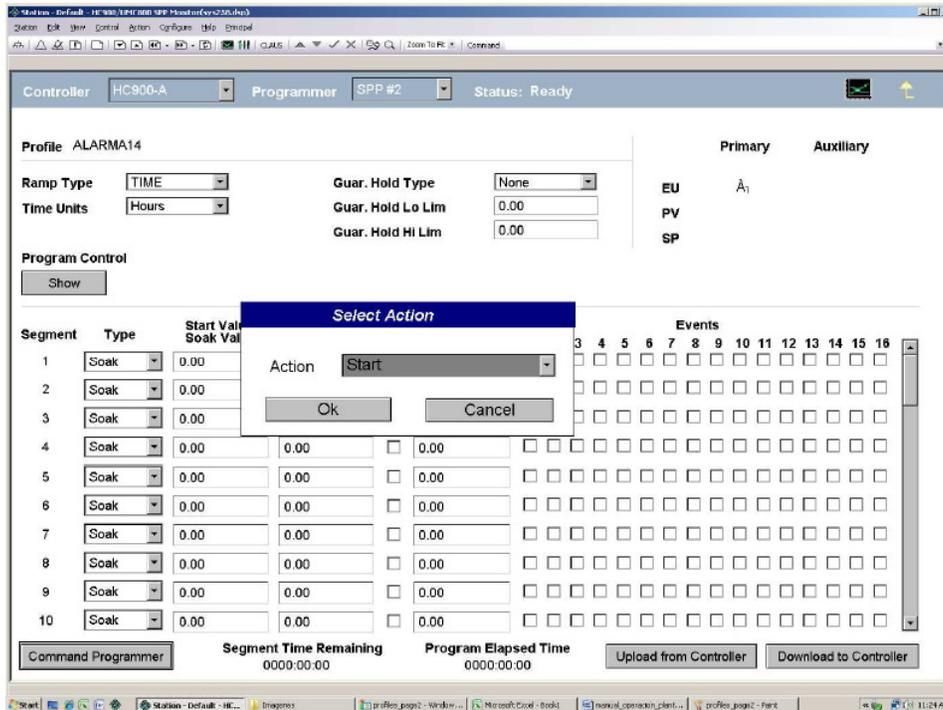




Figura 10. Selección del comando del programador “Command programer” con la opción START para activar la rampa de calentamiento.

2.3.2 CALENTAMIENTO DE TRAZAS DE LINEAS DE PROCESO

- A. El valor de temperatura sugerido para las cintas de calentamiento de líneas hacia el reactor, es decir, TIC-201, TIC-203, TIC-204, TIC-207 y TIC-208 es de 130-140 °C. Tomar en cuenta que valores por encima de los 160°C pueden acelerar la degradación de los asientos de las diferentes válvulas.
- B. Para iniciar el calentamiento de las trazas de las líneas de proceso hay que acceder a cada TIC en la pantalla principal del software de control, activar el modo “MANUAL” e ingresar una salida de 40-50 % para iniciar el calentamiento.
- C. Cuando los valores de temperatura se acerquen entre 10-20 °C al valor deseado, cambiar cada TIC a modo “AUTO” e ingresar el valor del “SetPoint” objetivo. Debido a que las trazas tienen diferente longitud, algunas se calentarán más rápido que otras.

2.3.3 CALENTAMIENTO DEL SATURADOR DE NITROGENO

- A. Iniciar el calentamiento del saturador de nitrógeno controlada por el TIC-202. Dicho calentamiento debe ser lento para evitar que el agua ebulle súbitamente. Mantener una temperatura entre 80 -90 °C (debajo del punto de ebullición y encima del punto de saturación).
- B. Encender el baño de recirculación que está conectado al saturador y ajustar la potencia para tener una temperatura del fluido de recirculación, correspondiente a la temperatura de saturación, adecuada. Considerar que esta temperatura es la que finalmente regula la relación agua/nitrógeno que será alimentada al sistema.
- C. Verificar continuamente la temperatura pues sobrepasando el valor deseado el enfriamiento del fluido es muy lento. Alcanzando el valor deseado bajar la potencia del baño de recirculación sólo para mantener la temperatura adecuada.

2.4 OPERACIÓN EN MODO BY-PASS CON ANALISIS CROMATOGRAFICO

El análisis de la composición del “by-pass” del reactor sirve para confirmar que la mezcla hacia el reactor tenga la composición deseada sin pasar a través de éste. Se recomienda que el análisis del “by-pass” se coordine con el pre-tratamiento del catalizador ya que se tiene que realizar de manera simultánea. Antes de que inicie la reacción es recomendable tener tres réplicas del “by pass”.

- A. En la pantalla principal del software, ingresar el valor del “SetPoint” de flujo para los componentes involucrados en la reacción. FIC-201, FIC-202, FIC-203, FIC-204, FIC-205 y FIC-206 para CO₂, Aire, N₂, Mezcla COS-CS₂/CO₂, mezcla SO₂/CO₂ Y H₂S (mezcla H₂S)/CO₂ respectivamente, de acuerdo con el modo de reacción en que vaya a ser operado, Claus o SuperClaus.

