



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN**

**"PROPUESTA DE MEJORA A LA INGENIERIA BASICA DE  
UNA PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE EXISTENTE"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**I N G E N I E R A Q U Í M I C A**

**P R E S E N T A**

**MÓNICA GARCÍA GONZÁLEZ**

**ASESOR: ING. ISMAEL NÚÑEZ BARRÓN**

*Cuautitlán Izcallí, Estado de México, 2015.*



**UNAM  
CUAUTITLÁN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Propuesta de Mejora a la Ingeniería Básica de una Planta Recuperadora de Azufre Existente.**

Que presenta la pasante: Mónica García González

Con número de cuenta: 307088811 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 08 de Junio de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez	
VOCAL	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
SECRETARIO	I.Q. Ismael Núñez Barrón	
1er. SUPLENTE	I.Q. Paula Álvarez Fernández	
2do. SUPLENTE	I.Q. Nancy Karina Bautista Peralta	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).



---

***“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”.***

***Albert Einstein.***



## DEDICATORIA

*Con todo mi cariño y amor para papá y mamá, que hicieron todo su esfuerzo para que yo pudiera lograr mis sueños y son quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación siendo mi apoyo en todo momento, brindándome su entera confianza en cada reto que se me presentaba sin dudar ni un solo momento en mi inteligencia y capacidad. Gracias por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento.*

*A mi familia y en especial a todas mis tías, por darme siempre su apoyo incondicional y por compartirme sus experiencias que me han servido como enseñanzas y lecciones de vida y que me han llevado hasta donde estoy ahora.*

*A Francisco Javier Miranda Ríos, por apoyarme, brindarme su cariño, por motivarme a seguir mis sueños y por ser mi compañero en experiencias inolvidables.*

*A mis amigos, que siempre estuvieron para brindarme su apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida, principalmente en la universidad. Forman una parte esencial de mí vida y quiero dedicarles este trabajo por todo lo que han aportado en mí para crecer.*

*A mis profesores a quienes les debo gran parte de mis conocimientos, dedico este trabajo por influir en mi vida con sus enseñanzas y por su paciencia para formarme como una persona de bien, como una ingeniera dedicada a su vocación y preparada para los retos que pone la vida.*



## AGRADECIMIENTOS

*Agradezco enormemente al **Ing. Alberto Aguilar Patiño** que por sus consejos, su apoyo y su visión crítica he podido aprender de su experiencia tanto en este trabajo, como ingeniero y como persona. Gracias por toda su dedicación y apoyo.*

*Un agradecimiento particular al **Ing. Ismael Núñez Barrón** que me ha orientado, apoyado y corregido en mi labor; por su esfuerzo y dedicación, quien con sus conocimientos, experiencia y motivación ha logrado animarme a terminar este proyecto con éxito.*

*Al **Ing. Erwin Adolfo Otto Fritz de la Orta**, por la inspiración y la oportunidad que me ha brindado para llegar a ser una ingeniera competitiva y emprendedora, para poder ser productiva y poder aportar a la sociedad como profesionista.*

*Agradezco enormemente al **Ing. Plinio Arturo Martínez Ríos**, quien me ha apoyado en la idealización de éste proyecto, además de agradecerle sus enseñanzas y conocimientos para formarme como persona.*

*Al **Ing. César Enrique Pérez Herrera**, por su amistad y apoyo para poder concluir este proyecto con éxito, además de ser un ejemplo a seguir como persona.*

*Gracias particulares por su aportación a este proyecto de tesis a mis sinodales:*

**Ing. Guadalupe Franco Rodríguez**

**Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez**

**Ing. Paula Álvarez Fernández**

**Ing. Nancy Karina Bautista Peralta**

*Finalmente un eterno agradecimiento a la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por abrirme sus puertas y por ser mi segunda casa, Gracias.*



## ÍNDIE GENERAL

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	11
<b>OBJETIVOS</b> .....	13
<b>CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>14</b>
1.1 ¿QUÉ ES EL AZUFRE?.....	15
1.2 HISTORIA DEL AZUFRE EN MÉXICO.....	17
1.3 ESPECIFICACIÓN Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL AZUFRE. ....	21
1.4 PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE .....	25
1.5. EL PROCESO CLAUS COMO PRINCIPAL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE. ..	26
1.5.1 Química del Proceso Claus.....	28
1.5.1 Proceso Claus a Flujo Directo (Straigth Flow).....	31
1.5.2 Proceso Claus a Flujo dividido (Split Flow). ....	32
1.5.3 Proceso Claus con Recirculación de Azufre. ....	33
1.6. PROCESOS PARA INCREMENTAR LA RECUPERACIÓN DE AZUFRE.....	34
1.6.1. Enriquecimiento de Oxígeno en las Plantas Claus.....	34
1.6.2. Proceso de Oxidación Directa. ....	35
1.6.3. Procesos que operan bajo el Punto de Rocío (Sub dew Point) .....	37
1.7 BASES TERMODINÁMICAS DEL PROCESO CLAUS.....	40
1.7.1. Cinética de la Reacción Claus.....	50
1.8 EQUIPOS PRINCIPALES DEL PROCESO CLAUS. ....	52
1.8.1 HORNO DE REACCIÓN.....	52
1.8.2 REACTORES Y CATALIZADORES UTILIZADOS PARA EL PROCESO CLAUS.....	58
1.8.2.1 Catalizadores de la Reacción Claus.....	62
1.8.2.1 Recomendaciones para el Diseño de los Reactores Catalíticos. ....	65
1.8.3 CONDENSADORES DE AZUFRE. ....	66
1.8.4 INTERCAMBIADORES DE CALOR. ....	68



---

**CAPÍTULO II. BASES TÉCNICAS Y DOCUMENTOS DE PROCESO PARA EL ESTUDIO DE LA INGENIERÍA BÁSICA MODIFICADA ..... 71**

2.1 PAQUETE DE DISEÑO DEL PROCESO.....	72
2.1.1 ANTECEDENTES.....	75
2.2 BASES Y REQUERIMIENTOS DE DISEÑO.....	78
2.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	87
2.4 BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA.....	93
2.5 DIAGRAMAS DE FLUJO DE PROCESO.....	94
2.6 LISTA DE EQUIPO DE PROCESO.....	95
2.7 SUMARIO DE SERVICIOS AUXILIARES.....	96
2.8 REQUERIMIENTOS DE CATALIZADORES.....	101

**CAPÍTULO III. EVALUACIÓN DE LA INGENIERÍA BÁSICA EXISTENTE ... 103**

3.1 MODIFICACIONES IMPORTANTES DE LA INGENIERÍA BÁSICA.....	104
3.2 ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS REALIZADOS EN LA INGENIERÍA.....	118

**CAPÍTULO IV. DETERMINACIÓN DE ÁREAS DE OPORTUNIDAD O MEJORAS AL PAQUETE DE DISEÑO DEL PROCESO ..... 139**

4.1 PROPUESTA PARA LA MEJORA TECNOLÓGICA DE LA INGENIERÍA BÁSICA.....	140
4.1.1 Alternativas de Comercialización y Almacenamiento.....	155
4.1.2 Propuesta para Solidificación de Azufre.....	157
4.2 DOCUMENTOS INVOLUCRADOS EN LA PROPUESTA DE MEJORA TECNOLÓGICA....	162
4.2.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO.....	162
4.2.2. SUMARIO DE SERVICIOS AUXILIARES.....	163
4.2.3 REQUERIMIENTOS DE CATALIZADORES.....	163
4.2.6 PROPIEDADES DE SUSTANCIAS QUÍMICAS Y MEDIDAS DE SEGURIDAD.....	166



---

<b>CAPÍTULO V.RESULTADOS Y BENEFICIOS ESPERADOS EN LA INGENIERÍA .....</b>	<b>172</b>
5.1 RESULTADOS Y BENEFICIOS DE LA PROPUESTA DE MEJORA TECNOLÓGICA. ....	173
5.2 INVERSIÓN ECONÓMICA Y BENEFICIOS DE LA INGENIERÍA.....	175
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>180</b>
<b>ANEXO I. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-137-SEMARNAT-2013, CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.- COMPLEJOS PROCESADORES DE GAS.- CONTROL DE EMISIONES DE COMPUESTOS DE AZUFRE. ....</b>	<b>181</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>199</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS Y DIAGRAMAS

Figura I. 1 Formas Alotrópicas del Azufre. ....	21
Figura I. 2 Viscosidad del Azufre Líquido.....	22
Figura I. 3 Capacidad Calorífica del Azufre Líquido. ....	23
Figura I. 4 Esquema del Proceso Claus original. ....	27
Figura I. 5 Esquema del Proceso Claus Modificado.....	27
Figura I. 6 Equilibrio Termodinámico de la Reacción Claus.....	41
Figura I. 7 Distribución de las principales especies de Vapor de Azufre al equilibrio. ....	42
Figura I. 8 Constantes de Equilibrio para la Reacción Claus.....	47
Figura I. 9 Gráfico de la curva de equilibrio del Azufre y las etapas del Proceso Claus en función de la Temperatura.....	48
Figura I. 10 Temperatura Teórica de la Flama para el Proceso Claus. ....	53
Figura I. 11 Esquema de un Quemador utilizado en la Reacción Claus. ....	56
Figura I. 12 Efecto de la Relación Aire-Gas Ácido.....	57
Figura I. 13 Opciones de calentamiento para la corriente de Gas de Proceso. ....	70
Figura III. 1 Válvulas de control existentes.....	107
Figura III. 2 Cámara de Combustión H-3A y Recuperador de Calor H-3B existentes. ....	109
Figura III. 3 Esquema del Arreglo de Control de Doble Demanda de Aire (DAD).....	111
Figura III. 4 Esquema actual de los Reactores Catalíticos R-1 y R-2 existentes.....	113
Figura III. Chimenea de emisiones a la atmósfera. ....	116
FIGURA III. 6 . Esquema del quemador y Horno de Alta Eficiencia HEC.....	125
FIGURA III. 7 Gráfico de Arrhenius correspondiente al comportamiento de los catalizadores propuestos. ....	129
Figura IV. 1 Esquema de Instalación de un analizador modelo Brimstone.....	144
Figura IV. 2 Proceso de Absorción Doble con MDEA. ....	145
Figura IV. 3 Instalación en Campo de un Quemador Duiker.....	147
Figura IV. 4 Ferrules ilustrados en la entrada de los tubos y esquema de una Unidad Recuperadora de Calor. ....	149
Figura IV. 5 Arreglo propuesto de una cámara de Recuperación de Calor en el Incinerador.....	153
Figura IV. 6 Banda Solidificadora de Azufre. ....	158
Figura IV. 7 Proceso de Granulación Enfriado por Agua. ....	160



---

Diagrama I. 1 Etapa Térmica y Catalítica del Proceso Claus (Chen, Chow y Wong, 2002).....	28
Diagrama I. 2 Proceso Claus a Flujo Directo.....	32
Diagrama I. 3 Proceso Claus a Flujo Dividido. ....	33
Diagrama I. 4 Proceso Claus con Recirculación de Azufre. ....	33
Diagrama I. 5 Unidad de Recuperación de Azufre BOC, de doble combustión. ....	36
Diagrama I. 6 Proceso SuperClaus 99.....	36
Diagrama I. 7 Proceso Selectox. ....	37
Diagrama I. 8 Proceso Carbo Sulfreen.....	38
Diagrama I. 10 Proceso SCOT .....	39
Diagrama I. 11 Proceso LT SCOT.....	40
DIAGRAMA II. 1 Capacidades del Complejo Procesador de Gas Matapionche (Promedio Mensual año 2008). ....	76



## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA I. 1 Ventas Nacionales de Azufre Líquido durante el 2010. ....	20
TABLA I. 2 Concentraciones típicas del H <sub>2</sub> S a la salida de los equipos en una Unidad Claus. ....	25
TABLA I. 3 Criterios y Selección de las Configuraciones en el Proceso Claus. ....	31
TABLA I. 4 Formación de COS y CS <sub>2</sub> en los Hornos de Reacción. ....	55
TABLA I. 5 Análisis de las Pérdidas en la Recuperación de Azufre y la eficiencia de recuperación con 3 y 4 Reactores Catalíticos a concentraciones máximas y mínimas de H <sub>2</sub> S. ....	60
TABLA I. 6 Comparación de las eficiencias de Conversión con 2 modelos termodinámicos diferentes. ....	61
TABLA II. 1 Condiciones del Gas Ácido de Alimentación. ....	78
TABLA II. 2 Composición química de la corriente de Gas Ácido. ....	79
TABLA II. 3 Especificación del Azufre Líquido producto. ....	80
TABLA II. 4 Parámetros de emisión de SO <sub>2</sub> a la atmósfera. ....	80
TABLA II. 5 Condiciones del Vapor de Baja Presión manejado en la Planta. ....	81
TABLA II. 6 Especificaciones del Condensado de Baja Presión. ....	81
TABLA II. 7 Especificaciones del Agua tratada en la planta. ....	81
TABLA II. 8 Especificaciones del Agua de Servicios y uso sanitario. ....	81
TABLA II. 9 Especificaciones para el Aire de Instrumentos. ....	82
TABLA II. 10 Especificaciones Físicas y Químicas del Gas Combustible. ....	82
TABLA II. 11 Especificaciones para el Gas Nitrógeno. ....	83
TABLA II. 12 Especificaciones del suministro de Energía eléctrica. ....	83
TABLA II. 13 Especificaciones de los sistemas de desfogue. ....	83
TABLA IV. 1 Intervalos de temperatura teóricos para los Reactores Catalíticos. ....	150
TABLA IV. 2 Propiedades Físicas y Químicas del H <sub>2</sub> S. ....	167
TABLA IV. 3 Efectos del H <sub>2</sub> S en función de la concentración. ....	167
TABLA IV. 4 Propiedades Físicas y Químicas del SO <sub>2</sub> . ....	169
TABLA IV. 5 Propiedades Físicas y Químicas del Azufre Líquido. ....	171
TABLA V. 1 Costo en dólares de los equipos involucrados en la actualización de la Unidad Recuperadora de Azufre. ....	176
TABLA V. 2 Ingreso total Anual por Venta de Azufre. ....	178



## INTRODUCCIÓN

Los seres humanos hemos emitido una gran cantidad de sustancias contaminantes debido al creciente desarrollo de las poblaciones, el desarrollo industrial y principalmente a los requerimientos energéticos.

Uno de los principales contaminantes es el azufre, el cual se halla presente en todas las actividades relacionadas con el uso de combustibles fósiles; puede emitirse directamente o indirectamente como Sulfuro de Hidrógeno ( $H_2S$ ) durante la refinación del petróleo y cuando se limpia el gas natural antes de su distribución. En México el azufre es producido en los estados de Tabasco, Chiapas, Nuevo León, Tamaulipas, Oaxaca, Veracruz, Guanajuato e Hidalgo.

El óxido de azufre ( $SO_2$ ) es el compuesto más contaminante en el que se encuentra el azufre debido a que tiene efectos tóxicos pues la exposición de altas concentraciones durante cortos períodos de tiempo puede irritar el tracto respiratorio y causar enfermedades respiratorias.

Estos efectos empeoran cuando el  $SO_2$  se combina con partículas o con la humedad del aire formando  $H_2SO_4$  que provoca la formación de lluvia ácida destruyendo los bosques, la vida salvaje y principalmente la acidificación de las aguas superficiales. Además, daña monumentos y materiales de construcción. Por todo esto la contaminación por dióxido de azufre es considerada como una de las más dañinas para el medio ambiente.

Por todo esto, las instituciones ambientales han enfocado sus normativas para reducir las emisiones atmosféricas por contaminación de azufre fomentando la protección ambiental a través del mejoramiento de los procesos de obtención y comercialización de azufre y mejorando a su vez los procedimientos de operación de las plantas.

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-137-SEMARNAT-2013 **“Contaminación Atmosférica. Complejos Procesadores de Gas. Control de Emisiones de Compuestos de Azufre”** establece el porcentaje de recuperación de azufre en función de la capacidad nominal del sistema de control de emisiones y de la concentración promedio de  $H_2S$  en el gas ácido de entrada al Complejo Procesador de Gas. Es decir, para una planta con una concentración mayor al 20% de  $H_2S$  en el Gas ácido de entrada y con una capacidad nominal de entre 5 a 300 toneladas por día, la eficiencia mínima de recuperación debe ser 95%.



En los últimos años el azufre líquido ha aumentado su producción por lo que ha sido difícil su comercialización. Esto ha provocado caídas de precio significativas, disminuyendo así el valor económico de los proyectos relacionados con el azufre.

Sin embargo, la importancia de estos proyectos ecológicos se basa en la regulación ambiental, a fin de asegurar y cumplir con la disminución de la contaminación atmosférica para con ello asegurar una mayor sustentabilidad de operación de las plantas de proceso.

Con la nueva Reforma Energética propuesta y aceptada en el 2013, la industria petrolera mexicana buscará incrementar en más del 50% la producción de azufre, con el fin de aumentar y fortalecer las áreas de negocio para Petróleos Mexicanos.<sup>1</sup>

De la misma manera PEMEX GAS Y PETROQUÍMICA BÁSICA (PGPB) buscará aportar más del 40% de su producción de azufre líquido para procesarlo en estado sólido siendo de esta forma física más fácil su comercialización a nivel internacional, por lo que es necesario impulsar la construcción de la infraestructura que permita hacer más rentable y eficiente éstos procesos.

El azufre es la materia prima de diversas industrias. Por ejemplo, se utiliza en la elaboración de insecticidas, fertilizantes, pigmentos y plásticos. Sin embargo, su principal uso es para la obtención de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), compuesto básico e importante en la industria química.

En el 2006, investigadores del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) desarrollaron diversos procesos para darle al azufre usos alternos y resolver un problema logístico y económico que le daría valor agregado al diversificar sus aplicaciones creando líneas de negocios rentables. Por ejemplo, se ha buscado que se utilice como pavimento con mayor resistencia y durabilidad que el concreto hidráulico, como impermeabilizante para fabricar tubos de drenaje y como nutriente agrícola que le restituye su contenido de azufre al suelo.

Este proyecto de tesis tiene la finalidad de evaluar y analizar los documentos clave de la Ingeniería Básica de una planta de recuperación de azufre existente, para conocer a detalle el proceso Claus, obteniendo como producto del análisis el plantear y ofrecer propuestas técnicas que permitan mejorar el proceso para su aplicación en plantas existentes que busquen mejorar la fiabilidad de su proceso.

---

<sup>1</sup> Datos tomados del artículo "Azufre, nueva área de negocio para PEMEX", 21 de Enero de 2014, Forbes México.



---

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL.

Analizar la Ingeniería Básica de una Unidad Recuperadora de Azufre existente, con base en fundamentos teóricos y en aplicaciones del proceso Claus en otras plantas de proceso de tecnología más reciente, con el fin de identificar áreas de oportunidad y así poder plantear mejoras al paquete de proceso bajo un esquema de mayor confiabilidad y eficiencia energética.

### OBJETIVOS PARTICULARES.

- a) Revisar y analizar el paquete de Ingeniería Básica de Proceso existente para que, con base en el análisis de procesos existentes con mayor desarrollo, se puedan encontrar áreas de mejora que puedan implementarse.
- b) Una vez identificando las áreas de oportunidad de la Ingeniería Básica se realizarán propuestas que integren de la manera más eficiente el proceso y que representen una mejora tecnológica.
- c) A través del análisis de los cambios se pretende conocer la importancia técnica y ambiental de la modificación a la Unidad Recuperadora de Azufre, para con ello definir la viabilidad para su implementación en otras instalaciones nacionales e internacionales.



# CAPÍTULO I

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS



## 1.1 ¿QUÉ ES EL AZUFRE?

El Azufre es un elemento químico muy abundante en la naturaleza, encontrándose en diversos compuestos y en forma pura; tanto en la antigüedad como en el mundo contemporáneo ha sido de esencial importancia por sus propiedades y por sus aplicaciones trascendentales en la industria, la agricultura y la medicina.

Es un sólido amarillo, inodoro, frágil, insoluble en agua y soluble en Disulfuro de Carbono. El azufre se presenta en varias formas alotrópicas. Es junto con la sal común, la cal, el carbón y el petróleo, una de las 5 materias básicas de las industrias químicas. Anteriormente el principal uso en su estado puro era para la fabricación de pólvora negra, cerillas, colorantes, en el vulcanizado del caucho natural, fungicidas y pesticidas, en la producción de Disulfuro de Carbonilo, productos farmacéuticos y cosméticos.

Actualmente el 85% de Azufre se emplea para la obtención de  $H_2SO_4$ , uno de los principales productos de la industria química a nivel mundial, utilizado para producir fertilizantes como Fosfatos de Amonio y Superfosfatos, explosivos, seda artificial, colorantes, vidrios y en los acumuladores como desecante y reactivo químico.

El azufre se halla presente en los combustibles fósiles como gas natural, carbón y petróleo. En forma gaseosa, el azufre se presenta como sulfuro de Hidrógeno ( $H_2S$ ), sulfuro de Carbonilo (COS), Disulfuro de Carbonilo ( $CS_2$ ) y Cloruro de Sulfonilo ( $SO_2Cl_2$ ).

El gas natural normalmente es enviado a una unidad de endulzamiento de gas, para separar el gas amargo de los hidrocarburos ligeros obteniendo así una corriente de gas compuesta principalmente por  $H_2S$  y  $CO_2$ .

Debido a su toxicidad, el  $H_2S$  no puede emitirse directamente a la atmosfera, ni tampoco es aceptable enviarlo directamente a quemadores pues se produciría  $SO_2$ , el cual es altamente soluble en el ambiente comparado con otros contaminantes gaseosos y puede absorberse en el sistema respiratorio humano.

Las exposiciones al  $SO_2$  en niveles del orden de 1 ppm conducen a cerrar vías aéreas en el tracto respiratorio y puede causar una significativa bronco-constricción en las personas a concentraciones menores a 150 ppm, y a personas asmáticas a concentraciones de entre 0.25-0.50 ppm<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> IVHNN, The International Volcanic Health Hazard Network, 2015.



Además, el  $\text{SO}_2$  es el precursor de la lluvia ácida originada por la reacción química de los óxidos de azufre con la humedad presente en la atmósfera y que durante las precipitaciones pluviales pasa de la atmósfera a mares, ríos, lagos y suelos en forma de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido que destruye bosques, construcciones y toda la vida acuática.