- B. Cuando se requiera alimentar agua como reactivo, es importante ajustar la temperatura del condensador TIC-202 y la del baño de recirculación para asegurar arrastrar la cantidad de agua requerida. Las temperaturas típicas del TIC-202 se ubican entre 80 -90 °C mientras que la del fluido del baño de recirculación siempre deberá ser menor a esta (se usan valores típicos de 55-65 °C). El incremento de temperatura en el saturador debe ser lento para evitar que con la inercia de la temperatura se alcance el punto de ebullición del agua.



Figura 11. Fotografía mostrando el panel principal del GC de la U-SCLAUS

- C. Asegurarse que la HV-261 dirija el flujo hacia el “by-pass” y que la HV-271 esté en posición tal que reciba el flujo del “by-pass” dirigiéndolo hacia el GC. Considerando que el modo “by-pass” es simultaneo con el pre-tratamiento del catalizador, la válvula HV-270 deberá dirigirse hacia el venteo en este momento. Verificar la presencia de flujo a la salida del GC mediante el testigo
- D. Una vez alineados los gases de proceso esperan unos 10 minutos para hacer la primera inyección (análisis) del “by-pass”. Para hacer la inyección al GC, este debe estar en modo “READY” habiendo cargado el método de análisis correspondiente (“INSTALACION.MTH”). Cumpliéndose lo anterior, basta apretar el botón “START” localizado en el panel frontal del GC (ver Figura 11) para comenzar el análisis.

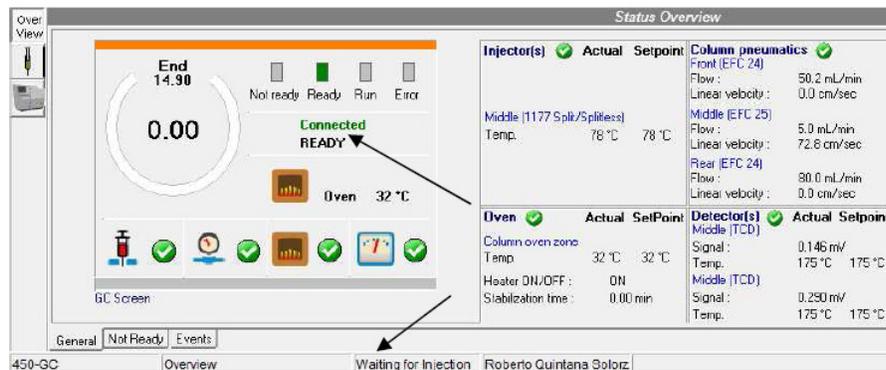




Figura 12. Pantalla del GALAXIE mostrando que el GC ha alcanzado condiciones (palomas en verde) y está en modo READY en espera de inyección (“waiting for injection”).

- E. Debido al tiempo que dura el análisis crudo más el tiempo que tarda el GC en alcanzar condiciones para un nuevo análisis es del orden de 30 min, se sugiere inyectar muestras de “by-pass” en intervalos de aprox. 30 min.

2.5 OPERACIÓN EN MODO DE REACCION CON ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL EFLUENTE DEL REACTOR

El perfil de temperaturas programado incluye temperaturas y tiempos de calentamiento del reactor en la etapa de pre-tratamiento y en la etapa de reacción. A menos que otra cosa sea indicada, la temperatura de pre-tratamiento corresponde a la de reacción.

2.5.1 ALINEAR FLUJOS DE PROCESO A REACTOR

- A. Terminada la etapa de pre-tratamiento de catalizador, se tiene que suspender el flujo de gas de pre-tratamiento y, al mismo tiempo, hay que coordinar la posición de las válvulas para dirigir la mezcla de reacción hacia el reactor. Esto se hace moviendo las válvulas en el siguiente orden: abrir HV-263, alinear la HV-261 a modo reacción, cerrar la válvula HV-264 correspondiente al gas de pre-tratamiento, alinear HV-270 para recibir muestra del reactor/condensador y alinear HV-271 para mandar el flujo del reactor/condensador hacia el GC.
- B. Verificar la presencia de flujo a la salida del GC mediante el testigo.
- C. En caso de requerir verificar de nuevo la composición del “by pass” las válvulas del inciso anterior tienen que ser manipuladas en orden inverso, en particular, HV-271

2.5.2 ANALISIS POR GC DE UNA MUESTRA DEL EFLUENTE DEL REACTOR

- A. Una vez alineado el reactor, esperar unos 10 minutos antes de realizar la primera de inyección de productos en el GC.
- B. Antes de inyectar una muestra del efluente del reactor al GC verificar que una secuencia esté activa, que el método de análisis está cargado (“INSTALACION”) y que el GC esté en modo “READY”. Siendo el caso, presionar el botón “START” en el panel frontal del GC.
- C. Considerando que el tiempo que dura el análisis crudo mas el tiempo que tarda el GC en alcanzar condiciones para un nuevo análisis es del orden de 30 min, se sugiere inyectar muestras del efluente del reactor en intervalos de aprox. 30 min.

2.6 TERMINACIÓN DEL MODO DE REACCIÓN Y ENFRIAMIENTO DE HONRO Y TRAZAS DE CALENTAMIENTO

Una vez que todos los análisis de GC de las muestras de productos de reacción han sido concluidos, la etapa de reacción y la prueba catalítica tiene que ser concluida. Para realizar esto:



- A. Suspender la alimentación de los gases reactantes al reactor colocando un valor de cero en el “SetPoint” de los FICs para los componentes involucrados en la reacción (FIC-201, FIC-202, FIC-203, FIC-204 y FIC-205 para CO₂, Aire, N₂, Mezcla COS+CS₂/CO₂, y CO₂/SO₂, respectivamente.
- B. Cerrar las válvulas de alimentación de gases de proceso a la planta, es decir, HV-203, HV-213, HV-223 HV-233, HV-243, HV-253 que corresponden a CO₂, Aire, N₂, Mezcla COS+CS₂/CO₂, SO₂ y H₂S, respectivamente.
- C. Alinear la purga de nitrógeno al MFC de H₂S manteniendo el “SetPoint” del FIC-206 en 20 sccm. Mantener esta purga al menos 1 hora sin suspender el calentamiento de las líneas de proceso.
- D. Restaurar el flujo de inerte (ver sección 2.3) abriendo la válvula HV-264 y, al mismo tiempo, cerrando la HV-263 y dirigiendo la HV-270 hacia venteo.
- E. Enfriar las trazas de calentamiento de las líneas de proceso activando el modo “MANUAL” en los TIC-201, TIC-202, TIC-203, TIC-204, TIC-207 y TIC-208 e ingresando en todos un valor de cero % de Salida.
- F. Apagar el recirculador que alimenta el fluido que condensa el agua en el saturador de nitrógeno.
- G. Enfriar el horno que contiene al reactor. Como usualmente el enfriamiento del horno después de reacción no se incluye en el programa de rampas de temperatura, para disminuir se colocando el TIC-205 en modo “MANUAL” y se ingresa un valor de cero % de salida.

2.7 CROMATOGRAFO DE GASES A “STAND-BY”

- A. Cuando el último análisis del GC haya finalizado, proceder a activar el método “STAND BY” para enfriar detectores y, eventualmente, preparar al equipo para ser apagado en caso de ser necesario.
- B. EN CASO DE REQUERIR APAGAR EL GC SE DEBE CARGAR EL METODO “APAGADO”, UNA VEZ CARGADO EL METODO ESPERAR 90 MINUTOS PARA QUE LOS DETECTORES SE ENFRIEN ANTES DE PRESIONAR EL BOTTON DE APAGADO/ENCENDIDO. Usualmente el GC no se apaga salvo que se tenga programado un paro de planta por 3 días continuos o más, bien que se tenga contemplado un corte de energía.

2.8 PARO DE EMERGENCIA POR FUGA DE H₂S

Se recomienda seguir estos pasos en caso de tener alguna fuga de H₂S en el sistema. Durante una corrida, el H₂S puede ser liberado al sistema por ruptura del reactor y/o del condensador. El reactor puede fracturarse durante una corrida por acumulación de presión en la zona de reacción/condensación por lo cual, en esta sección se ha instalado un transmisor de presión que permite monitorear en tiempo real la presión en la parte superior del reactor. Esta presión usualmente debe ser menor a 10 psi. El incremento súbito en la presión es indicador de



un aumento en la presión lo cual puede ocurrir en la parte inferior del reactor por condensación de azufre o bien en la línea que conduce los gases de reacción del condensador al GC.

- A. Si durante una corrida se llega a percibir H₂S en el ambiente cuyo olor es bastante característico, cerrar inmediatamente la válvula de alimentación HV-253.
- B. Alinear la purga de nitrógeno al MFC de H₂S manteniendo el “SetPoint” del FIC-206 en 50 sccm y desalojar el laboratorio.
- C. Llamar a personal de seguridad para ventilar el área.
- D. Habiendo desaparecido el olor a H₂S, buscar en el sistema la causa de la fuga manteniendo el flujo de nitrógeno en la línea de H₂S.

2.9 CORTE INMEDIATO DEL SUMINISTRO DE CORRIENTE EN LA UNIDAD

Cuando exista un descontrol en el calentamiento del horno o de las trazas que calientan las lineas de proceso proceder del siguiente modo:

- A. Presionar el botón de PARO ubicado en el gabinete de control (ver Figura 4).
- B. Localizar el controlador de temperatura (TIC) que está ocasionando el problema y verificar la causa de la falla.
- C. Si al momento de reactivar la operación del TIC no hay calentamiento cerciorarse de que la traza esté en buenas condiciones o, en su defecto, verificar fusibles.



APENDICE B. SEGURIDAD EN EL MANEJO DE GASES

B.1 ACIDO SULFHIDRICO

Se trata de un gas altamente tóxico. La exposición a niveles bajos de ácido sulfhídrico provoca irritación de los ojos, la nariz o la garganta. También puede provocar dificultades respiratorias en personas asmáticas. Exposiciones breves a concentraciones altas de ácido sulfhídrico (mayores de 500 ppm) puede causar pérdida del conocimiento y posiblemente la muerte. En la mayoría de los casos, las personas que pierden el conocimiento parecen recuperarse sin sufrir otros efectos. Sin embargo, algunas personas parecen sufrir efectos permanentes o a largo plazo tales como dolor de cabeza, incapacidad para concentrarse y alteraciones de la memoria y la función motora.