A partir del impacto ambiental que representan éstos gases derivados del azufre, surge la necesidad de ser transformados en compuestos estables que no produzcan contaminación al medio ambiente y de los cuales se pueda obtener algún beneficio económico.

Por ello, de la corriente ácida proveniente de las Unidades Endulzadoras de gas, se obtiene azufre elemental en Unidades Recuperadoras de Azufre, las cuales basan su diseño en el Proceso Claus, el cual fue patentado por Alexander Chance y Carl Freidrich Claus en 1885. Debido a su efectividad, es probable que este proceso siga siendo principio en la tecnología de recuperación de azufre en el futuro.

Actualmente el azufre se recupera en forma líquida y en forma sólida, siendo de manera sólida más fácil de comercializar y más fácil de manejar. Sin embargo, tanto en forma líquida como sólida pueden ser fuentes de emisiones que pueden provocar impactos directos en los sistemas biológicos y pueden ser susceptibles a la oxidación por bacterias, transformando los gases liberados en dióxido de Azufre ( $\text{SO}_2$ ) teniendo efectos tóxicos al ser humano y al ambiente.

En la actualidad hay un gran interés en obtener el máximo rendimiento de las plantas de azufre debido a que los requerimientos para disminuir la contaminación del aire se han vuelto más estrictos. Es por ello que la optimización y el mantenimiento de las plantas de Azufre son un requisito esencial para alcanzar y mantener altas eficiencias de recuperación, logrando así minimizar el impacto ambiental.



## 1.2 HISTORIA DEL AZUFRE EN MÉXICO

A principios del siglo XX se descubrieron en el Golfo de México numerosos domos salinos que contenían petróleo, cloruro de sodio, potasio y azufre en grandes cantidades. Debido a esto, México figuró en los años 1960 a 1964 entre los dos primeros lugares mundiales como productor de azufre.<sup>3</sup>

El proceso *Frasch* era el método más conocido para obtener azufre comercializable a partir de domos salinos. Este proceso, desarrollado por Herman *Frasch*, entre 1894 y 1903 consistía en perforar pozos hasta donde se encontraba el domo de azufre para que, a través de tubos concéntricos, se inyectara vapor y aire caliente que al llegar al domo de azufre, lo convertían en su fase líquida, y por el centro salía éste elemento, que al contacto con la temperatura ambiente, volvía a su estado sólido para su almacenamiento.

Prácticamente toda su producción era para la exportación, la cual llegó a ser del orden de 2 millones de toneladas anuales a mediados de la década de los 70's. El problema del Proceso *Frasch* era que se requerían grandes flujos de agua que se contaminaba con H<sub>2</sub>S, componentes corrosivos de azufre y constituyentes minerales.

En México, la tendencia de aumento del azufre en los yacimientos del petróleo y sus derivados puso a prueba la importancia de la remoción del azufre, para obtener combustibles más puros. Por ello, a principios del año 1951 en Poza Rica inició la operación de la primera Planta Recuperadora de Azufre trayendo consigo gran actividad socio-económica al estado de Veracruz.

Esta planta ejecutaba 2 procesos: eliminación de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) del gas natural, transformándolo en combustible útil y, obtención de azufre a partir del gas extraído. A partir de ese momento esta planta se convirtió en el principal proveedor de azufre en el país, con cerca de 100 toneladas diarias.

Debido a ello la producción de azufre de la industria petrolera en el ámbito mundial provocó una tremenda competencia a la minera de azufre *Frasch*, ya que su costo de producción era menor y la calidad era muy alta con respecto a éste. Finalmente, la industria extractiva de azufre *Frasch* desapareció quedando la industria petrolera a cargo del suministro de azufre para todas las ramas industriales que lo requieren en sus procesos.

---

<sup>3</sup> Álvarez Uriarte Miguel, *La Cuestión del Azufre*, Revista del Banco de México, Vol. 534, No. 2, México, 1965.



No obstante, entre 1972 y 1980 se constituyeron las Empresas Azufreras del Estado formadas por la unión de las 2 principales azufreras: Azufrera Panamericana, S.A. y Compañía Exploradora del Istmo, S. A. Estas plantas exportadoras fueron limitadas por la capacidad de los mercados y los medios de transporte y almacenamiento disponibles.

A principios de la década de los 90's el fuerte incremento de recuperación de azufre por el establecimiento de estrictas regulaciones ambientales, condujo a un enorme aumento en la oferta que abatió considerablemente los precios. En estas condiciones, muchos de los fabricantes mundiales suspendieron su producción de azufre, viéndose forzadas las empresas líderes del mercado, a incrementar su participación como proveedores.

Finalmente en Junio de 1993<sup>4</sup>, Petróleos Mexicanos recibió por parte de la Secretaría de Hacienda y Crédito Público las acciones de las empresas azufreras, volviéndose el responsable de la comercialización del azufre obteniéndolo principalmente de las Refinerías y de los Centros Procesadores de Gas de todo el país.

Dado que el azufre es un producto residual proveniente de otros procesos, es indispensable colocarlo en los mercados nacionales e internacionales con el fin de no afectar la eficiencia y calidad de producción de los hidrocarburos principales que produce y distribuye, tales como gasolinas, gas natural y gas L.P.

Se construyeron Unidades de Recuperación de Azufre en todas las Refinerías (Cadereyta con 117.8 T/d, Madero con 57 T/d, Minatitlán con 44.3 T/d, Salina Cruz con 30 T/d y Tula con 40 T/d) y en todos los Complejos Procesadores de Gas existentes del país (Coatzacoalcos con 10 T/d, Arenque con 13 T/d, Cactus con 1,513 T/d, Cd. Pemex con 813 T/d, Matapionche con 40 T/d, Nuevo Pemex con 800 T/d y Poza Rica con 60 T/d de recuperación), obteniendo azufre principalmente líquido y transportándolo en termotanques y posteriormente en buquetanques hacia la Terminal Marítima de Almacenamiento y Distribución de Azufre (TMADA) ubicada en Coatzacoalcos, Veracruz con una capacidad de almacenamiento de azufre líquido de 37,500 toneladas.

Esta terminal distribuye vía marítima azufre líquido para exportar principalmente hacia el mercado de Tampa, Florida, EUA. Actualmente se continúa produciendo cerca de un millón y medio de toneladas de azufre al año y parte de su producción PEMEX la exporta a través de ésta terminal.

---

<sup>4</sup> PEMEX GAS Y PETROQUÍMICA BÁSICA, Productos y Servicios, Azufre, Empresas Filiales.



En los años 2001 y 2003 China incrementó significativamente sus importaciones, por lo que los precios aumentaron, de 16 dólares la tonelada en el 2001 hasta aproximadamente 60<sup>5</sup> dólares en 2005, convirtiéndose en el mayor importador de azufre, con un aproximado de 35% del mercado mundial.

La constante demanda global del azufre como un insumo para la producción de fertilizantes empujó significativamente los precios y la producción; sin embargo, el colapso en los precios de las cosechas de la agricultura ocasionó una significativa caída en los precios del azufre aumentando su oferta y por ende disminuyendo los precios del azufre hasta 40 dólares la tonelada.

En Enero del 2009 el mercado de azufre líquido nacional e internacional se contrajo, limitando a PEMEX su colocación y venta puesto que el nivel de inventarios de azufre líquido superó su capacidad de almacenamiento disponible tanto en los Centros Procesadores de Gas como en las Refinerías, por lo que se tuvo la necesidad de tirar a los patios todo el volumen excedente para evitar paro de operaciones en las plantas. Esta acción conllevó a una serie de problemas ambientales y de manejo del azufre pues es un producto que penetra y contamina la tierra y el agua y no puede ser eliminado fácilmente. Al ser arrojado a los patios se solidifica sin control y se contamina con polvo y residuos que se encuentran en la zona afectando la calidad del mismo, lo que dificulta su comercialización teniendo que recogerlo y llevarlo a confinación.

En el 2010 las ventas nacionales de azufre líquido fueron de 580 mil toneladas a poco más de 10 clientes con una cantidad contractual total de 45,667 toneladas mensuales (equivalentes a 548 mil toneladas anuales). Estas cantidades se muestran a detalle en la **Tabla I.1, Ventas Nacionales de Azufre Líquido durante el 2010.**

El 70% de dicha demanda se encuentra concentrada por 4 clientes: **Agrogen, Univex, Mexichem y Fefermex**<sup>6</sup>. Las exportaciones en 2010 representaron cerca del 45% de las ventas totales y fueron 386 mil toneladas.

La operación de exportación del azufre en México se realiza todavía embarcando el material en su estado líquido para lo cual solamente se requiere de una infraestructura que permita mantener el producto a una temperatura de 130-140°C.

<sup>5</sup> *Valor y Volumen Producción de Azufre*, Base de datos del Servicio Geológico Mexicano, 2014.

<sup>6</sup> Registros y Base de Datos de la Línea de Azufre de PEMEX, 2013.



Se ha estudiado la posibilidad de granular el azufre debido a que en gran parte del mundo la comercialización del azufre es en su estado sólido por las ventajas que esto representa, tales como el empacamiento para venta inmediata, sin emisión de polvo, fácil de manejar y con menores riesgos reduciendo así el costo por su transporte.

Hoy en día Pemex Gas y Petroquímica Básica cuenta con tres filiales:

- ◆ Pasco Terminals, Inc., Delaware, Estados Unidos, con una capacidad de 42,000 Toneladas.
- ◆ Pan American Sulphur Company en Imminhan, Reino Unido, que guarda y maneja azufre líquido, así como adecuación para la conversión de  $H_2SO_4$  y destilados.
- ◆ Pasco Internacional Ltd., en Bahamas, matriz de Pasco Terminals Inc.

Antes de que la mejora del diseño y las operaciones de las plantas de recuperación de Azufre puedan ser logradas, es esencial comprender los componentes básicos de una planta Claus y las reacciones químicas involucradas que a continuación se explicarán a detalle.

**TABLA I. 1 Ventas Nacionales de Azufre Líquido durante el 2010.<sup>7</sup>**

EMPRESA	VOL. MENSUAL (Ton)	UBICACIÓN GEOGRÁFICA	CENTRO DE SUMINISTRO	USOS
Agrogen	15,000	Querétaro, Qro.	Cadereyta, Madero, Tula, Salamanca.	Fertilizantes fosfatados
Univex	8,000	Salamanca, Gto.	Salamanca, Cadereyta, Madero.	Caprolactama, Sulfato de Amonio
Mexichem Fluor	5,100	Matamoros, Tamps.	Cadereyta, Madero.	Ácido Fluorhídrico.
Fefermex	5,000	Cosoleacaque, Ver.	Minatitlán, Cactus.	Fertilizantes
Sytrenx	5,000	Xalostoc, Edo. Méx.	Tula, Poza Rica, Cadereyta, Madero.	Molienda, mezclas físicas y comercialización.
Innophos Fosfatados	4,657	Coatzacoalcos, Ver.	Cactus, Nvo. Pemex, Matapionche.	Fertilizantes fosfatados, tripolifosfato de sodio.
Fca. J. La Corona	900	Xalostoc, Edo. Méx.	Tula	Sulfonación
Procter & Gamble	800	Apaseo, Gto.	Salamanca, Tula	Sulfonación
Química Lucava	530	Salamanca, Gto.	Salamanca	Fungicidas, insecticidas
Tekchem	400	Salamanca, Gto.	Salamanca	Plagicidas
Moliendas Tizayuca	200	Tizayuca, Hgo.	Tula	Mezclas físicas
IQM	40	San Luis Potosí	Salamanca	Ácido Fluorhídrico
Clariant	40	Xalostoc, Edo. Méx.	Cd Pemex	Sulfonación.
<b>Total</b>	<b>45,667</b>			

<sup>7</sup> Base de Datos de la Línea de Azufre de PEMEX, 2013.

### 1.3 ESPECIFICACIÓN Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL AZUFRE.

El azufre es uno de los elementos más reactivos con diversos elementos, excepto el yodo, oro, platino y gases nobles. En el aire húmedo, se oxida débilmente, formando  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ .

Es un elemento no metálico que es un sólido a temperatura ambiente y algunas de las formas sólidas de azufre pueden tener moléculas de hasta 20 átomos. Sin embargo, su estructura básica está formada por dieciséis anillos de ocho átomos. El número de moléculas aumenta en fase gaseosa debido a la interconversión de especies de azufre en función de la temperatura, modificando el punto de rocío de la mezcla. En la **Figura I.2** se muestran la estructura de azufre con 8 átomos y su forma alotrópica con  $n$  átomos.

La forma  $\alpha$ -azufre tiene cristales rómbicos, y es termodinámicamente estable hasta temperaturas de  $96^\circ\text{C}$ . Es amarillo y es insoluble en agua.

Por encima de ésta temperatura y hasta su punto de fusión, la forma monoclinica o  $\beta$ -azufre es la más estable; ambas formas cristalinas se componen básicamente de anillos de ocho átomos, sin embargo éstas formas difieren en la disposición de los anillos, las distancias interatómicas, la solubilidad, densidad, forma cristalina y conductividad térmica.

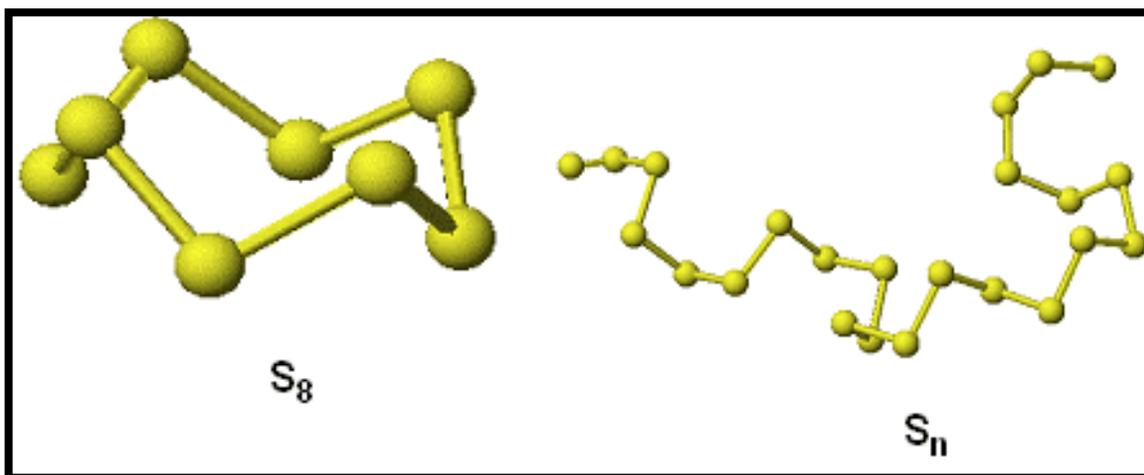


Figura I. 1 Formas Alotrópicas del Azufre.

Los cristales puros de  $\beta$ -azufre se funden a  $115^{\circ}\text{C}$ , formándose el  $\lambda$ -azufre (ciclooctaazufre), de color ocre amarillento. Al aumentar la temperatura empieza a aparecer  $\mu$ -azufre o azufre polimérico, que predomina por encima de  $159^{\circ}\text{C}$ ; es de color marrón oscuro, muy viscoso y tiene una estructura de largas cadenas helicoidales. La viscosidad alcanza el máximo a  $180^{\circ}\text{C}$ , visualizando en la **Fig. I.2** el cambio de la viscosidad del azufre líquido en función de la temperatura.

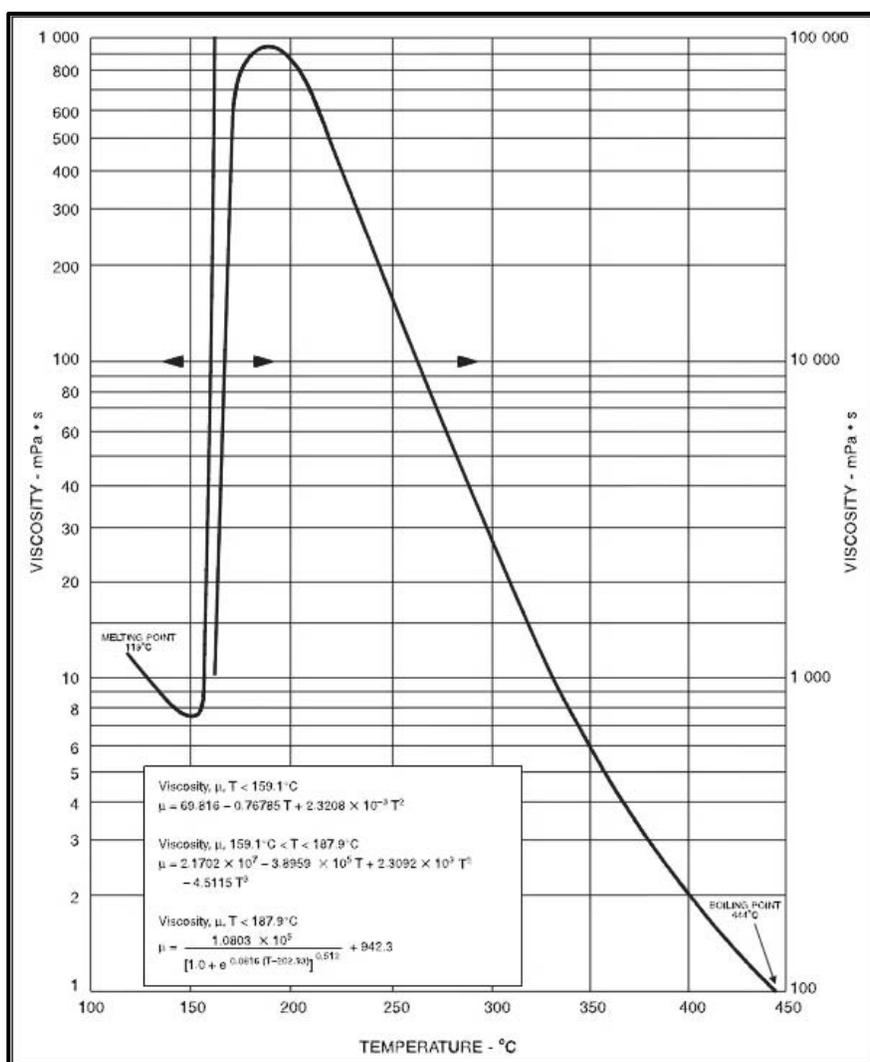


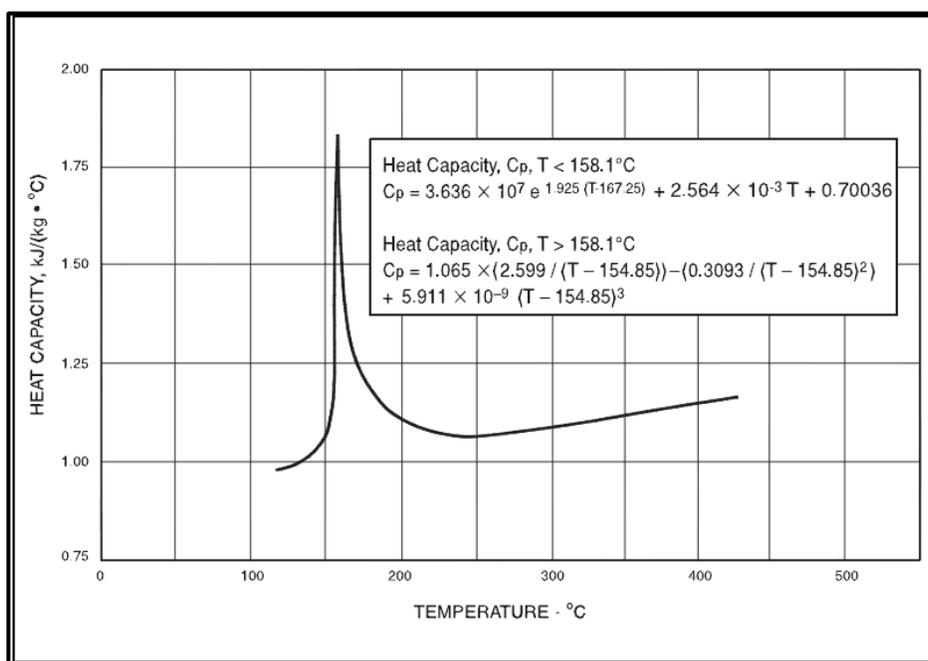
Figura I. 2 Viscosidad del Azufre Líquido.<sup>9</sup>

<sup>9</sup> Shuai, Xiaoshan and Meisen, Axel, "New Correlations Predict Physical Properties of Elemental Sulfur", Oil and Gas Journal, October 16, 1995.



En este gráfico se muestra que, antes y durante su punto de fusión, la viscosidad decrece a medida que aumenta la temperatura teniendo un mínimo a 158°C. Sin embargo, a una temperatura de 187°C aumenta significativamente teniendo un color rojizo oscuro. Después de ésta temperatura comienza a bajar significativamente la viscosidad hasta que a 440°C, el  $\mu$ -azufre entra en ebullición. Este fenómeno se atribuye a que los anillos del alótropo  $S_8$  se rompen formando radicales, los cuales a la temperatura de 160°C alcanzan la concentración necesaria para la polimerización espontánea y formar el  $\mu$ -azufre, cuando la temperatura se incrementa las cadenas de polímero el  $\mu$ -azufre se rompen, lo cual produce la disminución de la viscosidad.

La viscosidad del azufre también se ve afectado por la cantidad de  $H_2S$  que se encuentre en mezcla con azufre puro; entre mayor cantidad de sulfuro diluido, menor es la viscosidad del azufre, conduciendo a un mejor manejo de los equipos durante el procesamiento de éstas especies. Otra propiedad que se ve afectada por el cambio abrupto en la composición molecular del azufre es la capacidad calorífica, viendo el comportamiento en la **Figura I.3**.



**Figura I. 3 Capacidad Calorífica del Azufre Líquido.<sup>10</sup>**

<sup>10</sup> Shuai, Xiaoshan and Meisen, Axel, "New Correlations Predict Physical Properties of Elemental Sulfur", Oil and Gas Journal, October 16, 1995.



Se puede observar que, a medida que la temperatura aumenta, aumenta la capacidad calorífica de las especies predominantes teniendo a 160°C el punto de inflexión correspondiente a la especie  $\mu$ - azufre, la cual mantiene una capacidad calorífica más alta debido a la alta molecularidad que representa. Al romperse las cadenas de polimerización baja la capacidad calorífica, hasta la temperatura de 444°C, donde ésta especie entra en ebullición.

El azufre puede ser almacenado y manipulado como un líquido a 138°C o como un sólido a temperatura ambiente. Una Unidad de Recuperación de Azufre por lo general mantiene el azufre líquido en una fosa de acero o de hormigón resistente a los ácidos, que tenga una capacidad de almacenamiento recomendable de 3 a 5 días de producción. Después, puede ser bombeado desde la fosa de almacenamiento hacia carro-tanques para su distribución.

Si el azufre se maneja como sólido, se lleva hacia un patio de almacenamiento o hacia instalaciones de trituración de azufre, donde se enfría y se solidifica para su almacenamiento y distribución.

El manejo de azufre líquido suele ser más riesgoso debido a que las temperaturas de almacenamiento deben ser estrictamente controladas. Normalmente, el azufre líquido se maneja a temperaturas entre 138-154°C, debido a que la solubilidad del  $H_2S$  en azufre líquido incrementa con la temperatura, formando polisulfuros ( $H_2S_x$ ).

Durante el almacenamiento o transportación en autotanques se corre el riesgo de disminuir la temperatura. Si por ejemplo, llegase a bajar a 127°C, el  $H_2S$  a estas condiciones, es acumulado como vapores por encima del azufre líquido. Esto provocaría un aumento en la concentración de  $H_2S$  en la atmósfera del auto tanque; si la concentración de  $H_2S$  excede el límite inferior de explosividad e inflamabilidad de 3.5 % mol en el aire, puede provocar problemas de operación y pueden emitirse éstos vapores a la atmósfera.

El contenido de  $H_2S/H_2S_x$  es dependiente de la presión parcial de  $H_2S$  en la corriente de proceso y de la temperatura. En la **Tabla 1.2** se muestran concentraciones típicas de  $H_2S$  en cada uno de los equipos manejados en unidades Claus, que pudieran predecirse a micro escala en un laboratorio, simulando datos de solubilidad, temperaturas y presiones parciales en los condensadores, siendo más exactas en el condensador térmico debido a que en esta unidad se manejan temperaturas más altas, que aumentan la formación de  $H_2S_x$  y por ende la cantidad de  $H_2S$  disuelto.



**TABLA I. 2 Concentraciones típicas del H<sub>2</sub>S a la salida de los equipos en una Unidad Claus.**

Equipos de la Unidad Claus	Concentraciones Típicas [ppm]
Condensador Térmico	500-700
Condensador del Primer Reactor.	180-280
Condensador del 2do. Reactor.	70-110
Incinerador de Gas de Cola	5-10

Para evitar riesgos de manipulación de azufre se incluyen en las Unidades de Recuperación Claus instalaciones de desgasificación diseñadas para tener un máximo de 10 ppm de H<sub>2</sub>S teniendo como base el límite superior de concentración de H<sub>2</sub>S para el manejo seguro de azufre líquido de **15 ppm**.

#### 1.4 PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE

El objetivo de recuperar azufre es procesar las corrientes de Gas Ácido<sup>11</sup> que contienen Ácido Sulhídrico (H<sub>2</sub>S) y Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) para disponer del H<sub>2</sub>S de una manera segura convirtiéndolo a Azufre Elemental (S<sub>2</sub>), el cual es de fácil manejo y de valor comercial.

Las grandes variaciones en las concentraciones y los flujos de H<sub>2</sub>S requieren diferentes métodos para la eliminación y recuperación de azufre. Los métodos que se empleaban con anterioridad eran del tipo de conversión en lecho catalítico. Sin embargo, el principal proceso para recuperar azufre desde la antigüedad ha sido el Proceso Claus en sus distintas variaciones, que se han modificado de acuerdo a las necesidades de recuperación, lo cual se hablará más adelante.

<sup>11</sup> Gas ácido: Corriente de alimentación a la planta de recuperación de azufre que consiste en H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, y por lo general saturado de agua con 30-80 % mol de H<sub>2</sub>S, 0,5-1,5 % mol de hidrocarburos y el CO<sub>2</sub> restante.



## 1.5. EL PROCESO CLAUS COMO PRINCIPAL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE.

El *Proceso Claus* es el principal proceso utilizado ampliamente en los Complejos Procesadores de Gas y en las Refinerías para obtener azufre líquido y sólido a partir de gas amargo y productos derivados del petróleo. Prácticamente todas las Unidades de Recuperación de Azufre se basan en alguna versión del proceso Claus y funcionan eficientemente con gases que contengan más del 20% de Sulfuro de Hidrógeno y menos del 3% de hidrocarburos.

El proceso Claus, representado en la **Figura I.4** y patentado en 1883 por el químico inglés Carl Friedrich Claus, utilizaba bauxita como catalizador dando como productos azufre elemental y agua, observando entonces que al disminuir las temperaturas, el rendimiento era mayor; la temperatura era controlada manipulando el espacio velocidad de los gases, lo cual era una gran restricción debido a la naturaleza exotérmica del proceso.

El proceso Claus ha sufrido varias modificaciones siendo la más importante en 1936, en donde la reacción se modificó adicionando una etapa térmica antes de la etapa catalítica.

En la **etapa térmica**, la mayor parte del calor total obtenido de la reacción de combustión del  $H_2S$  y del 100% de los hidrocarburos y otros combustibles contenidos en la alimentación se libera y se recupera, y en la **reacción catalítica adicional**, el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) formado en la sección de combustión, reacciona con el  $H_2S$  remanente para formar azufre elemental.

Esta separación esquematizada en la **Figura I.5** no solo aumentó significativamente la capacidad del proceso sino que además proporcionó un mecanismo de recuperación de energía a través de la eliminación de calor entre etapas del proceso para poder desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de productos y obtener rendimientos más altos de azufre.

Así, se pudo recuperar alrededor del 80% de la energía liberada por la reacción. Una de las principales ventajas de esta configuración es que en la etapa térmica y posterior enfriamiento se obtiene una conversión del orden del 40 a 52%, dependiendo de la concentración del gas alimentado.

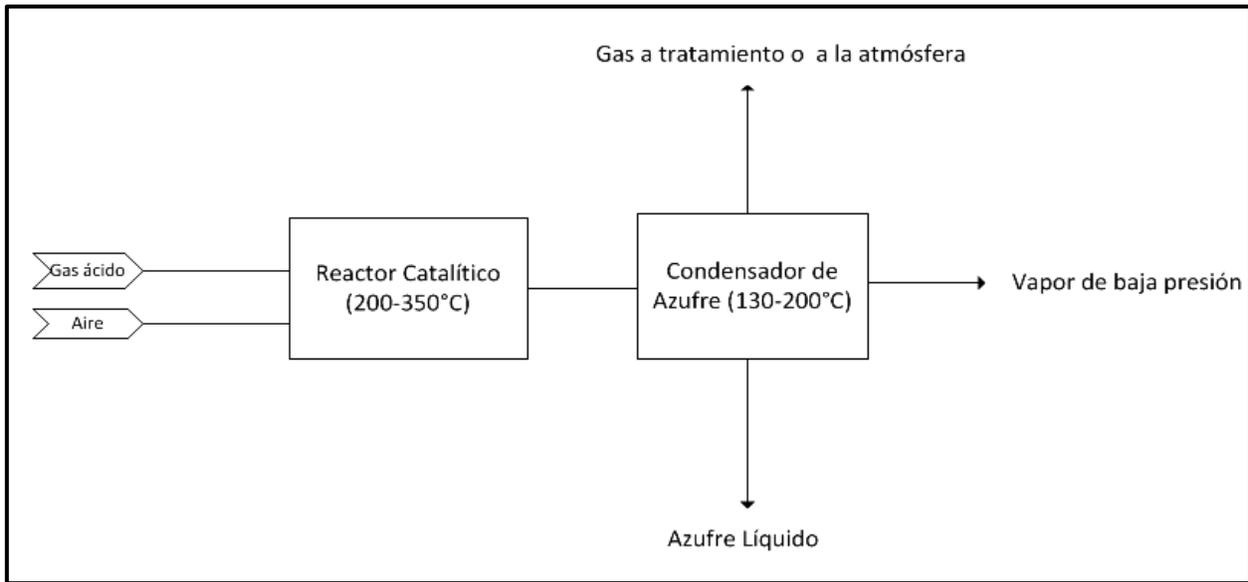


Figura I. 4 Esquema del Proceso Claus original.

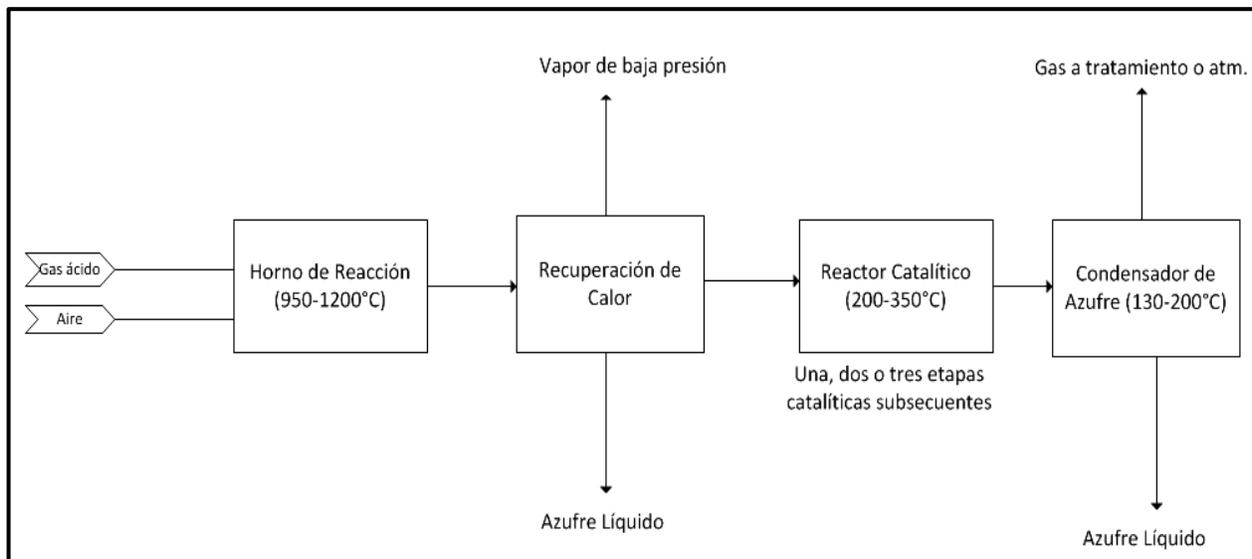
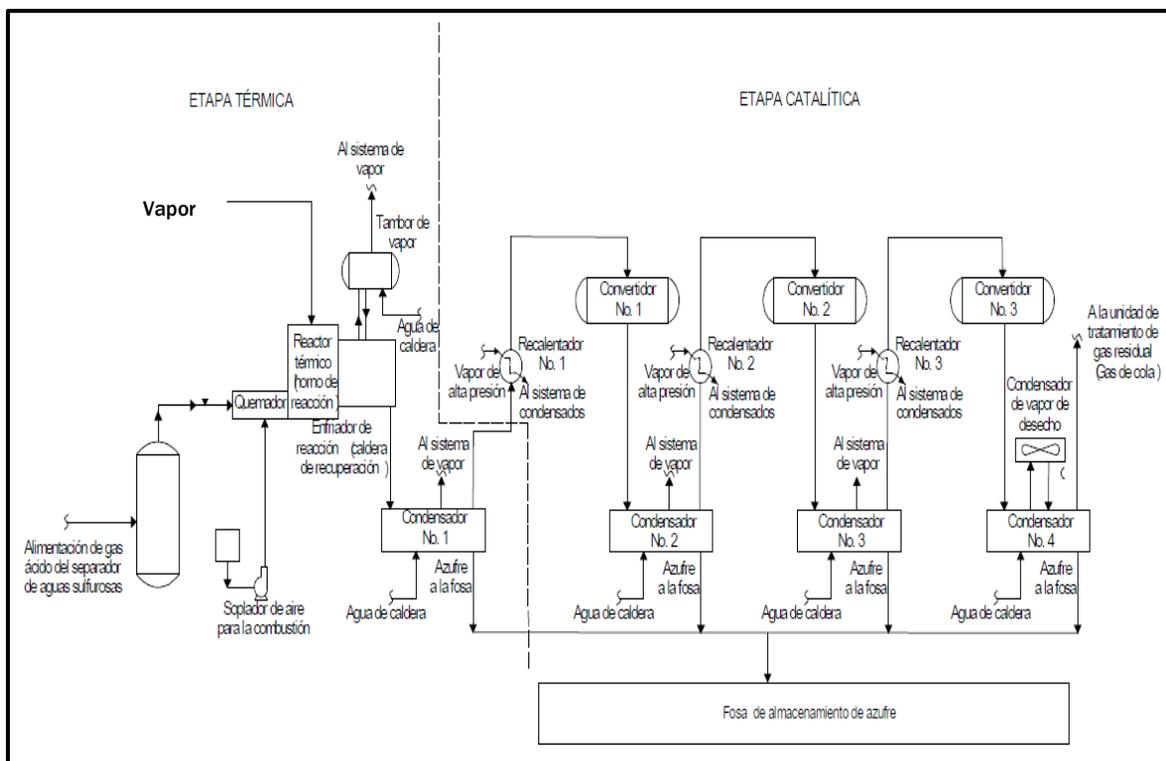


Figura I. 5 Esquema del Proceso Claus Modificado.



El esquema del proceso Claus completo se muestra en el **Diagrama I.1**.



**Diagrama I. 1 Etapa Térmica y Catalítica del Proceso Claus (Chen, Chow y Wong, 2002).**

### 1.5.1 Química del Proceso Claus.

La corriente de gas ácido proveniente en este caso de una unidad endulzadora de gas, contiene cantidades variables de  $H_2S$  y  $CO_2$  y está saturada con agua, además de que tiene pequeñas cantidades de hidrocarburos y otras impurezas aparte de los componentes principales.

Esta corriente de gas ácido entra a un tanque de balance de la Unidad Recuperadora de Azufre para quitar cualquier cantidad de líquidos en la corriente.

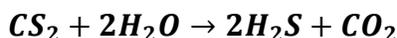
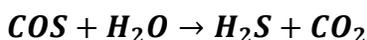


En la etapa térmica el  $H_2S$  y una corriente de aire son enviados hacia la cámara de combustión principal, donde se oxida  $1/3$  de  $H_2S$  alimentado para formar  $SO_2$ . En esta sección se puede convertir aproximadamente de 50% a 70% del  $H_2S$  a azufre elemental.

La reacción de combustión principal es la siguiente:



Asimismo, las reacciones de hidrólisis en la cámara de combustión son:



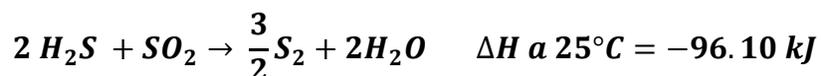
El equilibrio de la reacción se complica por la existencia de varias especies de azufre gaseoso ( $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ , y  $S_8$ ); las especies más estables son  $S_2$ ,  $S_6$  y  $S_8$ , cuyas concentraciones al equilibrio no se conocen con precisión para toda la gama de condiciones de proceso, pero que sin embargo, bajo las condiciones establecidas en el proceso Claus, se tiende a la formación de azufre elemental  $S_2$ .

Al llegar a una temperatura aproximada de  $1098^\circ C$  la reacción ha llegado al equilibrio, por lo que empieza el efecto de reversibilidad que provoca que la reacción sea endotérmica al tender el equilibrio hacia la formación de los reactivos, provocando una absorción de calor aproximada de **42.69 kJ** por mol de  $SO_2$ .

Por ello los gases calientes, que pueden llegar a temperaturas aproximadas de hasta **1371°C**, se enfrían con agua generando vapor en una cámara de recuperación de calor, condensando la mayor parte del azufre que se ha formado fomentado así la tendencia de reacción hacia la formación de producto en las etapas catalíticas siguientes.

El azufre líquido resultante se recupera en un depósito de almacenamiento de azufre manteniéndolo fundido a través de serpentines de vapor, a una temperatura aproximada de  $137^\circ C$ . En la etapa catalítica, el  $SO_2$  formado durante la primera etapa se hace reaccionar con los  $2/3$  de  $H_2S$  restantes sobre un catalizador normalmente de  $Al_2O_3$  (alúmina activada) hasta alcanzar la conversión a azufre elemental impuesta por el equilibrio, convirtiendo aproximadamente del 26 al 36% del total de azufre.

La reacción principal que se lleva a cabo en la etapa catalítica es:





La corriente proveniente del reactor catalítico pasa a un condensador para obtener azufre líquido y se envía la mezcla no condensada a otro reactor, repitiéndose la operación. Dependiendo de la concentración de gas ácido, dos convertidores catalíticos permitirán convertir entre el 90 y 95% del  $H_2S$  alimentado. Al agregar un tercer reactor catalítico la conversión puede llegar a una conversión entre el 96 y el 97%.

Se recomienda que las corrientes de los condensadores de azufre que se envían a los reactores catalíticos para su reacción subsecuente, se recalienten con el fin de mantener velocidades de reacción aceptables y así garantizar que los gases de proceso se mantienen por encima del punto de rocío del azufre para con ello evitar posteriores incrustaciones en los lechos del catalizador.

Existen además reacciones secundarias que implican que el  $H_2S$  y el  $CO_2$  presentes en la alimentación de gas ácido puedan formar Sulfuro de Carbonilo (COS), Disulfuro de Carbono ( $CS_2$ ), Monóxido de Carbono (CO) e Hidrógeno ( $H_2$ ), afectando así el equilibrio de la reacción y provocando la contaminación del catalizador.

Por ello, se debe buscar que las condiciones de temperatura y la composición del  $H_2S$  y el agua de la corriente sean óptimas y favorables para poder llevar a cabo la hidrólisis<sup>13</sup> de  $CS_2$  a  $H_2S$  y  $CO_2$ .

La eficiencia de recuperación de azufre deseada se determina a partir de la selección de los procesos utilizados en la sección final que usualmente incluye el Tratamiento de Gas de Cola (TGTU), en donde la corriente gaseosa del último condensador se envía a un incinerador para transformar todos los compuestos de azufre a  $SO_2$  y poderlos emitir a la atmósfera a una concentración aceptable.

La disponibilidad y selección de una TGCU<sup>14</sup> (Unidad de Tratamiento de Gas de Cola) depende del estudio de diversos factores, entre los que se encuentran: la composición del gas, la presión y la temperatura del gas ácido a procesar, la recuperación global de azufre que se desee alcanzar y los requisitos del proceso.

El impacto económico incluye el contabilizar el número de equipos requeridos y el capital de inversión, que será siempre mayor con respecto a las ganancias de azufre pero que significativamente, el tener una TGTU en el proceso de recuperación representaría mayor confiabilidad de las operaciones con base en el nivel de recuperación de azufre.

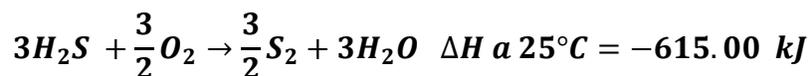
<sup>13</sup> Hidrólisis: Reacción Química entre una molécula de agua y otra molécula, en la cual la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar parte de otra especie química.

<sup>14</sup> TGCU: Unidad de Proceso diseñada para tomar gas de cola de una planta de Recuperación de Azufre y oxidarlo, formando  $SO_2$ , con el objeto de cumplir con la concentración de emisiones de compuestos de azufre estipulada en las normas mandatorias del medio ambiente.



La eficiencia de producción de azufre se traduce a la cantidad de moles de azufre obtenida entre la cantidad de moles de H<sub>2</sub>S alimentada.

La **Reacción Global del Proceso Claus** es:



La aplicación práctica del proceso Claus modificado ha permitido que existan tres diferentes configuraciones de proceso mostradas en la **Tabla I.3**, las cuales se seleccionan en función de la composición de H<sub>2</sub>S en la alimentación, la velocidad del flujo, la estabilidad en la composición y el presupuesto disponible. Estas diferentes configuraciones del proceso se describen a continuación:

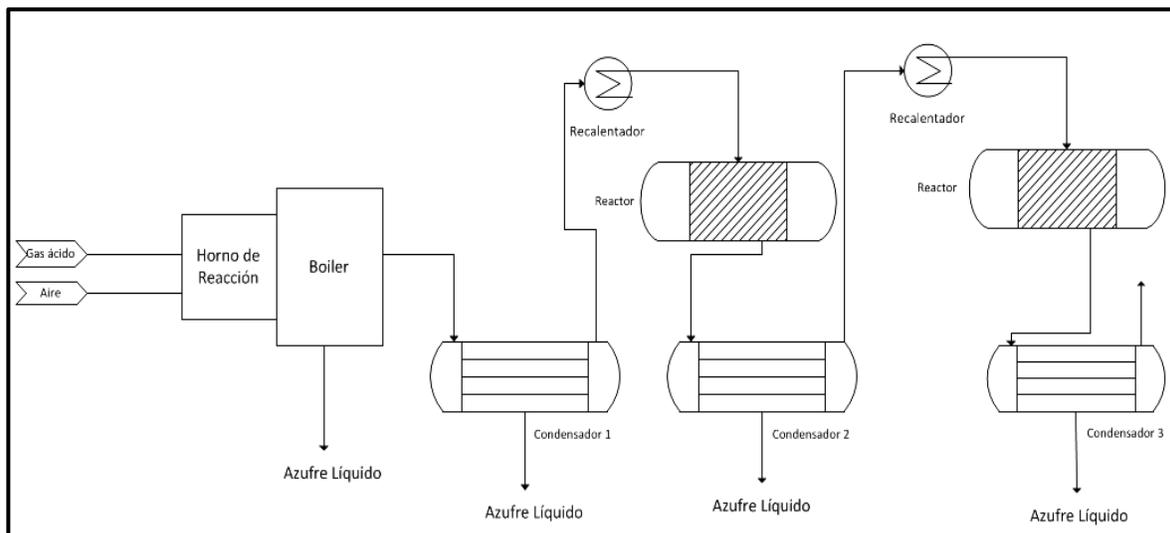
**TABLA I. 3 Criterios y Selección de las Configuraciones en el Proceso Claus.**

Concentración H <sub>2</sub> S en el Gas Ácido (Base seca) % mol	Configuración Claus sugerida
55-100	Flujo directo o precalentamiento de la corriente de alimentación o del aire.
30-55	
15-30	
10-15	Flujo dividido o precalentamiento de la corriente de alimentación o del aire.
5-10	Flujo dividido, oxidación directa, recirculación de azufre u otros procesos de recuperación de azufre.
<5	

### 1.5.1 Proceso Claus a Flujo Directo (Straigth Flow).

En esta configuración mostrada en el **Diagrama I.2** toda la corriente de gas ácido se alimenta directamente al horno de reacción y se mezcla con la cantidad de aire necesaria para oxidar una tercera parte del H<sub>2</sub>S presente, así como todos los hidrocarburos presentes, dando como resultado conversiones muy altas a azufre elemental, del orden de 60 a 70%. El azufre se enfría en un intercambiador de calor donde típicamente se produce vapor, sin embargo, la reacción es reversible la conversión disminuye hasta el orden de 40 a 52%.