B A J A	0-10 ppm	Irritación de ojos, nariz y garganta
M E D I A	10-50 ppm	Dolor de cabeza, Mareos, Nauseas y vomito. Dificultad para respirar y Tos
A L T A	50-200 ppm	Irritacion severadel tacto, Irritacion de los ojos y Estado de shock, Convulsiones, Coma y Muerte en casos severos

No se han detectado efectos a la salud en personas expuestas al ácido sulfhídrico en las concentraciones que se encuentran típicamente en el ambiente (0.00011-0.00033 ppm). No se dispone de información que demuestre que personas se han envenenado al ingerir ácido sulfhídrico. Algunos efectos en la piel han sido también detectados ocasionando quemaduras o sensación de congelación.

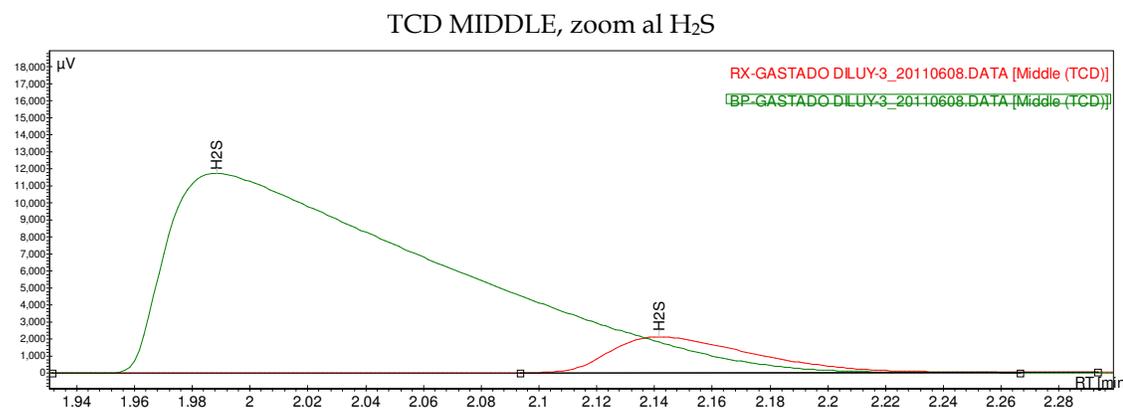
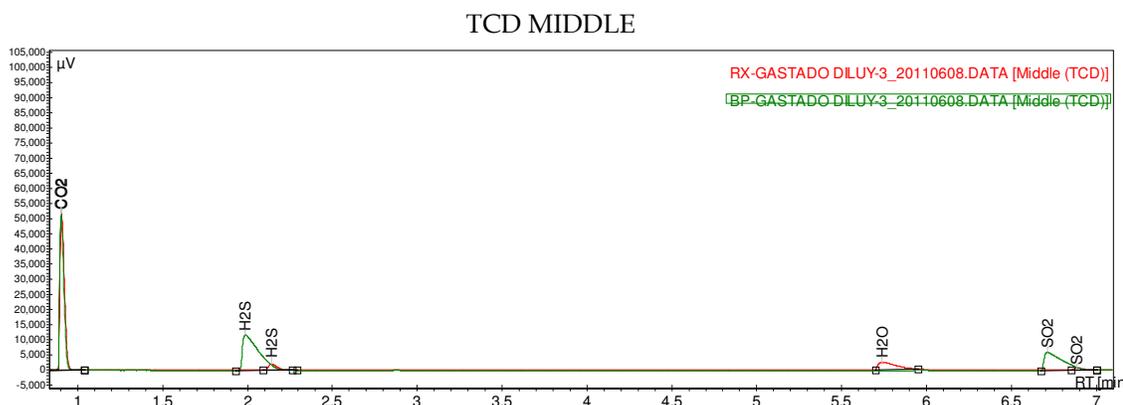
B.2 DIOXIDO DE AZUFRE

Se trata también de un gas tóxico aunque con efectos mucho menos severos que los exhibidos por el H₂S. La intoxicación con SO₂ es evidenciada por los siguientes síntomas: irritación de ojos, irritación de nariz, irritación de garganta, flujo nasal, tos, sensación de congelamiento, escoriación de piel, dolor de mejillas, dificultad para respirar, ojos llorosos y cianosis.