En el primer condensador se retira el azufre líquido; los gases que salen de este primer condensador son recalentados a una temperatura que oscila entre 230 a 280°C, con el objeto de que el gas proveniente del condensador esté por encima de la temperatura de rocío del azufre en fase vapor y evitar que se deposite en el catalizador y lo desactive.



**Diagrama I. 2 Proceso Claus a Flujo Directo.**

### 1.5.2 Proceso Claus a Flujo dividido (Split Flow).

Como el proceso a flujo dividido se ocupa para corrientes con baja concentración de gas ácido, requiere que la temperatura de la flama en el horno sea superior a 925°C, para asegurar una combustión estable, que no se puede alcanzar alimentando la totalidad del gas al horno. Por ello, la corriente que se introduce al horno es aproximadamente 1/3 del gas ácido que se oxida con el aire necesario para efectuar la transformación a SO<sub>2</sub>, hecho que representa reducir la producción de azufre en la etapa térmica, lo que implica reducir la eficiencia del proceso.

Posteriormente, los 2/3 restantes de la corriente gaseosa se mezclan con los productos de la combustión y entran en el reactor. Como se muestra en el **Diagrama I.3**, las etapas subsecuentes en el proceso Claus a flujo dividido son las mismas que se describen en el proceso a flujo directo. Sin embargo, existen configuraciones con precalentamiento del aire y/o el gas ácido antes de su ingreso al convertidor térmico, que maximiza la conversión a azufre elemental en la primera etapa.

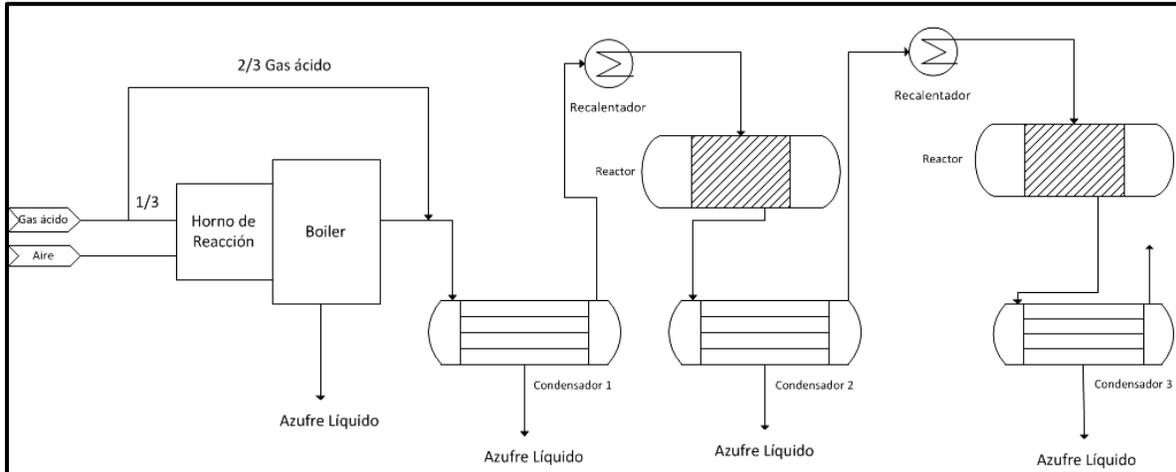


Diagrama I. 3 Proceso Claus a Flujo Dividido.

### 1.5.3 Proceso Claus con Recirculación de Azufre.

Para corrientes de gas ácido con concentraciones de  $H_2S$  menores al 10%, se requiere que la temperatura de la flama en el horno sea superior a  $925^\circ C$  para asegurar una combustión estable y que ya no es posible obtener con el proceso de flujo dividido. Se opta entonces por seguir el modelo del **Diagrama I.4** y efectuar la recirculación de azufre elemental obtenido en el proceso al convertidor térmico, con lo cual al aumentar la cantidad de azufre en la flama, se mantiene la tendencia de la reacción hacia los reactivos manteniendo así el proceso, la combustión y la temperatura de la flama en el quemador en condiciones estables.

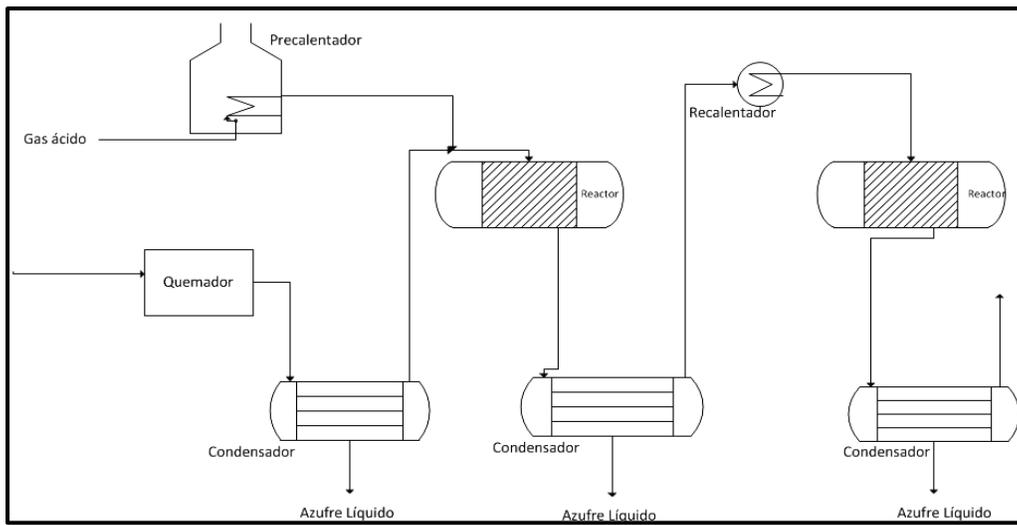


Diagrama I. 4 Proceso Claus con Recirculación de Azufre.



## 1.6. PROCESOS PARA INCREMENTAR LA RECUPERACIÓN DE AZUFRE.

Los operadores de las plantas Claus se enfrentan cada vez más con el problema de mejorar el rendimiento de plantas existentes, debido a que siempre existirán variaciones en el proceso. Algunas de las variaciones principales que se han encontrado en las plantas existentes son la cantidad de  $H_2S$  en la corriente de gas ácido suministrada a la planta y las fluctuaciones existentes de la misma. Al aumentar o disminuir drásticamente la concentración de gas ácido se genera el problema de que los equipos existentes no tengan la capacidad de funcionar óptimamente con éstos cambios, pues fueron diseñados para capacidades específicas.

El problema de comprar equipos nuevos se basa en los gastos que esto representa, tomando en cuenta que la Unidad Recuperadora de Azufre no genera muchos ingresos económicos por ser una planta de índole ambiental.

Por ello, se han encontrado cambios a los procesos, que pueden incrementar la recuperación de azufre, basados en la continuación de la Reacción Claus para producir azufre adicional bajo condiciones de equilibrio más favorables ya sea a través de operación a temperaturas por debajo del punto de rocío de azufre o en la fase líquida a una temperatura superior al punto de fusión del azufre, en la conversión a  $SO_2$  de todos los componentes de azufre en el gas de cola recuperándolo simultáneamente a través de oxidaciones directas. Algunos procesos se describen a continuación.

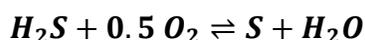
### 1.6.1. Enriquecimiento de Oxígeno en las Plantas Claus.

Este proceso consiste en eliminar la cantidad de Nitrógeno en el aire por lo que, al enriquecer la alimentación en la corriente sólo con Oxígeno puro se reduce el flujo de gases inertes, específicamente el Nitrógeno, disminuyendo así la velocidad de flujo de aire y aumentando la velocidad de gas ácido de proceso, por lo que se aumenta sustancialmente la producción de azufre en la etapa térmica.

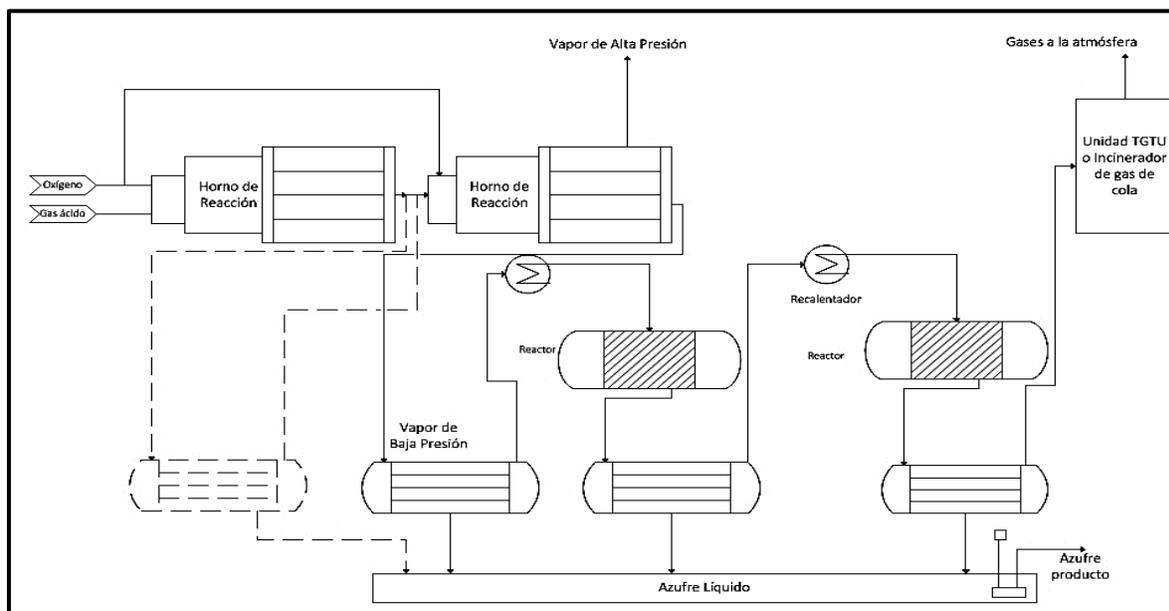
Otra ventaja de éste método es que la temperatura en los hornos de reacción aumenta permitiendo emplear un flujo directo para el gas de alimentación y recuperar así mayor cantidad de azufre.

### 1.6.2. Proceso de Oxidación Directa.

El proceso de oxidación directa es una modificación del Proceso Claus desarrollado por *Pan American Petroleum Corporation*, con el fin de manipular corrientes menores o iguales a 5 T/d a un rango de concentración de  $H_2S$  de entre 2 a 15% y para una concentración de Hidrocarburos mayor a 5%. En este proceso se busca oxidar directamente toda la corriente ácida en un reactor térmico, el cual llevará a cabo la siguiente reacción:



Después de ésta etapa puede haber etapas secundarias en las cuales la corriente de salida se mezcla con aire hacia un reactor catalítico, separando después en un condensador el azufre recuperado. Con este proceso, se llega a tener una eficiencia de recuperación de azufre de 80 a 85%. La ventaja de una oxidación directa es la disminución de agua en la etapa catalítica favoreciendo una mayor producción de azufre. Además, la eliminación de agua puede disminuir el tamaño de los equipos porque el volumen de la corriente disminuye un 25% y se requiere menor energía para el calentamiento de la corriente de gas ácido. En esta variación del proceso se encuentra una doble combustión mostrada en el **Diagrama I.5**.



**Diagrama I. 5 Unidad de Recuperación de Azufre BOC, de doble combustión.**



Este proceso elimina la necesidad de quemar 1/3 de  $H_2S$  en un horno porque el gas de carga es mezclado con gas de proceso reciclado y posteriormente mezclado con aire en las proporciones de un proceso Claus convencional. La mezcla entra al primer reactor y en los primeros centímetros de la cama catalítica ocurre la reacción selectiva de  $H_2S$  a  $SO_2$  mientras que el resto de la cama catalítica ocurre la reacción Claus. Una parte de los gases efluentes del primer convertidor se recicla a la entrada de carga para controlar la temperatura del reactor Selectox y el resto se envía a dos o tres convertidores catalíticos. La recuperación global de azufre en el proceso es de 94 a 97%.

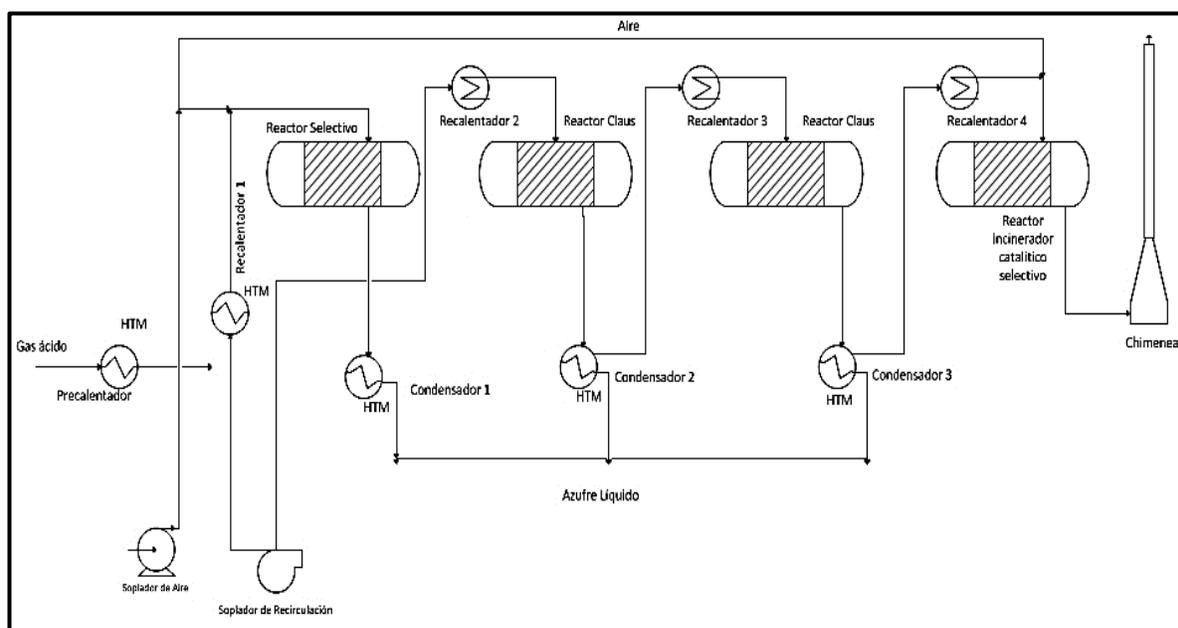


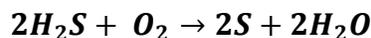
Diagrama I. 7 Proceso Selectox.

### 1.6.3. Procesos que operan bajo el Punto de Rocío (Sub dew Point)

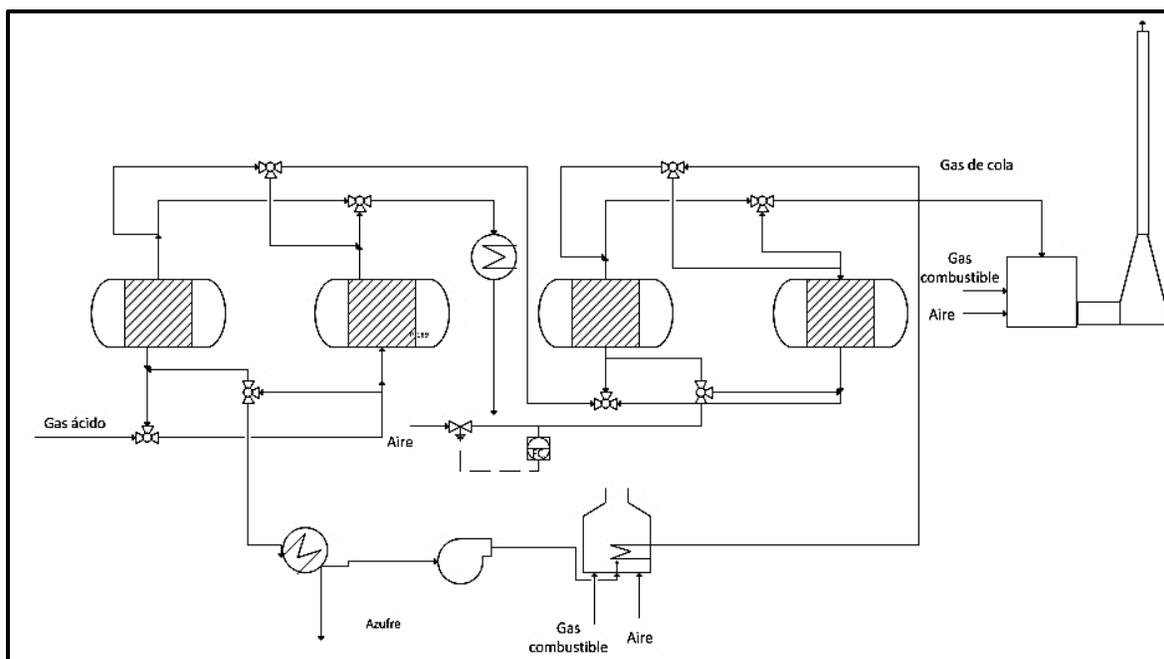
Estos procesos se basan en el uso favorable del equilibrio a temperaturas menores, debido a que entre más baja sea la temperatura de operación en las camas catalíticas, la conversión obtenida será mayor. Estos procesos son cíclicos y absorben el azufre formado en el catalizador, regenerándolo cuando la actividad catalítica disminuye considerablemente. Actualmente estos procesos recuperan de 99 a 99.9% de azufre.

Uno de los procesos principales de aplicación es el proceso Carbo Sulfreen, representado en el **Diagrama I.8** y en el cual se hace reaccionar el  $\text{SO}_2$  remanente de la primera reacción Claus con el  $\text{H}_2\text{S}$  en exceso para con ello obtener gas prácticamente libre de  $\text{SO}_2$ .

Consecutivamente, se convierte el  $\text{H}_2\text{S}$  que no reaccionó a azufre elemental por oxidación directa a partir de la siguiente reacción:



Los reactores de la segunda etapa contienen carbón activado, la alimentación se efectúa a  $125^\circ\text{C}$  y se alimenta aire para efectuar la oxidación. La regeneración de alúmina Sulfreen y el carbón activado se lleva a cabo con gases de proceso recirculados. El rendimiento es una recuperación global de azufre del orden de 99.9%.



**Diagrama I. 8 Proceso Carbo Sulfreen.**

#### 1.6.4. Proceso SCOT y LT-SCOT

El proceso SCOT (Shell Claus Off-gas Treating) esquematizado en el **Diagrama I.9**, se patentó en 1970 y transforma casi todos los compuestos del gas de cola ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ) en  $\text{H}_2\text{S}$  teniendo una recuperación de azufre de 99.8-99.9%, sobre un catalizador (CO-Mo o Ni-Mo) a una temperatura entre  $280\text{-}300^\circ\text{C}$ .

El gas de cola del Proceso Claus se calienta en línea con un recalentador que también puede producir gas reductor ( $H_2$  y  $CO$ ); otra opción de calentamiento es el intercambio gas-gas con la corriente de gases del incinerador.

El gas del reactor se enfría primero en un generador de vapor de baja presión y luego en una torre de enfriamiento en la cual la mayor parte del agua es condensada y enviada a tratamiento. Después, el gas de proceso es enviado a un absorbedor con amina, donde se efectúa la absorción selectiva de  $H_2S$  enviando la mayor parte del  $CO_2$  al incinerador.

Finalmente la amina es regenerada por agotamiento con vapor y la corriente de gas concentrada es recirculada a la carga del proceso Claus.

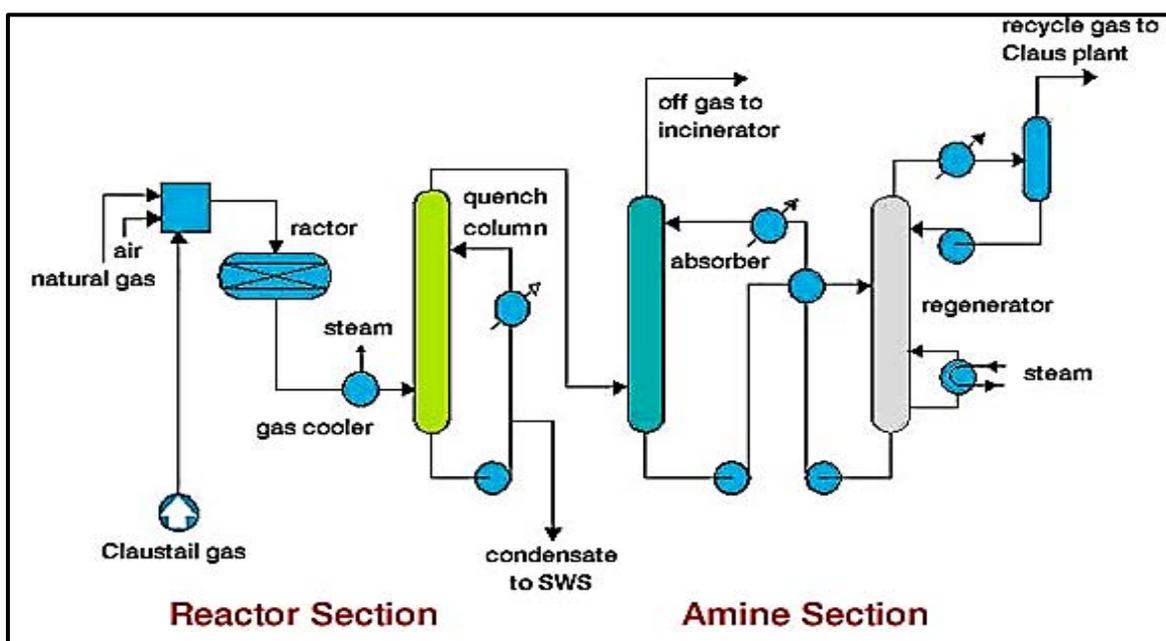


Diagrama I. 9 Proceso SCOT

El proceso Lt-Scot esquematizado en el **Diagrama I.10**, reduce la temperatura de entrada al reactor entre  $220-240^{\circ}C$  permitiendo un ahorro de energía del 30% y se lleva a cabo una mayor hidrólisis termodinámica de  $COS$  y  $CS_2$ . Mantiene una alta velocidad espacial, bajas caídas de presión y requiere volúmenes de catalizador pequeños. Se incluye además un recalentador de vapor evitando así la formación de hollín.