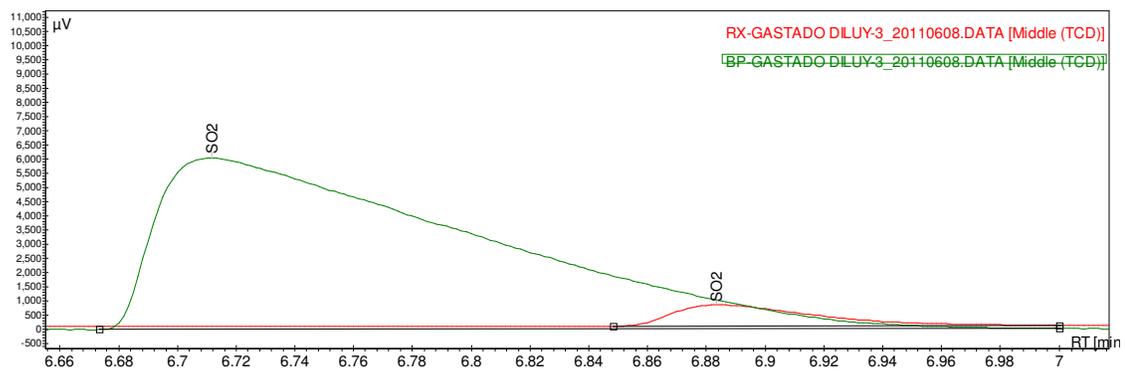


APENDICE C. CROMATOGRAMAS DEL "BY PASS" Y EFLUENTE DEL REACTOR EN DIFERENTES MODOS DE REACCION.

C.1 Modo de Reactor 1: "Claus seca"

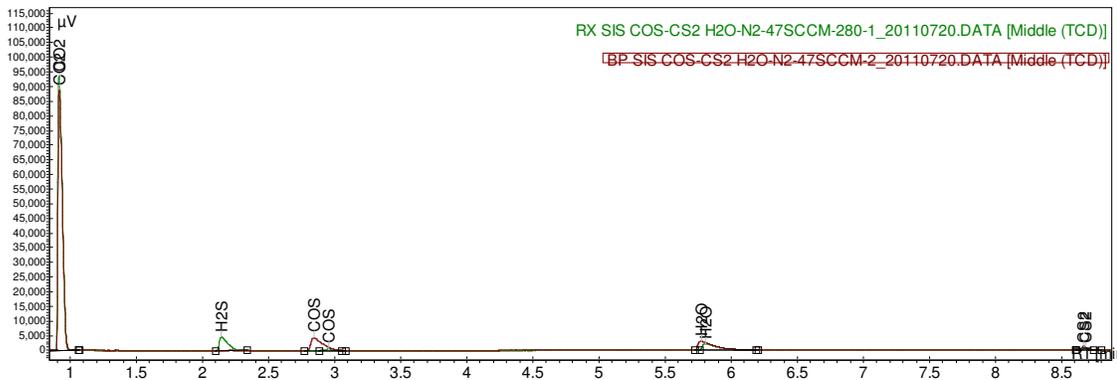


TCD MIDDLE, zoom al SO₂

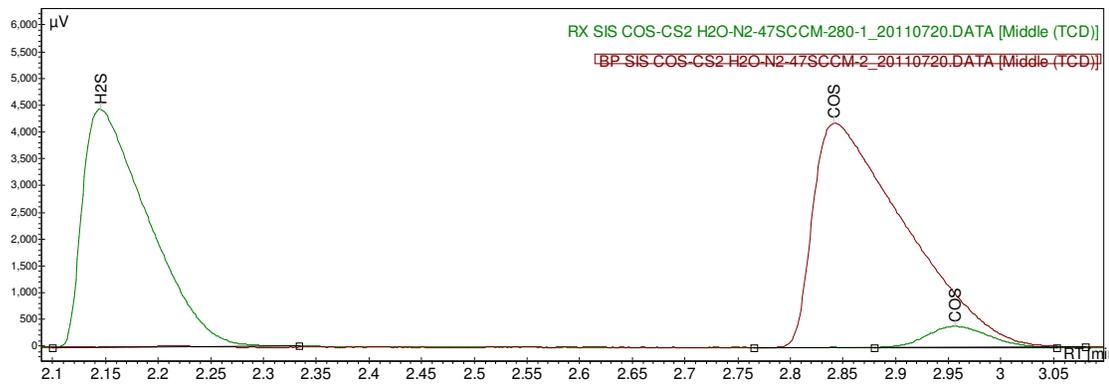


C.2 Modo reactor 2: "Claus + hidrólisis de sulfuros"

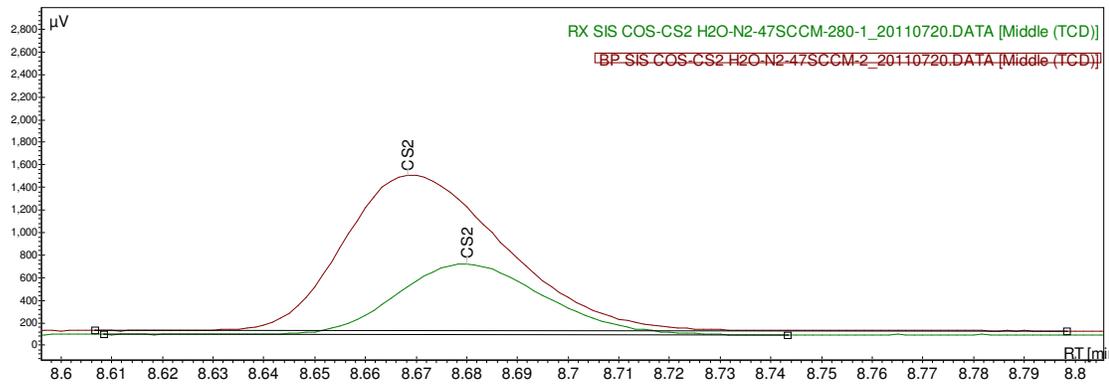
TCD MIDDLE



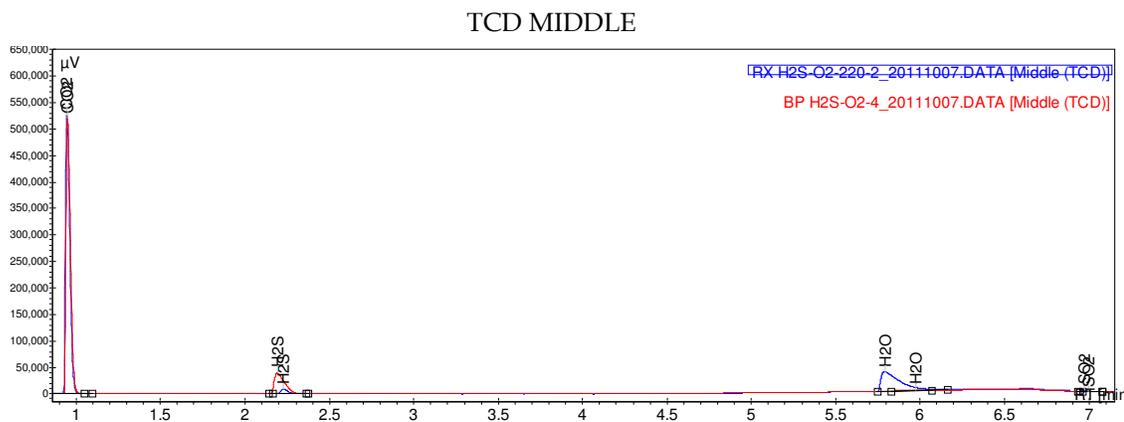
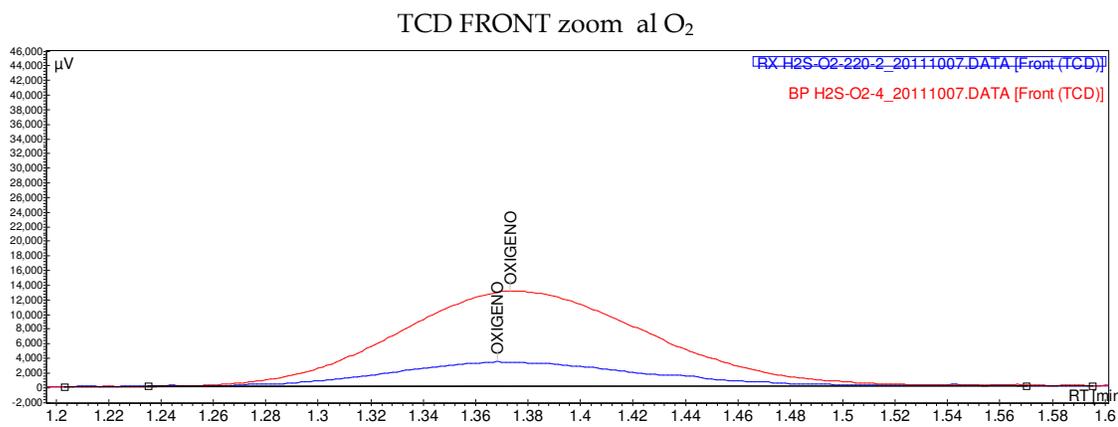
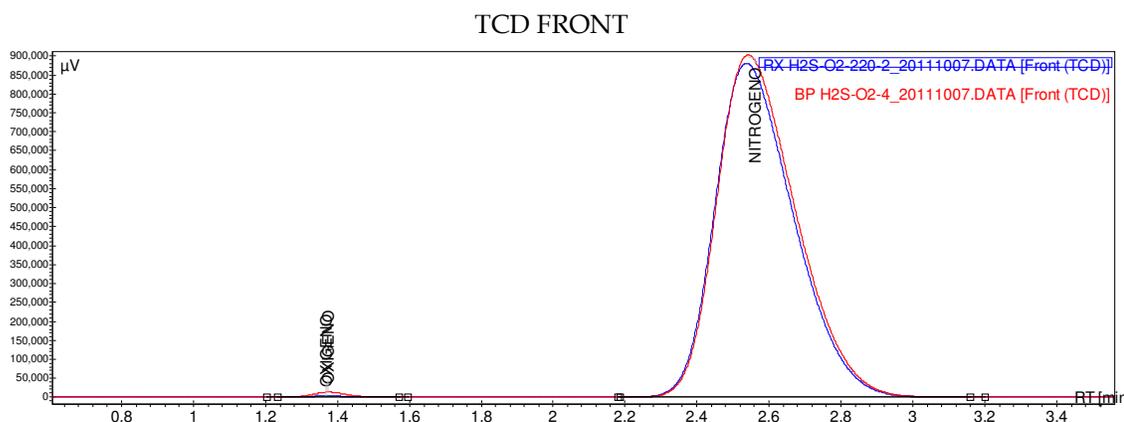
TCD MIDDLE H₂S Y COS