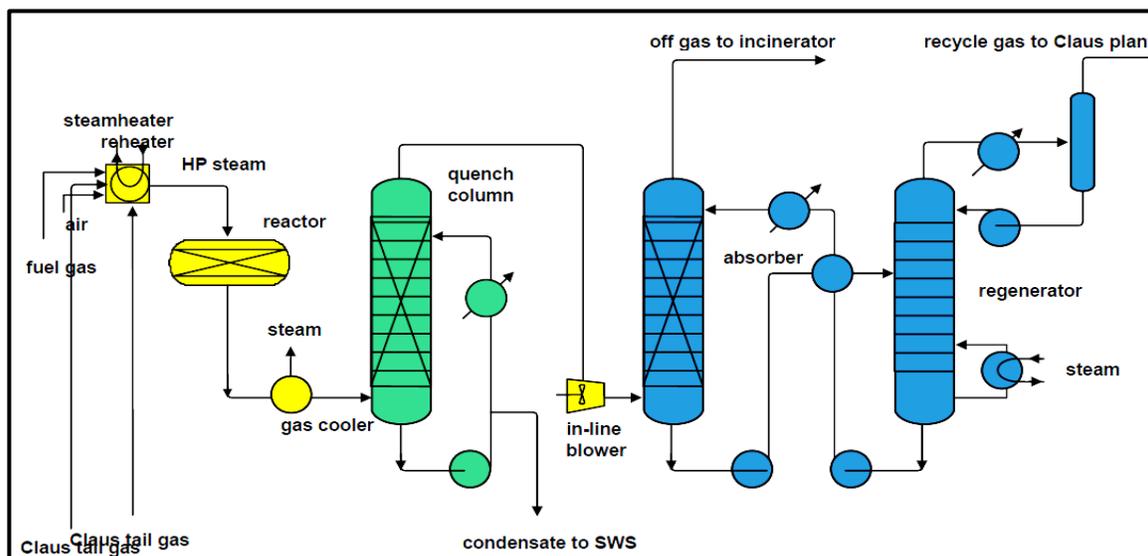


Diagrama I. 10 Proceso LT SCOT

## 1.7 BASES TERMODINÁMICAS DEL PROCESO CLAUS.

La primera investigación de la termodinámica de la reacción fue en 1953 por Gamson y Elkins en la cual revisaron la dependencia de la composición del vapor de azufre con la temperatura; se pudo observar que a bajas temperaturas se disminuyen los moles de vapor de azufre, lo que disminuye la presión parcial del vapor de azufre y tiende a desplazar el equilibrio hacia la derecha para aumentar la conversión. Esto implica que la conversión aumente a bajas temperaturas y disminuya a altas temperaturas, a medida que aumenta la presión total del sistema, lo que se puede observar en el Gráfico de equilibrio termodinámico de la reacción Claus representado en la **Figura I.6**.

La evidencia experimental y los datos teóricos disponibles en la literatura en relación con el mecanismo de la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental son escasos.

El problema es complicado debido a que el azufre elemental tiene diferentes formas alotrópicas, las cuales difieren en solubilidad, densidad, forma cristalina, volumen molar (en fase gas), conductividad térmica, además de tener la existencia de reacciones secundarias durante el proceso; sin embargo, muchos trabajos asumen el no considerar la presencia de todas las formas alotrópicas para efectos del cálculo de equilibrio y considerar sólo las especies  $S_2$ ,  $S_6$  y  $S_8$ .

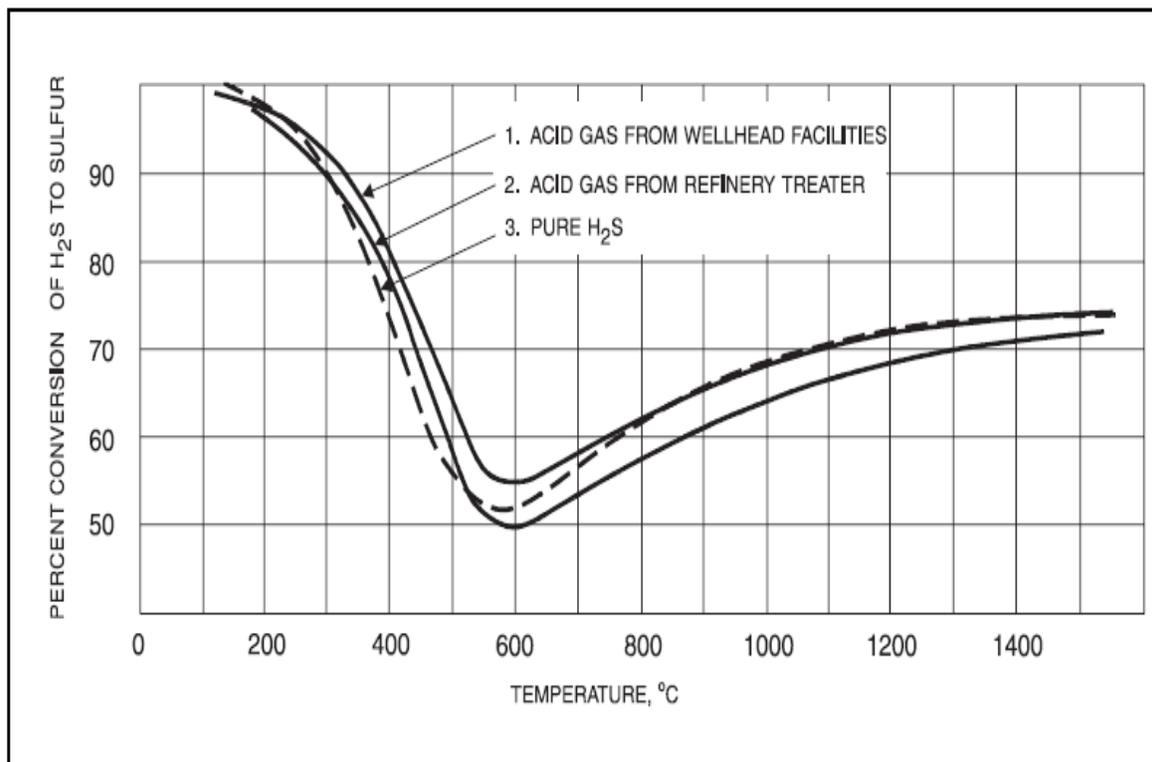


Figura I. 6 Equilibrio Termodinámico de la Reacción Claus.<sup>17</sup>

En 1963, Berkowitz publicó un trabajo donde explicaba la presencia de formas alotrópicas de azufre y que las moléculas podían contener desde 2 hasta 8 átomos de azufre. A temperaturas por encima de 980°C y por debajo de 1370 °C, la única especie molecular estable de azufre es la forma diatómica ( $S_2$ ). No obstante, en un intervalo de temperatura de entre 26°C y 926°C, existe un equilibrio entre las especies  $S_8$ ,  $S_6$  y  $S_2$  variando la composición mol en función de la **temperatura** y la **presión parcial de azufre**.

La **Figura I.7** representa la distribución de las especies de azufre en función de la temperatura y el tipo de variación obtenido entre las diversas especies moleculares de azufre. En este gráfico se puede observar que a bajas temperaturas predomina la formación de  $S_6$  y  $S_8$  siendo ambas reacciones exotérmicas y que, a temperaturas superiores a 550°C, se tiene predominancia de formación de la especie  $S_2$ .

<sup>17</sup> Gamson, B.W. and Elkins, R.H., "Sulfur from Hydrogen Sulfide", Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 4, April 1953, 203-215.

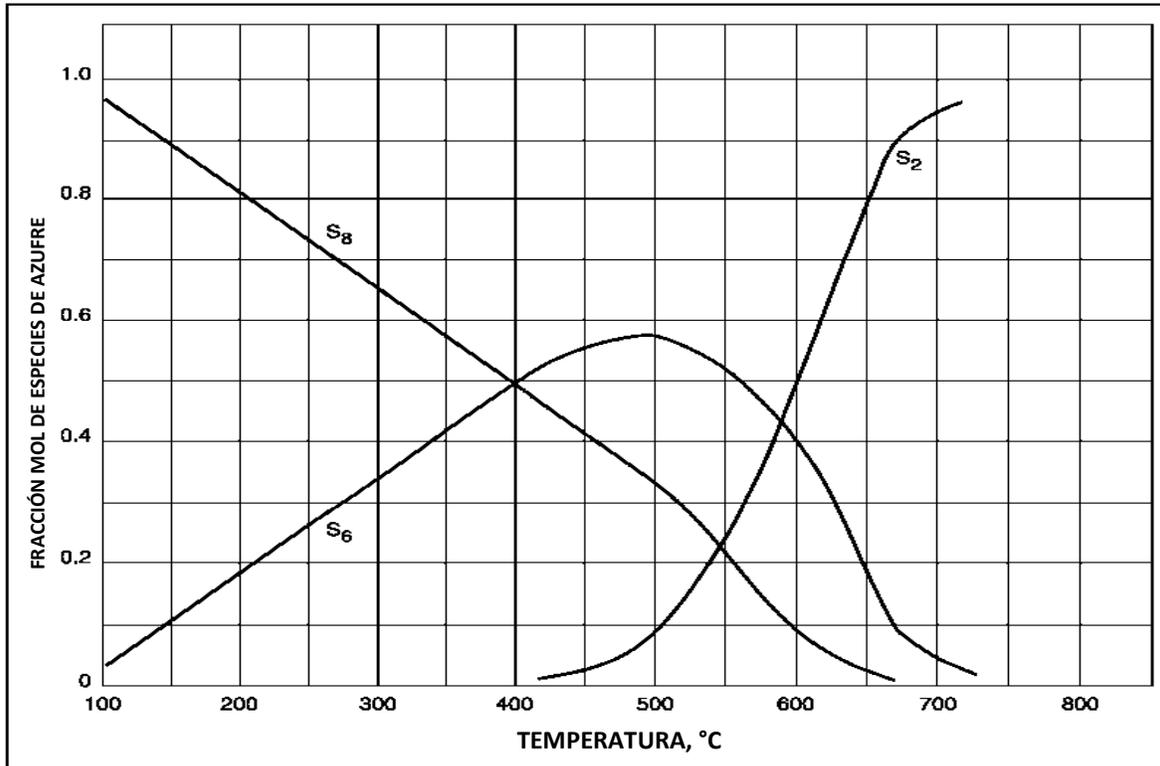


Figura I. 7 Distribución de las principales especies de Vapor de Azufre al equilibrio.<sup>18</sup>

El azufre formado por la reacción se encontrará a su vez, en equilibrio líquido-vapor, dependiendo de la temperatura y composición del sistema. El equilibrio se alcanza, suponiendo idealidad en el sistema, cuando la presión parcial del azufre en fase gas es igual a la presión parcial de vapor del azufre en fase líquida.

Para realizar la curva de las especies al equilibrio representada en la **Figura I.8**, se debe expresar el balance de masa en función de la conversión de H<sub>2</sub>S a azufre elemental, teniendo como base la reacción principal a azufre elemental:



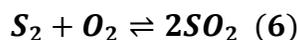
La conversión de esta reacción está condicionada por la existencia de especies secundarias de azufre al equilibrio:



<sup>18</sup> Gamson, B.W. and Elkins, R.H., "Sulfur from Hydrogen Sulfide", Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 4, April 1953, 203-215.



Otras secundarias se producen al equilibrio y pueden expresarse a través de las siguientes reacciones:



La combustión de  $\text{H}_2\text{S}$  es con aire puro por lo que no existe **oxígeno elemental en la mezcla de reacción**; sin embargo para simplificaciones de cálculos se pueden relacionar los moles de Nitrógeno en función de los moles de los gases que contienen oxígeno, obteniendo la siguiente expresión:

$$N_2 = 3.76 \left( \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \right) \quad (7)$$

A través de un balance en función de las concentraciones a la entrada y a la salida del horno de reacción y suponiendo que reacciona 1/3 del gas ácido, se pueden obtener las siguientes ecuaciones para cada componente de las reacciones principales mostradas anteriormente:

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{2}{3} C^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}} (1 - x) \quad (8)$$

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{1}{3} C^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}} (1 - x) \quad (9)$$

$$C_{\text{S}_2} = \alpha \quad (10)$$

$$C_{\text{S}_6} = \beta \quad (11)$$

$$C_{\text{S}_8} = \gamma \quad (12)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{2}{3} C^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}} x \quad (13)$$

$$C_T = \alpha + \beta + \gamma + C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} + C^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}} - \frac{1}{3} C^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}} x \quad (14)$$

Como:

$$x = \frac{2\alpha + 6\beta + 8\gamma}{C^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (12)$$



Entonces:

$$C_T = \alpha + \beta + \gamma + C^{\circ}_{H_2O} + C^{\circ}_{H_2S} - \frac{1}{3}C^{\circ}_{H_2S} \left( \frac{2\alpha + 6\beta + 8\gamma}{C^{\circ}_{H_2S}} \right) \quad (13)$$

Para componentes en fase gaseosa podemos simplificar la expresión:

$$K_{eq} = K_P \quad (14)$$

Donde  $K_P$  está en función de las presiones parciales de los componentes del sistema al equilibrio. Para poder expresar la constante de equilibrio en función de la presión es requerido obtener la presión total del sistema ( $P_T$ ), la cual es expresada por la suma de las presiones parciales de las especies de azufre, representada en la siguiente ecuación:

$$P_T = P_{H_2S} + P_{SO_2} + P_{S_2} + P_{S_6} + P_{S_8} + P_{H_2O} + P_{N_2} \quad (15)$$

Para representar la presión de cada compuesto existente de azufre al equilibrio tenemos la siguiente expresión:

$$P_{S_2} = y_{S_2} P_T \quad (16)$$

La concentración de cada componente entre la concentración total representa la fracción mol en la siguiente expresión:

$$y_{S_2} = \frac{\alpha}{C_T} \quad (17) \quad y_{S_6} = \frac{\beta}{C_T} \quad (18) \quad y_{S_8} = \frac{\gamma}{C_T} \quad (19)$$

$$y_{H_2S} = \frac{\frac{2}{3}C^{\circ}_{H_2S}(1-x)}{C_T} \quad (20) \quad y_{SO_2} = \frac{\frac{1}{3}C^{\circ}_{H_2S}(1-x)}{C_T} \quad (21) \quad y_{H_2O} = \frac{C^{\circ}_{H_2O} + \frac{2}{3}C^{\circ}_{H_2S}x}{C_T} \quad (22)$$

Las constantes de equilibrio para las especies de azufre se pueden expresar como:

$$k_{S_2} = \frac{(y_{S_2})^{3/2} (y_{H_2O})^2}{(y_{SO_2})(y_{H_2S})^2} \quad (23) \quad k_{S_6} = \frac{(y_{S_2})^3}{(y_{S_6})} \quad (24) \quad k_{S_8} = \frac{(y_{S_2})^4}{(y_{S_8})} \quad (25)$$

Debido a que la reacción principal de conversión a azufre elemental está representada por la siguiente expresión:





La constante de equilibrio para el H<sub>2</sub>S está representada por:

$$k_{H_2S} = \frac{(y_{H_2O})^2 (y_{S_2})^{3/2}}{(y_{SO_2})} \quad (26)$$

Para calcular la conversión que se alcanza al equilibrio para las diferentes especies de azufre en un amplio intervalo de temperatura se tienen para cada especie las siguientes constantes de equilibrio en función de la temperatura:

$$\log k_{S_2} = -\frac{1503}{T} + 1.38 \log T - 0.000613T - 0.74 \quad (27)$$

$$\log k_{S_6} = +\frac{6070}{T} + 2.7 \log T - 0.000767T - 14.04 \quad (28)$$

$$\log k_{S_8} = +\frac{6880}{T} + 2.69 \log T - 7.66 \times 10^{-4}T - 15.2 \quad (29)$$

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

- A una temperatura dada se puede calcular las constantes de equilibrio a través de las ecuaciones anteriores.
- Se puede calcular la constante de equilibrio en función de la concentración ( $k_y$ ) a través de la relación  $k_{eq} = k_y = k_p P^{-\Delta n}$
- Se debe igualar el valor de  $k_y$  y  $k_{eq}$  para obtener la concentración "x" de las especies al equilibrio.

En la **Figura 1.9** se muestran algunos valores de constantes de equilibrio ( $k_p$ ) para las 3 especies predominantes en la Reacción Claus (S<sub>2</sub>, S<sub>6</sub> y S<sub>8</sub>). Se puede observar que a temperaturas menores de 350°C las constantes de equilibrio para las especies S<sub>6</sub> y S<sub>8</sub> tienden a presentar un valor negativo mientras que para la formación de la especie S<sub>2</sub> las constantes tienen un valor positivo, hecho que representa la predominancia de ésta especie durante casi toda la reacción Claus, principalmente a temperaturas mayores de 400°C.

El porcentaje de conversión está representado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversión} = \frac{2S_2 + 6S_6 + 8S_8}{2S_2 + 6S_6 + 8S_8 + H_2S + SO_2} * 100$$



El conocimiento de la termodinámica del Proceso Claus proporciona una base para:

- Evaluar el desempeño de las unidades de proceso Claus existentes.
- Establecer los criterios de diseño para lograr determinados niveles de rendimiento de las unidades futuras.
- Determinar cuándo se requieren nuevas tecnologías o métodos para alcanzar los niveles de rendimiento más allá de la capacidad del proceso básico.
- Determinar las condiciones de operación para obtener el mayor rendimiento del proceso con base en el tamaño de la planta y la composición de alimentación. La eficiencia de recuperación y la conversión a azufre elemental son puntos clave para diseñar el proceso Claus modificado.

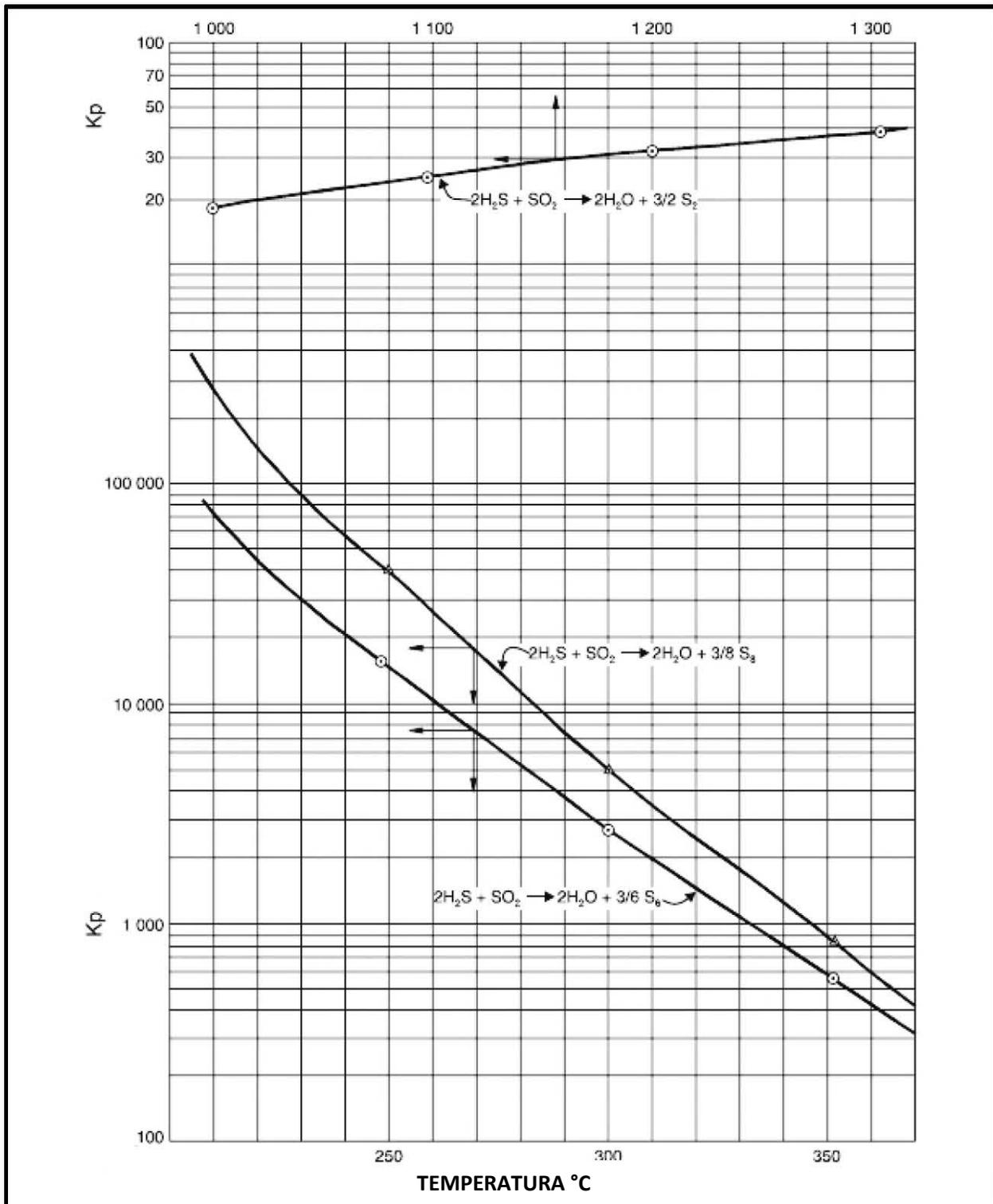
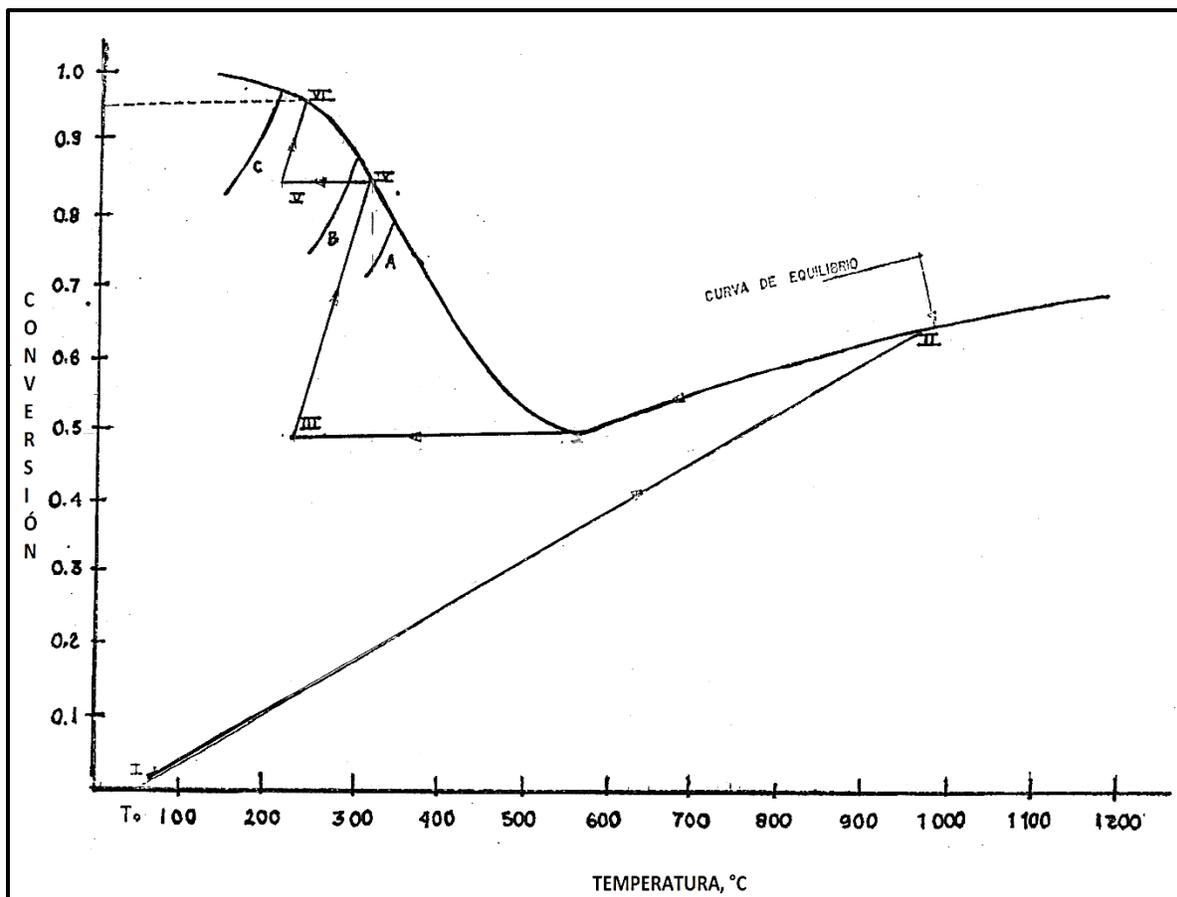


Figura I. 8 Constantes de Equilibrio para la Reacción Claus.



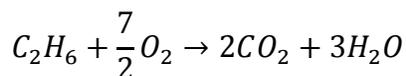
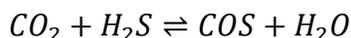
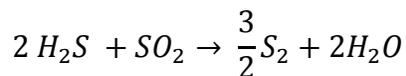
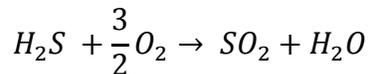
**Figura I. 9** Gráfico de la curva de equilibrio del Azufre y las etapas del Proceso Claus en función de la Temperatura.

En la **Figura I.10** se representa la curva de equilibrio de la reacción de Claus, las curvas de temperatura de rocío del azufre (Curvas A, B y C) y una serie de líneas rectas correspondientes a las condiciones de operación de los equipos principales del proceso, que se pueden observar con detenimiento en el **Diagrama I.3**.

En la primera etapa de la Reacción Claus, la cámara de combustión oxida  $1/3$  del  $H_2S$  con aire en proporción estequiométrica, representado en el comportamiento de los puntos de la **Recta I-II**. Esta línea de operación tiene su inicio a una conversión cero que se desplaza en función de la conversión durante la reacción. Como la reacción es muy exotérmica, mantiene un comportamiento adiabático hasta alcanzar el equilibrio, donde ya no se puede convertir mayor cantidad de  $H_2S$  a  $SO_2$  cerrándose así el balance térmico de la reacción.



La pendiente de esta línea está dada por el cociente de la capacidad térmica de la mezcla gaseosa entre el calor generado en las reacciones:



$$pendiente = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{C_p}{\sum(-\Delta H)_i C^{\circ}_i X_i}$$

Dónde:

$C_p$  = Capacidad calorífica de la mezcla

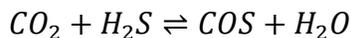
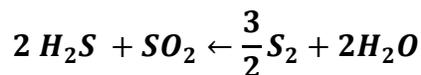
$(-\Delta H)_i$  = entalpía de reacción  $i$

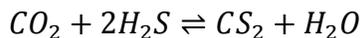
$C^{\circ}_i$  = concentración inicial del componente  $i$

$X_i$  = conversión del componente  $i$

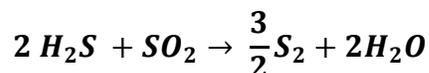
A partir de este punto la mezcla de reacción se enfría y se genera una reversibilidad en la reacción, hecho que se da en la caldera de recuperación y que lleva la conversión de azufre al punto mínimo de la curva de equilibrio termodinámico; la mezcla se enfría además, para obtener por condensación todo el azufre que ha reaccionado y así poder desplazar de nuevo el equilibrio a la formación de productos.

Después, para aumentar la conversión de azufre ésta mezcla que tiene una temperatura muy cercana al punto de rocío del azufre, se precalienta para entrar a un reactor catalítico y con ello convertir el azufre contenido en la corriente gaseosa a azufre elemental. La Recta III-IV corresponde a la transformación química que a régimen adiabático se da lugar en el primer reactor catalítico, ahora considerando sólo las reacciones:





La Recta horizontal **IV-V** indica el enfriamiento en el condensador **I** y su punto terminal la temperatura de entrada al segundo convertidor catalítico. Por último, la Recta **V-VI** muestra el aumento de la temperatura y la conversión en el segundo reactor. La pendiente de la recta está determinada ahora por el calor generado por la reacción:



### 1.7.1. Cinética de la Reacción Claus.

Los primeros trabajos que tuvieron como objetivo hallar una expresión para la velocidad de la reacción Claus comenzaron en la Universidad de Alberta, Canadá, en 1965. Hasta mediados de los 70's se realizaron diferentes trabajos en un reactor diferencial empleando como catalizador bauxita y alúmina activada, a temperaturas entre 209-289°C.

Las expresiones obtenidas para la velocidad de reacción fueron:

$$-r_{H_2S} = k_o \exp(-7,440/RT)(\rho_{H_2S}\rho_{SO_2}^{0.5}) / (1 + b\rho_{H_2O})$$

Donde  $b = \text{Constante}$

$k_o = \text{Constante de la velocidad de Reacción}$

$R = \text{Constante de los gases ideales}$

$T = \text{Temperatura}$

$\rho_{H_2S} = \text{Densidad del gas ácido}$

$\rho_{SO_2} = \text{Densidad del bióxido de azufre}$

$\rho_{H_2O} = \text{Densidad del agua}$

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



$$-r_{H_2S} = k_o \exp(-7,440/RT)(\rho_{H_2S}\rho_{SO_2}^{0.5}) / (1 + b\rho_{H_2O})^2$$

En esta expresión la constante b coincidía con la de la primera expresión. La similitud de ambas expresiones, obtenidas con diferentes catalizadores justificaba su uso con propósitos de diseño. Burns y colaboradores, en 1974, proponen la siguiente expresión de primer orden, independiente del catalizador:

$$-r_{H_2S} = kC_{H_2S}$$

De la cual, empleando la ecuación de *Thiele-Wheeler* se obtuvo la siguiente relación:

$$\text{Log } (\% \text{Conversión}) = \left(\frac{4}{S_v}\right)(6V_a k)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{V}{R}\right)$$

Dónde:

$S_v$ =Velocidad espacial del gas.

$V_a$ = Velocidad molecular media.

$V$ =Volumen del poro del catalizador.

$R$ =Diámetro de partícula del catalizador.

$K$ =Constante de velocidad.

$C_{H_2S}$ = Concentración de  $H_2S$ .

La reacción fue comprobada sobre un reactor isotérmico con alúmina y bauxita a 246°C. La energía de activación determinada a partir de los resultados obtenidos fue de 5.02 kcal/gmol, empleando como catalizador cobalto y molibdeno sobre alúmina y temperatura de 250°C en un reactor de lecho fijo, la ecuación obtenida es:

$$-r_{H_2S} = k\rho_{H_2S} / (1 + 0.1\rho_{H_2O})^{19}$$

La determinación de la cinética de la reacción Claus en presencia de un catalizador es importante por las siguientes razones:

- ◆ Para predecir, basándose en la actividad de un catalizador dado, la conversión alcanzada en un convertidor.

<sup>19</sup> Carreón Martínez Fernando, Tesis "Diagnóstico del Edo. De Operación y Propuesta de Mejora para la Planta Recuperadora de Azufre No. 2 de la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime en Salina Cruz, Oax.", Facultad de Química, UNAM, 2010.



- ◆ Para diseñar el tamaño óptimo del reactor, basándose en la actividad del catalizador, temperatura y presión de operación, tiempo de residencia de la fase gaseosa y en las concentraciones de los reactivos y productos.

Asimismo, es importante establecer una ley de velocidad la cual tenga en cuenta los siguientes factores:

- ◆ Cinética de la Reacción Claus.
- ◆ Influencias de las transferencias de masa y calor a través de partículas del catalizador.
- ◆ Influencia del envejecimiento reversible o irreversible de los catalizadores.

Hasta ahora sólo se han publicado resultados parciales que no permiten abordar el problema en conjunto. Actualmente se sigue investigando con el fin de llegar a entender completamente la cinética y la ley de velocidad de la reacción Claus.

## 1.8 EQUIPOS PRINCIPALES DEL PROCESO CLAUS.

### 1.8.1 HORNO DE REACCIÓN.

El horno de reacción térmica es la innovación al proceso Claus convencional y es la parte crítica e integral que define las tasas de conversión a las cuales podemos llegar de forma global en el proceso. Su función principal es oxidar el  $\text{H}_2\text{S}$  con Aire para dar como producto  $\text{SO}_2$  y posteriormente reaccionar el remanente del ácido en los convertidores catalíticos, destruyendo en su totalidad los contaminantes en la corriente de alimentación de  $\text{H}_2\text{S}$ .

La **temperatura de la llama** es uno de los parámetros que define la conversión total en el horno de reacción. El rango óptimo de temperaturas es de  $980^\circ\text{C}$  a  $1370^\circ\text{C}$ , el cual favorece el equilibrio de la reacción Claus hacia la formación de azufre elemental. Por debajo de estas temperaturas la estabilidad de la flama es mala y puede provocar la aparición de  $\text{O}_2$  en el efluente del intercambiador de calor que implicaría reducir la velocidad de reacción del gas ácido en los tubos.

La temperatura de la llama es función de la composición de la mezcla de reacción y del contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  en la corriente.

En la **Figura I.10** se muestran datos teóricos de temperaturas típicas de la flama en el quemador. Se puede observar que entre mayor sea la concentración de gas ácido mayor será la temperatura a la cual puede llegar la llama, lo cual implica una mayor estabilidad.

Sin embargo, no siempre se tienen corrientes ricas en gas ácido para las unidades de recuperación de azufre. Cuando se tienen concentraciones bajas se recomienda mantener un flujo de gas ácido mayor, con el fin de evitar que se lleven a cabo las reacciones secundarias que generan subproductos de hidrocarburos. Cuando hay baja concentración de  $H_2S$  en el gas ácido puede haber inestabilidad en la flama, que puede eliminarse a través de un control de la temperatura de entrada en las corrientes; es recomendable que en este caso se precaliente el aire y el gas ácido con vapor o calentadores a fuego directo, o puede adicionarse una corriente de gas combustible para fomentar la máxima combustión en el horno de reacción.

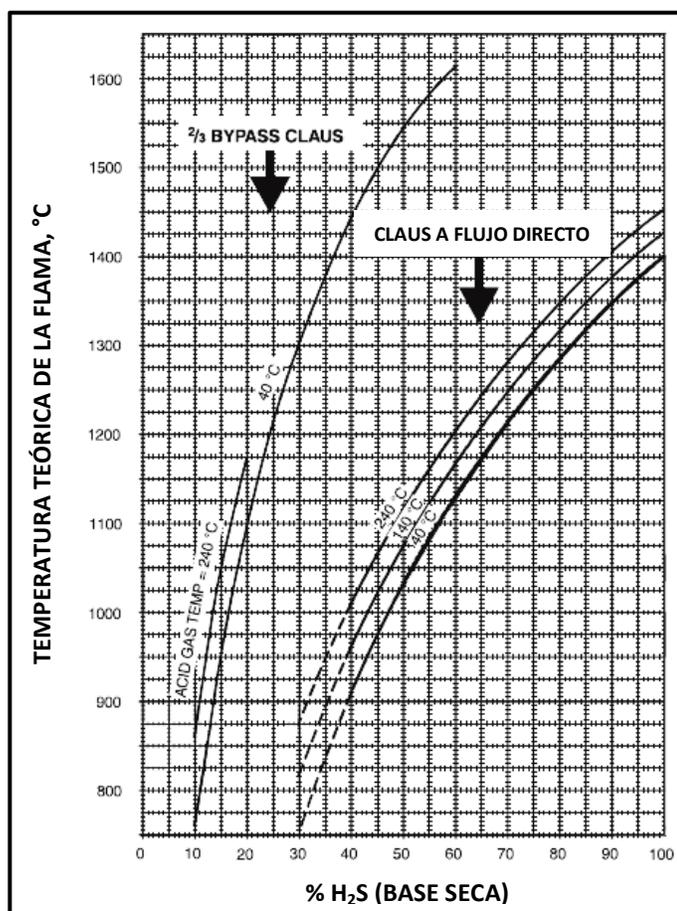


Figura I. 10 Temperatura Teórica de la Flama para el Proceso Claus.



La temperatura de la llama está definida además por el contenido de hidrocarburos en el gas ácido, los cuales si son combustibles aumentan la temperatura y si son inertes disminuyen la temperatura de la llama.

Normalmente, al aumentar 1% la cantidad de hidrocarburos, se eleva la temperatura de salida del horno aproximadamente 60°C debido al incremento de calor generado por la combustión de los hidrocarburos.

Las reacciones secundarias más comunes se dan entre los hidrocarburos y el CO<sub>2</sub> presente en altas concentraciones en el gas ácido de alimentación produciendo CO, H<sub>2</sub>, COS y CS<sub>2</sub>. En general los compuestos de **COS y el CS<sub>2</sub>** reducen la eficiencia global de recuperación del azufre por lo que se busca llevar a cabo la hidrólisis en el primer reactor catalítico, elevando la temperatura del proceso con intercambiadores que usan vapor.

Para conseguir una alimentación más rica, se puede eliminar selectivamente el CO<sub>2</sub> de la corriente de gas ácido y se debe tener un buen mezclado en el horno; además, la conversión podría mejorarse con un arreglo de flujo dividido o eliminando el N<sub>2</sub> de la corriente de aire de proceso.

En la **Tabla I.4** se muestra la tendencia de la formación de COS y CS<sub>2</sub> en los hornos de reacción, en donde se puede observar que aumenta a medida que la concentración de CO<sub>2</sub> es mayor.

Un aumento en la temperatura del horno por la combustión de hidrocarburos y productos secundarios indica también una mayor generación de calor dentro de la cámara de combustión, situación que no favorece en nada a la eficiencia del proceso, por el contrario, podría causar daños mecánicos a la cámara de combustión y a la caldera, así como tener el riesgo de rebasar la capacidad de condensación en la caldera.

Buscando métodos para reducir la formación simultánea de CS<sub>2</sub> y COS se ha encontrado que al elevar la temperatura del horno hasta cerca de 1300°C se provoca la interrupción de la formación de CS<sub>2</sub>; sin embargo, la formación de COS aumenta con respecto a la temperatura. Por otro lado, si hay exceso de hidrocarburos hay más consumo de oxígeno para su combustión, lo que ocasionará que disminuya la cantidad de oxígeno reaccionante para la oxidación del H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub>.

El mejor medio para reducir las cantidades de CS<sub>2</sub> y COS en el horno de reacción consiste en incrementar previamente la concentración de H<sub>2</sub>S en el gas ácido.

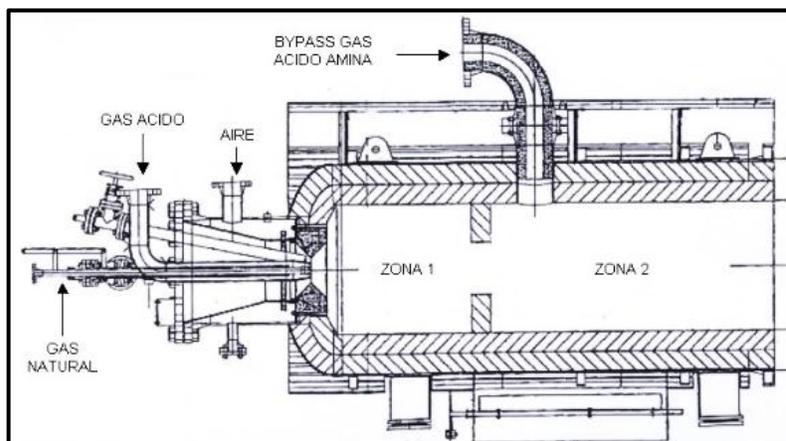


Si el gas ácido contiene entre 80-90% mol de  $H_2S$ , la temperatura de la llama resultante podría ser  $1343^{\circ}C$ . No siempre se tienen corrientes ricas en gas ácido, por lo que se buscan métodos alternos, tal como incitar a la reacción hacia la formación de productos, o utilizando quemadores de alta eficiencia.

**TABLA I. 4 Formación de COS y  $CS_2$  en los Hornos de Reacción.**

Composición del gas ácido % mol				Formación de COS, $CS_2$ en función del % de azufre en la alimentación.
Hidrocarburos ( $C_3H_8$ )	Agua	$CO_2$	$H_2S$	
0	6	4	90	0.5
0	6	14	80	1.5
0	6	24	70	2.5
0	6	34	60	3.5
0	6	44	50	4.5
0	6	54	40	5.5
0	6	64	30	6.5
0	6	74	20	7.5
2	6	4	88	2.0
2	6	14	78	3.0
2	6	24	68	4.5
2	6	34	58	6.0
2	6	44	48	7.0
2	6	54	38	9.0
2	6	64	28	11.0
2	6	74	18	14.0
4	6	4	86	3.5
4	6	14	76	5.0
4	6	24	66	6.0
4	6	34	56	8.0
4	6	44	46	10.0
4	6	54	36	12.0
4	6	64	26	14.0
4	6	74	16	18.0

Después de asegurar una buena combustión en el quemador y el horno de reacción, se requiere que la reacción vuelva a tender hacia la formación de los productos, por lo que es necesario que el calor generado en exceso sea removido en una caldera de recuperación de calor, con el fin de condensar el azufre elemental formado en la etapa térmica. Este esquema está representado en la **Figura I.11**. Regularmente, la reacción entre el aire y el gas ácido es muy rápida y por lo general llega a su terminación en el horno.



**Figura I. 11 Esquema de un Quemador utilizado en la Reacción Claus.**

En la unidad recuperadora de calor, los gases de proceso calientes entran en los tubos del intercambiador a una temperatura aproximada de 1260°C y disminuyen su temperatura con agua de enfriamiento como fluido de intercambio térmico, hasta llegar a una temperatura aproximada de 593°C, generando vapor como recuperación de energía. Los gases de combustión restantes entran en el segundo paso de los tubos de intercambio donde se enfrían hasta aproximadamente 287°C y se recupera el calor generando vapor del lado de la carcasa de la caldera de recuperación.

Además del contenido de gas ácido y de hidrocarburos explicados con anterioridad, el contenido de agua en el gas se considera un problema operativo pues inhibe la conversión y es una propiedad del gas a la entrada pues normalmente depende del proceso de endulzamiento. Actualmente, los intervalos de concentración de agua están entre 2 a 5%. Los efectos de las variaciones en las concentraciones de H<sub>2</sub>O del gas ácido en la conversión disminuyen a medida que aumenta el grado de reacción, sin embargo, los efectos son más drásticos para alimentaciones pobres.

Otro parámetro importante para una buena combustión en el horno de reacción es mantener la relación óptima de conversión estequiométrica de H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub> en la corriente de proceso, la cual debe ser lo más cercana posible a 2:1 pues de no ser así, se tiene una deficiencia estequiométrica pues sólo medio mol de S<sub>2</sub> se oxidaría a SO<sub>2</sub>, lo cual provocaría disminuciones significativas en la eficiencia de producción.

Esta relación debe mantenerse mediante la alimentación conveniente de aire al horno de reacción térmica, sujeta a las fluctuaciones del gasto de gas ácido y contenido de  $H_2S$  e hidrocarburos en el gas ácido.

La **Figura I.12** corresponde a un Diagrama Triangular que permite visualizar rápidamente los efectos de las desviaciones en la relación aire-gas ácido. Este diagrama tiene 3 ejes que están referidos a la concentración inicial de  $H_2S$ . Sobre el eje  $H_2S-SO_2$  se tienen las cantidades en moles de  $SO_2$  correspondientes a la cantidad de oxígeno alimentado, dividido por el  $H_2S$  alimentado. Una relación  $n_{SO_2}/n_{H_2S} = 0.33$  (valor de diseño) corresponde a una oxidación de la tercera parte del  $H_2S$  alimentado y por estequiometría llevaría a la conversión máxima de 100%.