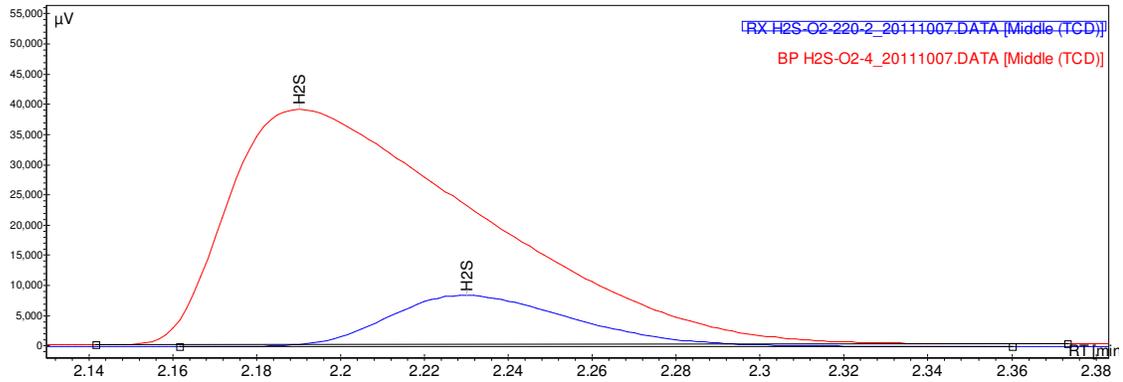
TCD MIDDLE, zoom al CS₂



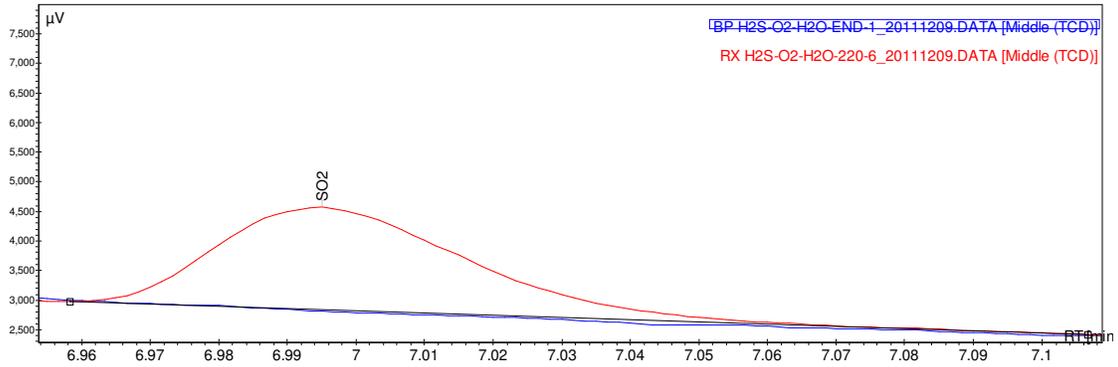
C.3 Modo de Reactor 3: "SuperClaus seca"