Una relación de más de 2.0 indica una deficiencia de aire de combustión, y una relación menor a 2.0 indica un exceso de aire. Se aprecia que con una disminución del 10% la operación queda limitada a una eficiencia del 0.85 y con un aumento del 20% el límite máximo es 0.9.

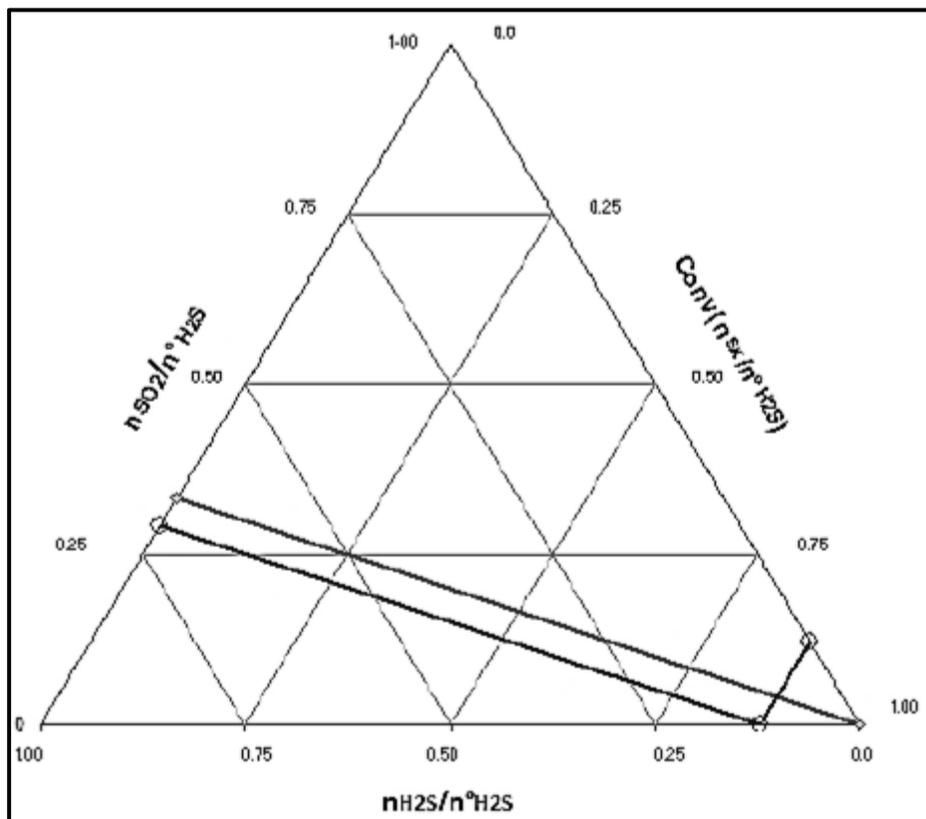


Figura I. 12 Efecto de la Relación Aire-Gas Ácido.



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

Sin embargo, la variación de la relación de aire-gas ácido debe reducirse al mínimo, ya sea por controladores o sistemas automáticos de control para el aire de proceso. La tecnología recomendada consiste en un espectrofotómetro de absorción de radiación ultravioleta, en donde a través del muestreo se hace pasar el haz de luz ultravioleta que de la fuente se conduce mediante un cable de fibra óptica y por el mismo medio es conducido al espectrofotómetro. La señal analizada y el instrumento tienen la capacidad para determinar la concentración de  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $S_x$ ,  $CO_2$ , hidrocarburos,  $COS$  y  $CS_2$ . La determinación de azufre vapor en el gas de cola provee información de la eficiencia del condensador final de azufre y la determinación de  $CS_2$  y  $COS$  son medidas directas de la eficiencia del primer reactor para efectuar la hidrólisis de estos compuestos.

El tiempo de residencia en el horno de reacción debe ser el suficiente para lograr la máxima eficiencia de conversión posible en cada caso. Los tiempos de residencia comúnmente reportados para los hornos existentes van desde 0.43 a 0.49 segundos<sup>20</sup>.

Cualquier cambio en las condiciones del proceso, por ejemplo, el caudal de gas ácido, disminuye temporalmente la eficiencia de conversión. Es por ello que para un conjunto dado de condiciones existen limitaciones definidas, tanto por el equilibrio termodinámico como por la cinética de la reacción.

Las consecuencias de la desestabilización suelen tener mayor impacto en la relación aire-gas ácido, en la temperatura del convertidor y en las distribuciones de flujo. El tiempo requerido para la estabilización de la planta depende del tipo y magnitud del cambio, del tamaño de los recipientes de reacción y la eficacia del sistema de control de la planta.

### **1.8.2 REACTORES Y CATALIZADORES UTILIZADOS PARA EL PROCESO CLAUS.**

Los reactores catalíticos permiten complementar la reacción térmica que se lleva a cabo en el horno de reacción para aumentar los niveles de recuperación de azufre y la conversión acumulativa de la reacción y con ello, lograr disminuir la emisión de compuestos de azufre a la atmósfera. El porcentaje recuperado es dependiente de la eficiencia de cada reactor, de su diseño y su correcta operación.

<sup>20</sup> Sulfur Experts Western Research, "Capability of the Modified Claus Process", Calgary, Alberta, Canada, 2007.



Los reactores catalíticos utilizados son de lecho empacado, también llamados PBR, que tienen un soporte interno fijo donde sostienen el catalizador y se emplean comúnmente para llevar a cabo reacciones en fase gaseosa. En este tipo de reactor las sustancias químicas reaccionan de tal forma que la concentración varía a lo largo de la longitud del reactor, y por consiguiente, la velocidad de reacción.

La ecuación de diseño del reactor<sup>21</sup> representa un papel muy importante para conocer el balance de materia y permiten dimensionar el reactor de forma preliminar. El balance de materia está en función del peso del catalizador que contenga dicho reactor, quedando entonces la siguiente expresión:

$$F_{A0} \frac{dx}{dW} = -r_A$$

Dónde:

$W$  = peso del Catalizador

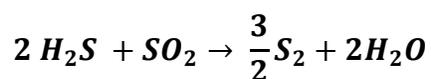
$r'_A$  = Velocidad de Reacción referida al peso del catalizador

$F_{A0}$  = Velocidad molar ( $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$ )

$dx$  = Conversión a lo largo del reactor

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química a partir de catalizadores, que generalmente sirven de soporte para formar productos intermedios que, posteriormente, conducen al producto final de reacción. Los casos más simples de catálisis son con un catalizador sólido que interactúa con una fase líquida o gaseosa.

Con el funcionamiento de más de un reactor catalítico ya sea en serie o en paralelo, se puede obtener mayor conversión, siendo necesario que la reacción en estos reactores se lleve a cabo a bajas temperaturas, en donde las conversiones son termodinámicamente más favorables. Sin embargo, la temperatura mínima de operación de un convertidor está limitada por la temperatura de rocío del azufre contenido en la corriente de salida. La reacción principal que se lleva a cabo en los reactores catalíticos es:

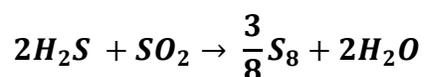
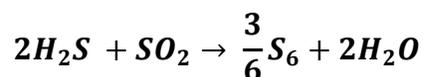


<sup>21</sup> H. Scott Fogler, "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas", 4ta Edición, Pearson Educación, México, 2008.



Normalmente los convertidores Claus operan a temperaturas que van desde 270°C a 350°C. Las primeras temperaturas de salida del convertidor se deben mantener a 345°C, muy por encima de los puntos de rocío del azufre, para proporcionar temperatura requerida para la hidrólisis de cualquier COS o CS<sub>2</sub> que se puedan formar en el horno de reacción.

Las reacciones secundarias implicadas, de acuerdo a la termodinámica del azufre son:



La corriente de salida del reactor 2 puede enviarse a un tercer convertidor catalítico para que continúe con la reacción Claus, para obtener una conversión cercana a 97.5%.

**TABLA I. 5 Análisis de las Pérdidas en la Recuperación de Azufre y la eficiencia de recuperación con 3 y 4 Reactores Catalíticos a concentraciones máximas y mínimas de H<sub>2</sub>S.**<sup>22</sup>

	Alimentación Rica en gas ácido (85% H <sub>2</sub> S)		Alimentación pobre en H <sub>2</sub> S (18% H <sub>2</sub> S)
	4 Convertidores	3 Convertidores	3 Convertidores
<b>Recuperación Ideal</b>	<b>99.50</b>	<b>99.19</b>	<b>98.89</b>
Pérdidas mínimas debidas a:			
-Operación por encima del punto de rocío	-0.12	-0.18	-0.16
-Niebla de Azufre	-0.08	-0.15	-0.18
-Fluctuaciones en la relación aire-gas ácido.	-0.39	-0.29	-0.23
<b>Recuperación realizada</b>	<b>98.91</b>	<b>98.57</b>	<b>98.32</b>
-Pérdida estimada por otros factores	-0.60	-0.60	-1.20
<b>Posible recuperación</b>	<b>98.31</b>	<b>97.97</b>	<b>97.12</b>

<sup>22</sup> Sulfur Experts Western Research, "Capability of the Modified Claus Process", Calgary, Alberta, Canada, 2007.



En la **Tabla I.5** se muestra un análisis experimental de la recuperación de azufre para una alimentación rica y una alimentación deficiente en gas ácido. Se puede notar que para alimentaciones ricas el porcentaje de recuperación es mayor con respecto a una alimentación pobre. La adición de un tercer o cuarto convertidor reduce la emisión de azufre un 38% en alimentación rica y un 25% en alimentación pobre. Sin embargo, al agregar un cuarto convertidor el porcentaje recuperado no es mucho comparándolo con el porcentaje obtenido con 3 convertidores por lo que no es factible económicamente.

**TABLA I. 6 Comparación de las eficiencias de Conversión con 2 modelos termodinámicos diferentes.**

Etapa de Proceso	Temperatura de salida (°C)	% de Alimentación de Gas Ácido	% de Conversión Medido	% de Conversión calculado		% de Recuperación Medido	% de Recuperación calculado	
				WR&D	G&E		WR&D	G&E
Horno de Reacción Condensador 1	---	98.31	66.59	66.59	66.59	---	63.19	63.08
	190							
Primer Convertidor Condensador 2	309	0.48	91.30	90.94	89.22	---	89.13	87.35
	175							
Segundo Convertidor Condensador 3	215	0.43	97.59	97.30	96.99	---	96.01	95.67
	166							
Tercer Convertidor Condensador 4	190	0.78	98.88	98.92	98.74	98.63	98.61	98.42
	138							
Cuarto Convertidor Condensador 5	172	0.00	99.25	99.32	99.21	99.11	99.18	99.09
	124							

El modelo termodinámico representa el comportamiento de un gas no ideal mediante el uso de una ecuación apropiada del estado y se aplica únicamente a los casos en que se alcanza el equilibrio. En la **Tabla I.6** se muestran 2 modelos termodinámicos diferentes, **WR&D** y **G&E**, utilizados para el proceso Claus, en donde se puede ver que conforme avanzan las etapas catalíticas se obtiene aproximadamente la misma conversión final de un 99%, por lo cual el modelo termodinámico no determina la conversión, sino las condiciones de operación.



### 1.8.2.1 Catalizadores de la Reacción Claus.

Los catalizadores empleados en la reacción Claus deben poseer propiedades físicas y químicas definidas tales como: alta actividad catalítica, fácil disponibilidad, alta resistencia a la desactivación y mecanismos de envejecimiento, alta resistencia mecánica, facilidad de manejo, alta resistencia al flujo de gas y bajo costo. Normalmente los catalizadores más utilizados son de óxidos de aluminio como la bauxita y alúmina activada, así como óxidos de aluminio modificados con elementos como Co, Mo, Ni, Cr, W y V.

La alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) permite llevar a cabo la Hidrogenación de COS y CS<sub>2</sub> con mayor efectividad. Es un óxido de aluminio, muy abundante en la naturaleza, casi siempre en forma de hidróxidos impuros, compuestos principalmente de los minerales bauxita y laterita. Es sólido y se obtiene mediante la deshidratación térmica de la gibsita, Al (OH)<sub>3</sub>. Durante ésta eliminación del agua de composición, se forma una gran porosidad en el sólido acompañada de una importante área superficial, que alcanza valores alrededor de 320 m<sup>2</sup>/g. En esta superficie se encuentran los centros activos donde se lleva a cabo la adsorción de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S para dar lugar a la transformación en azufre.

En la actualidad, la alúmina activada es utilizada como soporte para otro tipo de catalizadores, por su estructura porosa, costo moderado y resistencia mecánica, teniendo ventajas como alta durabilidad y calidad con bajo costo. El titanio es un excelente catalizador para el proceso de Claus, pero es de 5 a 10 veces más caro que la alúmina activada.

La actividad de un catalizador depende de su composición, estructura estereoquímica, tamaño de partícula, porosidad y superficie. Un catalizador con alta macroporosidad mejorará la eficiencia y minimizará la desactivación aumentando así el tiempo de vida del catalizador.

Además de la actividad catalítica, los factores que afectan el rendimiento del lecho del catalizador, en general incluyen: temperatura, presión, concentración de reactivos y productos y tiempo de absorción. Este tiempo depende en gran medida del tipo de catalizador, el contenido total de azufre de la corriente de entrada, la concentración de H<sub>2</sub>O, temperatura y presiones manejadas en el reactor. La temperatura de entrada debe mantenerse lo suficientemente alta para evitar la condensación de azufre en el lecho de catalizador lo cual se logra estableciendo un control óptimo en la cama catalítica.



Además, se considera la velocidad espacial en los convertidores y la temperatura del catalizador para evitar su envejecimiento. Se ha encontrado que la vida de los catalizadores puede variar desde 1 año a 13 años, dependiendo de la forma y condiciones de operación.

En las plantas Claus el problema principal es el deterioro de la actividad catalítica, lo cual está relacionado, más que con las propiedades intrínsecas del catalizador, con los contaminantes de la alimentación y con las condiciones de operación.

En la mayoría de las Plantas Claus la altura de la cama del catalizador es de 0.9 a 1.2 m soportado en una cama rectangular de espesor centrado en el eje del cilindro, observándose que generalmente con un catalizador nuevo las reacciones alcanzan el equilibrio dentro de los primeros 15 o 30<sup>23</sup> cm de altura de la cama catalítica. Con el tiempo el uso del catalizador, las altas temperaturas ocasionadas por los vapores y los contaminantes característicos de las plantas Claus en operación causan un decremento substancial en el área superficial del catalizador, inhibiendo el contacto entre el H<sub>2</sub>S y el SO<sub>2</sub>. Como producto de la desactivación, la conversión total por el convertidor no se ve afectada hasta que la profundidad del lecho completo es insuficiente para que las reacciones alcancen el equilibrio.

Los mecanismos de desactivación se pueden agrupar en 2 categorías principales las cuales se explicarán a continuación:

#### a) Cambios estructurales del catalizador.

Estos cambios estructurales implican sinterización<sup>24</sup> o disminución del área superficial por el manejo en la operación de temperaturas o presiones parciales de vapor de agua excesivamente altas en los convertidores catalíticos ocasionando cambios de fase, desgaste y una destrucción térmica de la estructura del catalizador.

La pérdida de área superficial puede ser en todo el catalizador, aun operando en condiciones normales o cuando el catalizador alcanza temperaturas cercanas a los 500°C.

<sup>23</sup> Sulfur Experts Western Research, *Capability of the Modified Claus Process*, Calgary, Alberta, Canada, 2007.

<sup>24</sup> Sinterización: Disminución de área superficial activa como resultado de la exposición prolongada a temperaturas de fase gaseosa elevadas.

**b) Agentes externos que provocan disminución de Sitios Activos.**

Los agentes externos de la reacción provocan la disminución de sitios activos por deposición sobre la estructura porosa del catalizador provocado por la sulfatación (adsorción de  $\text{SO}_2$ , coque, cenizas, azufre condensado y sales).

La sulfatación se considera la principal causa de desactivación de los catalizadores Claus. Se puede evitar forzando la presencia de mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  en la corriente a los reactores catalíticos, obteniendo una relación de  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  entre 2.5-10 de 24 a 36 horas al menos una vez al mes para mantener activo el catalizador. Después de este periodo de regeneración del catalizador, se restablecen las condiciones normales de operación de la planta.

Estos mecanismos pueden evitarse cambiando el flujo de derivación de gas ácido a una posición delante del intercambiador, o un cambio del combustible del quemador en línea.

Es importante conocer algunos parámetros para la correcta operación de los reactores catalíticos para mantener el catalizador en buen estado, algunos de los cuales son:

- ◆ La niebla o arrastre de vapor que se podría generar en las líneas hacia el reactor. Esta niebla es la diferencia entre la eficiencia de recuperación y la pérdida estimada de vapor en el condensador final.
- ◆ La disminución de la actividad del catalizador.
- ◆ La corrosión de la malla al final de cada condensador puede conducir a grandes pérdidas de eficiencia o arrastre de niebla hacia las camas catalíticas.
- ◆ Los elementos primarios de medición no deben estar fuera del estándar de calibración.
- ◆ Se debe buscar un arreglo en el que se tenga la menor caída de presión en las camas catalíticas y obtener una buena distribución del gas para un uso óptimo del catalizador.
- ◆ Se debe evitar el deterioro de los equipos como son quemadores, válvulas de control, intercambiadores de calor, o el ensuciamiento de tuberías.
- ◆ Se deben evitar problemas de funcionamiento en el proceso de endulzamiento tales como caída de presión, el arrastre de líquidos en la corriente de gas ácido y el mal funcionamiento en los condensadores.



### 1.8.2.1 Recomendaciones para el Diseño de los Reactores Catalíticos.

El diseño de los reactores catalíticos se basa principalmente en la dirección del flujo en el reactor, en el tamaño de partícula del catalizador y en las condiciones de operación que son óptimas para obtener el producto deseado.

En este caso, se recomienda que cada reactor sea manejado a una temperatura cercana al punto de rocío, con el fin de evitar que haya deposición de azufre líquido en el catalizador, y por lo tanto su desactivación. Los perfiles de temperatura en los reactores son indicativos del grado de producción de azufre y del comportamiento del catalizador. Los márgenes de punto de rocío observados en plantas operativas están en el rango de  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $13^{\circ}\text{C}$ .

Los **gradientes axiales de temperatura** son directamente proporcionales a la conversión. Un aumento de  $2^{\circ}\text{C}$  equivale a una conversión del orden de 1%. Estos gradientes a su vez dependen de la temperatura de entrada, por lo que tenderán a disminuir cuando la temperatura inicial aumente, y viceversa.

Cuando se cambia a un nuevo catalizador se tiene la elevación de temperatura en la parte superior de la cama catalítica. A medida que se presenta la desactivación, la  $\Delta T$  se desplaza hacia abajo, ocupando ahora una distancia mayor. Cuando el catalizador se regenera, la  $\Delta T$  se desplaza hacia la parte superior del reactor y ocupando una altura menor; de no ser así, el catalizador ha sido desactivado irreversiblemente.

El seguimiento del perfil de temperatura dentro del convertidor catalítico junto con la medición de la conversión en el convertidor y del azufre producido, puede ayudar a determinar la vida del catalizador. Por ello, se recomienda que durante la construcción o durante la modificación de las plantas Claus se instalen **termopares** dentro del lecho del catalizador, sobre todo en los primeros convertidores procedentes del quemador, para mantener un registro de temperaturas y además, transmisores que envíen la señal para que se mantenga controlada la temperatura.

Sin embargo, las irregularidades en los perfiles de los convertidores también juzgan otros aspectos tales como la detección de patrones de flujo de gas pobres por la deficiencia de mezcla de las corrientes de recalentamiento con la corriente principal de proceso, la detección de la deposición de azufre líquido y la detección de incendios de azufre en la cama catalítica.



### 1.8.3 CONDENSADORES DE AZUFRE.

La función principal de los condensadores es condensar el vapor de azufre elemental de la corriente de gas de salida de cada etapa del proceso Claus por un procedimiento de enfriamiento de la fase vapor, con el fin de promover la reacción Claus hacia la formación de productos. Para este caso particular, surgen complicaciones debido a que es una mezcla líquido-vapor, en donde el vapor contiene las especies termodinámicas  $S_2$ ,  $S_6$  y  $S_8$ , mientras que el líquido es una mezcla de cadena de polímeros  $S_8$ - $S_n$  donde  $n$  puede ser muy grande. La composición de cada fase es controlada por las reacciones al equilibrio que se llevan a cabo mediante el control óptimo de la temperatura en el proceso para evitar reacciones secundarias.

Para determinar las condiciones de operación de los condensadores se deben considerar algunas propiedades físicas y termodinámicas del azufre tales como:

- ◆ Densidad.
- ◆ Capacidad Calorífica.
- ◆ Punto de condensación y punto de fusión.
- ◆ Conductividad térmica.
- ◆ Viscosidad.

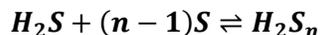
Los condensadores deben ser diseñados para temperaturas de salida con intervalo aproximado de  $160^{\circ}\text{C}$  a  $247^{\circ}\text{C}$ . Generalmente, la temperatura óptima, y que se debe cuidar principalmente en el último condensador, es de  $127^{\circ}\text{C}$ , que proporciona un margen de  $12^{\circ}\text{C}$  con respecto al punto de fusión del azufre.

Estos intervalos se derivan considerando los límites máximos de operación siendo el punto de fusión del azufre el límite mínimo inferior ( $115^{\circ}\text{C}$  a temperatura ambiente, de acuerdo a las propiedades del azufre), y el punto de ebullición del azufre el límite máximo superior (punto de burbuja de  $445^{\circ}\text{C}$  a temperatura ambiente). Estas condiciones se basan solamente en consideraciones de equilibrio pues los datos cinéticos para la reacción de polimerización no están disponibles en la literatura.

La cantidad de vapor de azufre puede calcularse a partir de los datos de presión de vapor saturado, la velocidad y la composición de vapor de azufre en el flujo, por lo que la tasa de producción de azufre puede ser calculada por diferencia con el contenido de azufre elemental de la corriente de entrada del condensador.