TCD MIDDLE, zoom al H₂S

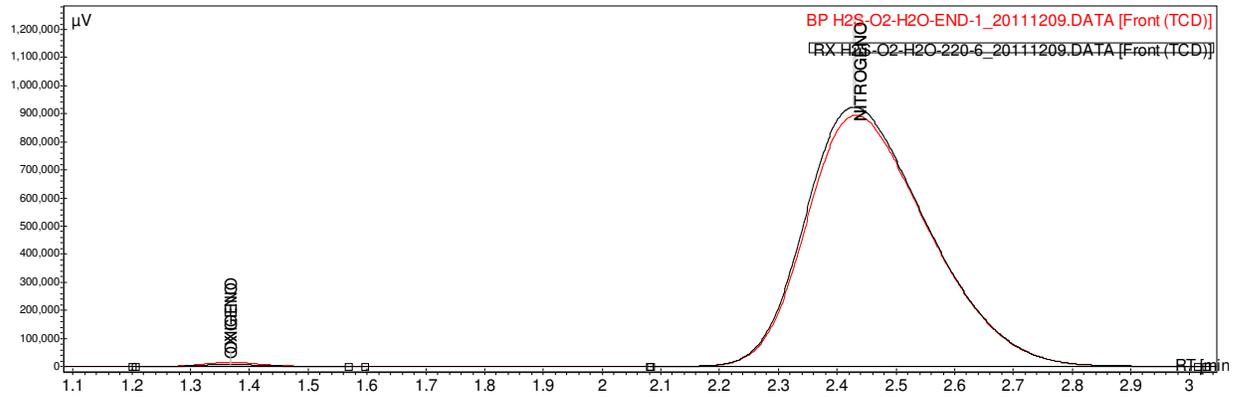


TCD MIDDLE, zoom al SO₂

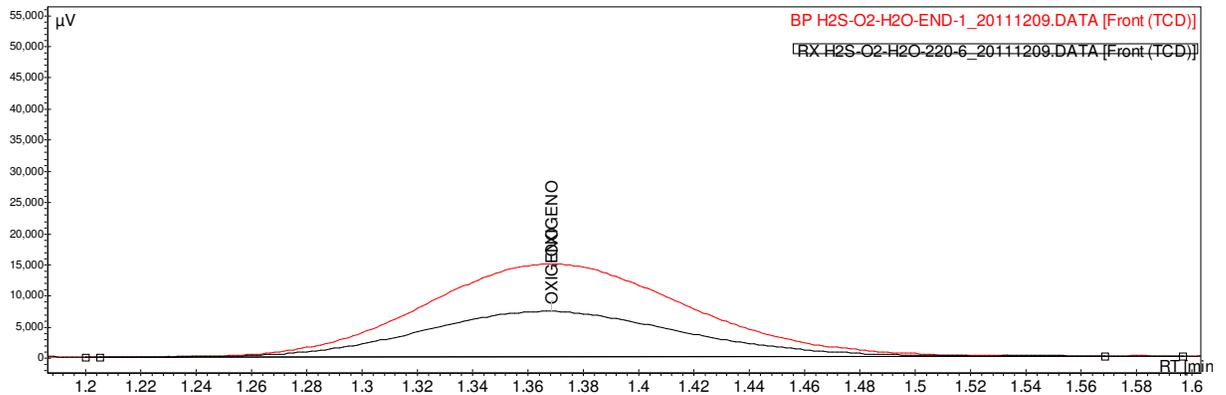


C.4 Modo de Reactor 3: "SuperClaus + H₂O 10%"

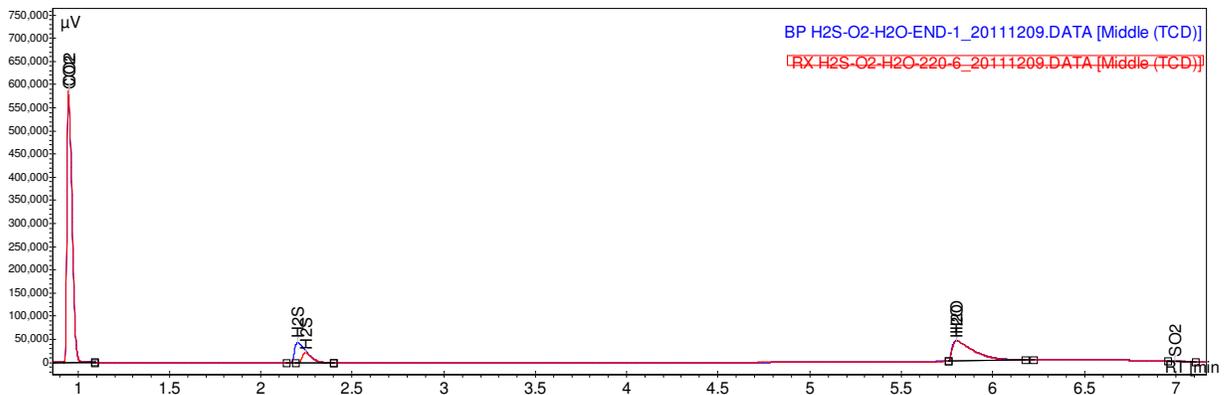
TCD FRONT



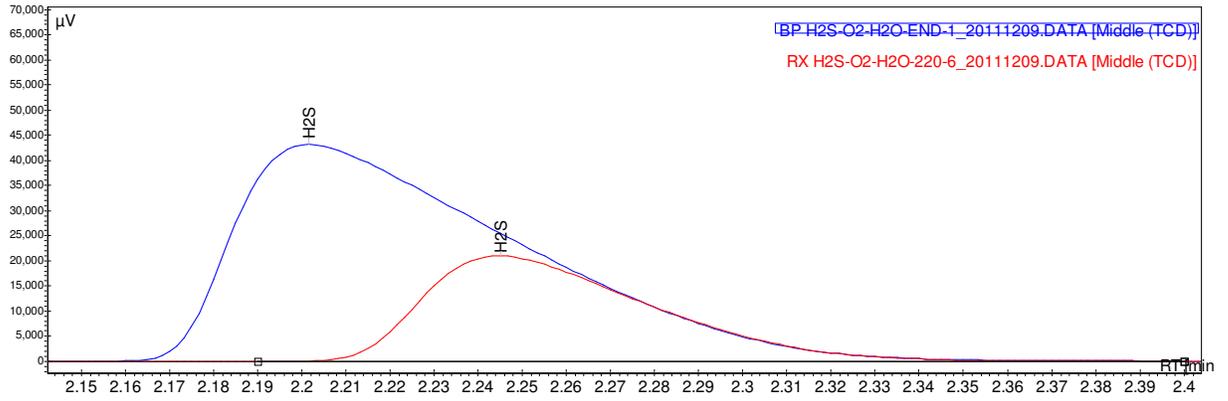
TCD FRONT zoom al O₂



TCD MIDDLE



TCD MIDDLE, zoom al H₂S



TCD MIDDLE, zoom al SO₂