La presencia de  $H_2S$  líquido es beneficiosa para los condensadores pues mantiene un valor de viscosidad manejable para ésta etapa del proceso, pero para las operaciones en la planta es un riesgo de toxicidad durante el transporte y manipulación posterior debido a que puede generar una explosión en tanques cerrados. Asimismo, reacciona con el azufre para formar sulfuros de hidrógeno poli (sulfatos) que se descomponen lentamente, de acuerdo con la reacción de equilibrio:



Para lograr un rendimiento máximo en las plantas de Recuperación de Azufre, es indispensable tener extractores de niebla o sellos de azufre en todos los condensadores con el fin de evitar la generación de niebla, gotitas suficientemente pequeñas de tal manera que se comportan como un gas y por lo tanto no son capturadas por los filtros. Realmente no hay un método exacto para determinar la cantidad de arrastre de azufre líquido con certeza, aunque puede definirse como la diferencia entre la eficiencia de recuperación, que se mide directamente en la chimenea de salida, y la eficiencia de conversión medida en el proceso restando además la cantidad de vapor perdido calculado al final del condensador.

Para extractores de niebla en los condensadores se recomiendan horizontales, por lo que la velocidad lineal del gas es un parámetro de diseño crítico. Además, se deben examinar y localizar todas las tuberías de entrada en el incinerador, para garantizar que una fuente externa no influya en las mediciones aguas abajo.

Normalmente, un buen diseño de la planta de azufre genera entre 0.3 a 1.1% de pérdidas de azufre líquido por arrastre para corrientes de alimentación pura y el 10% de pérdida de  $H_2S$ . Realmente el intercambio térmico se lleva a cabo en los tubos de condensación. El diseño de estos tubos se basa principalmente en:

- ◆ La inclinación de los tubos.
- ◆ La velocidad lineal del gas.
- ◆ La capacidad de transferencia de calor.
- ◆ Tamaño de la Boquilla del tubo.
- ◆ Disposición mecánica y extractores de niebla.
- ◆ La viscosidad



La viscosidad es un parámetro importante que define el flujo en los tubos de los condensadores. La viscosidad del azufre aumenta proporcionalmente en función de la temperatura manejada en esta etapa de recuperación (Ver **Figura I.2**), lo que puede inhibir el flujo libre de azufre líquido en los tubos del condensador.

Técnicamente es recomendable que estén por debajo de 160°C para así evitar caídas de presión y problemas de taponamiento. Además, para evitar el aumento de viscosidad, se pueden añadir halógenos, sulfuros orgánicos y sulfuros metálicos que en concentraciones de menos del 1% inhiben la polimerización.

Otro parámetro importante es la configuración de los tubos internos del condensador, que pueden diseñarse verticales o inclinados. El colocar tubos verticales puede generar que el proceso sea vulnerable a generar puntos calientes en la placa de tubos superior debido a aparición de bolsas de vapor sobrecalentado que a menudo da lugar a fugas del tubo debido a las tensiones térmicas a las que se someten los tubos. Además también puede presentarse fuga de agua en la corriente de gas que provocaría una rápida corrosión de los tubos y de las líneas degradadas y provocaría que una superficie significativa del tubo se cubra con azufre condensado, lo que reduce la capacidad de intercambio térmico dentro del condensador y por ende una menor recuperación de azufre.

Se han diseñado recientemente condensadores de tubos inclinados más eficientes, los cuales se alimentan de las calderas de precalentamiento de agua o de la generación de vapor para la disipación de calor dentro del condensador.

#### **1.8.4 INTERCAMBIADORES DE CALOR.**

Los intercambiadores de calor en el proceso permiten el cambio de fase, la recuperación de energía en el proceso y la transferencia de energía en la etapa térmica para llevar a cabo la reacción Claus.

La presencia de  $CS_2$  y  $COS$  en el intercambiador de calor deben ser considerados para el diseño del mismo pues la hidrólisis de éstos compuestos es exotérmica, por lo que para una temperatura de salida con estos compuestos, la carga térmica de intercambio disminuye. Normalmente y según la literatura, con estos compuestos el recalentamiento se reduce aproximadamente un 12%.



Un criterio de diseño importante es el procedimiento mediante el cual la mezcla gaseosa se lleva a la temperatura de diseño antes de ingresar a los convertidores catalíticos. Para ello existen diversos métodos de recalentamiento, y para elegir el método más eficiente de una planta en particular, se debe tomar en cuenta la composición del gas ácido de alimentación además de los costos operativos implicados. Los métodos de recalentamiento se describen a continuación:

**a) Métodos Directos.**

Su uso puede generar pérdidas globales en el primer convertidor, debido a la disminución de la cantidad de gas ácido reaccionante dentro de él. Estos métodos dan como resultado recuperaciones globales de azufre ligeramente diferentes, cada método muestra ciertas ventajas dependiendo de circunstancias particulares. Por ello, se requieren de quemadores de alta eficiencia, una relación fija de Aire-Gas ácido.

**b) Métodos Indirectos.**

Su uso es muy recomendable ya que utilizan calentadores a fuego directo o intercambiadores de calor para calentar la corriente de salida del condensador de azufre y generar vapor de alta presión. Son la alternativa de menor costo, son relativamente sencillos de controlar durante la operación y manejan bajas presiones.

Sin embargo, presentan problemas tales como ensuciamiento del intercambiador de calor, recuperación global más baja de azufre, caídas de presión más altas y mayores costos de capital y de operación por mantenimiento para optimizar el rendimiento de la planta.

Los tres métodos principales de calentamiento utilizados en una Planta Claus se esquematizan en la **Figura I.13** y son los siguientes:

**a) Intercambiadores de Calor.** Con este método el calentamiento se lleva a cabo por vapor, siendo un método muy costoso en cuanto a energía y equipos, pero es el método más viable pues provee mejores rendimientos al tener una relación continua de  $H_2S/SO_2$ .

**b) Quemadores a fuego directo.** En este método se colocan quemadores antes de cada reactor catalítico, los cuales oxidan una parte del gas ácido que se desvía de la corriente de alimentación y una vez mezclado con el gas de proceso alcanzan la temperatura óptima de ingreso a los reactores catalíticos. Sin embargo, esta opción es muy costosa, debido a los controles, instalación y servicios auxiliares que requieren los quemadores en línea utilizados.

c) **Bypass de Gas caliente.** En este método el gas frío proveniente de los condensadores es mezclado y calentado con una corriente de gas caliente que proviene de uno de los pasos de caldera de recuperación de calor. Este caso corresponde a la Planta Recuperadora de Azufre que pertenece a nuestro estudio. Se utiliza principalmente para corrientes de alimentación de gas ácido con baja concentración de  $H_2S$ , pues se requiere recalentar la corriente principal con el fin de alcanzar temperaturas mayores a la temperatura de rocío del azufre en la entrada de los reactores catalíticos.

Pueden existir ciertas desventajas, por ejemplo, presenta una ligera disminución en la conversión debido al paso de una fracción con mayor % de  $H_2S$  a la entrada de cada reactor. Además, la cantidad de gas requerida en la corriente de bypass se encuentra entre 5-15% de la alimentación total de la planta y el contenido de vapor de azufre dentro de éstas corrientes aumenta la cantidad de azufre en los convertidores corrientes abajo.

A veces el mejor arreglo es utilizar bypass de gas caliente para los dos primeros convertidores catalíticos y un método indirecto de recalentamiento para el tercer convertidor.

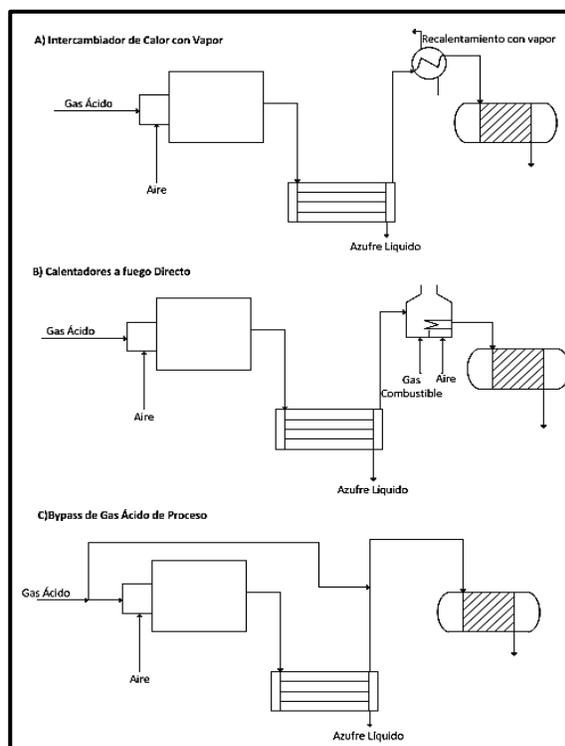


Figura I. 13 Opciones de calentamiento para la corriente de Gas de Proceso.



---

## CAPÍTULO II

# BASES TÉCNICAS Y DOCUMENTOS DE PROCESO PARA EL ESTUDIO DE LA INGENIERÍA BÁSICA MODIFICADA



## 2.1 PAQUETE DE DISEÑO DEL PROCESO.

El paquete de Diseño del Proceso es el desarrollo de la Ingeniería Básica de Proceso, en la cual se busca diseñar y evaluar procesos y equipos, asegurando la calidad de los mismos y cuidando de no generar impactos negativos sobre el medio ambiente. Por ello un Ingeniero de Proceso no solo es capaz de operar óptimamente los procesos industriales, sino que también logra modificarlos para obtener una mayor eficiencia, calidad, productividad y rentabilidad.

Para poder diseñar el proceso, se definen los requerimientos e insumos, se evalúan las condiciones del medio que lo podrían afectar al mismo tiempo que se consideran modelos matemáticos que puedan ser de utilidad para el diseño del proceso.

En este trabajo se analizará una unidad de proceso de recuperación de azufre existente fundada en 1979, que tiene un Proceso Claus para lo cual partiremos de la última versión de Ingeniería Básica realizada en 2009 por **Process Optimization LTD**, con la finalidad de evaluar la ingeniería y determinar mejoras que garanticen la producción de azufre. Para el análisis de ésta planta es indispensable conocer el gas de proceso también llamado gas amargo, el cual está compuesto principalmente por metano, etano, propano, licuables además de  $H_2S$  y  $CO_2$ . Como éste gas de proceso se tomará de un Complejo Procesador de Gas amargo, no hay compuestos amoniacales en su composición como en el caso de las refinerías, por lo que se excluyen las reacciones secundarias pertenecientes a éstos compuestos.

El  $H_2S$  y el  $CO_2$ , compuestos contaminantes, son separados de la corriente de gas a través de una unidad de endulzamiento basada en el proceso girbotol de absorción con aminas, con el fin de obtener gas dulce sin compuestos ácidos y como subproducto la corriente de gas ácido que se enviará como carga a la planta de azufre.

Por consiguiente, esta corriente de gas ácido y la cual es objeto de éste trabajo contiene principalmente  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y consecuentemente cierta cantidad de hidrocarburos. Debido a la obsolescencia tecnológica, el actual incremento potencial de  $H_2S$  en el gas húmedo amargo y la baja eficiencia de recuperación de Azufre en las actuales plantas, se requiere modernizar y adecuar las instalaciones de esta Unidad Recuperadora de Azufre existente ubicada en el Centro Procesador de Gas de Matapionche, Veracruz. Para modernizar y adecuar las instalaciones se desarrolló una Ingeniería Básica que basa su diseño en la necesidad de disminuir la cantidad de  $H_2S$  y  $SO_2$  emitida a la atmósfera, con el fin de obtener mayor cantidad de azufre elemental.



En la actualidad ésta Unidad Recuperadora de Azufre no ha aplicado los cambios en sus instalaciones del último paquete de diseño de proceso realizado por **Process Optimization LTD** en el año 2009, por lo que se analizará con el fin de estudiar los documentos principales utilizados para su desarrollo y con ello poder realizar cambios significativos como propuesta para su posible aplicación en ésta Unidad Recuperadora de Azufre y en otras existentes.

Cabe resaltar que los documentos que se muestran en este capítulo son pertenecientes al paquete de diseño de proceso entregado por el Licenciador *Process Optimization LTD* y que se utilizarán sólo como referencia para éste trabajo, con el fin de poder llevar a cabo un posterior análisis de la ingeniería básica.

Estos documentos fueron tomados como referencia debido a que muestran los datos requeridos para el análisis del paquete de diseño de proceso, los cuales a su vez son de importancia para el desarrollo de una ingeniería de proceso. Además, estos documentos se definen a continuación con el fin de conocer la importancia en una Ingeniería Básica y la estructura de cada uno de ellos:

### ◆ BASES DE DISEÑO

Las bases de diseño contienen principalmente la función de la planta y la descripción a grandes rasgos del proceso, la capacidad, rendimiento y flexibilidad de la planta, la especificación de las alimentaciones y la especificación de los productos, las condiciones de alimentación y de los productos en L. B., descripción de agentes químicos, eliminación de desechos, instalaciones requeridas de almacenamiento en la planta, servicios auxiliares, sistemas de seguridad, condiciones climatológicas, localización de la planta y las normas códigos y estándares que regirán el desarrollo de la ingeniería.

### ◆ DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Describe paso a paso la secuencia lógica del proceso e indica las condiciones principales de operación, las sustancias químicas principales que intervienen en el proceso, los controles de variables principales, las características sobresalientes de la tecnología y su función, reacciones químicas y las condiciones necesarias para que se efectúen las operaciones unitarias.



### ◆ BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

Proporciona los resultados del Balance de Masa y Calor de la planta, referido a las corrientes de proceso numeradas y que se indican en el Diagrama de Flujo de Proceso, que deben coincidir con la lógica del servicio, fase, condiciones de operación y propiedades fisicoquímicas tales como densidad, presión de vapor, conductividad térmica, viscosidad, tensión superficial, fase, % de vaporización, entre otras propiedades necesarias para el dimensionamiento de los equipos. Los datos de entrada y salida deben corresponder a las Bases de Diseño. Debe incluir las condiciones de flujo normales, máximas y mínimas, y en su caso, deberán presentarse condiciones fuera de operación que requieran consideraciones especiales, tales como paros, arranques o regeneración.

Además, se debe verificar que el Balance de Materia y Energía incluya en cada línea de entrada, salida e interconexión:

- ◆ Flujos y composiciones molares para cada componente.
- ◆ Entalpías para cada corriente del proceso donde exista adición o remoción, generación de calor o cambio de las condiciones de operación.
- ◆ Debe contener condiciones de operación esenciales, como presión y temperatura.

### ◆ DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

Representa en forma esquemática el proceso para el cual se diseña la planta mostrando el equipo involucrado en el mismo, temperaturas y presiones de los equipos, principales líneas del proceso, controles principales, así como las interconexiones y la numeración de las corrientes, acordes al Balance de Materia y Energía. Además, debe presentar las claves de los equipos, condiciones de operación, capacidades, dimensiones y líneas de entrada y salida.

### ◆ LISTA DE EQUIPO

Este documento contiene un listado de equipos de proceso con sus correspondientes tags, el nombre y tipo de equipo el servicio, las características principales del equipo las condiciones de operación como flujo, presión, temperatura, carga térmica, potencia, etc., proveedor, estatus del equipo, capacidades, potencias, diagrama de flujo de referencia, temperatura, presión de diseño y requerimientos de aislamientos.



## ◆ RESUMEN DE SERVICIOS AUXILIARES Y AGENTES QUÍMICOS

Se refiere a un sumario donde se muestran los consumos por equipo y totales de cada uno de los servicios utilizados en el proceso, indicando las características y condiciones de entrada y de retorno a la planta, para las condiciones mínimas normales y máximas por equipo.

Debe contener servicios auxiliares tales como agua de enfriamiento o de proceso, condensado, vapor de calentamiento, de proceso o generado dentro de la planta, combustible líquido, gas, aceite de calentamiento, gas inerte, refrigerante, inhibidores, antiespumantes, aire de instrumentos, aire de planta, catalizadores y químicos.

### 2.1.1 ANTECEDENTES.

El Centro Procesador de Gas Matapionche se localiza en el suroeste del Estado de Veracruz, a una distancia de 62 km del puerto de Veracruz. Es uno de los complejos de procesamiento primario de gas natural, en donde se obtienen energéticos y materias primas para la petroquímica, prestando un mayor servicio al sector industrial de la región.

Inició su funcionamiento en **1979** y cuenta con dos Plantas Endulzadoras de Gas, dos Unidades Recuperadoras de Azufre y una planta criogénica, las cuales hasta la fecha no cumplen con la normatividad vigente.

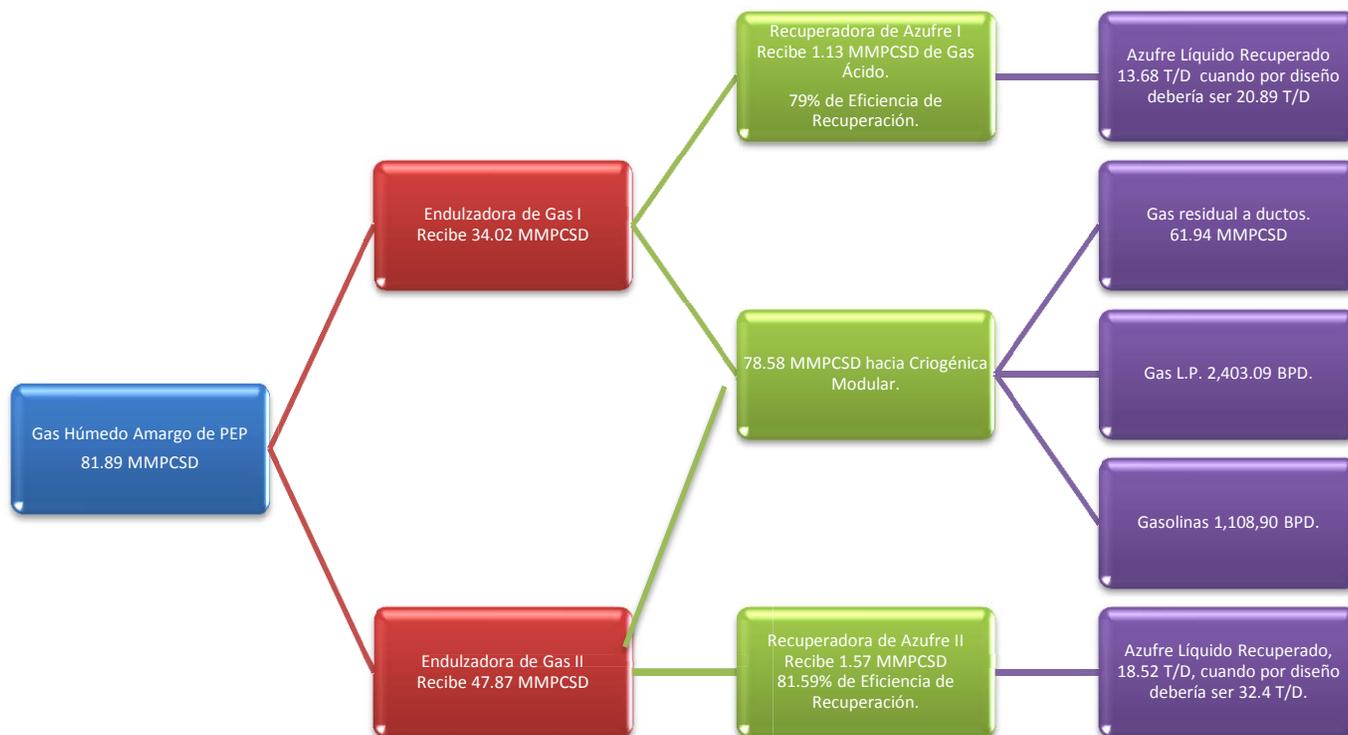
**La Unidad Recuperadora de Azufre No. 2** fue diseñada para producir azufre líquido a través del Proceso Claus, el cual, cuenta actualmente con 3 etapas de recuperación, una etapa térmica y 2 etapas catalíticas con sus respectivos condensadores, produciendo así un promedio de **18.52 T/d** de azufre y con **81.59 %** de eficiencia de recuperación de azufre, de acuerdo con el **Diagrama II.1 "Capacidades del Complejo Procesador de Gas Matapionche"**.

Esta planta fue diseñada originalmente por el Licenciador **Black-Sivals & Bryson** en los años **60's** para alcanzar una recuperación de azufre de más del **90%** partiendo de una corriente de gas ácido con **34.5 T/d** de azufre con un contenido de **21.4% de H<sub>2</sub>S** base seca, a una presión de **0.53 kg/cm<sup>2</sup>** y una temperatura de **49°C**. La eficiencia óptima de recuperación calculada por el diseñador fue de **95.7%** para esta planta a esas condiciones de alimentación.



En Diciembre del **2002** la Compañía CIATEQ desarrolló una actualización a los Diagramas de Flujo de Proceso y Balances de Materia y Energía para la Unidad Recuperadora de Azufre No. 2 a las condiciones de gas ácido del año 2002, teniendo un contenido de  $H_2S$  de **48.86%** en base seca, un flujo de alimentación de **38.3 T/d**, una temperatura de gas ácido de **31.55°C** y una presión de **0.35 kg/cm<sup>2</sup>**. Se calculó en ese entonces una eficiencia óptima de recuperación de **95.7 %** a las condiciones mencionadas.

La Endulzadora de Gas del CPG Matapionche, utilizaba como solvente DEA dando un gas con un 37 % de  $H_2S$  (base seca) y con mayor cantidad de  $CO_2$  en el Gas Ácido de los regeneradores de aminas. El proceso de endulzamiento se modificó debido al cambio de solvente MDEA (Metildietanolamina), por lo que siendo ésta amina más selectiva, se incrementó el contenido de  $H_2S$  a 42% (base seca).



**DIAGRAMA II. 1 Capacidades del Complejo Procesador de Gas Matapionche (Promedio Mensual año 2008).**



La Planta Endulzadora 2 tiene una capacidad de 67 MMPCD de gas ácido. Actualmente procesa un promedio de 30 MMPCD y se ha previsto que a futuro, sea la única que opere en el CPG Matapionche con una capacidad requerida de 90 MMPCD, proporcionando la carga de gas ácido a la Unidad Recuperadora de Azufre No. 2.

Debido al incremento de flujo de proceso en la Planta Endulzadora 2 se deberá adecuar a su nueva capacidad. Esta adecuación involucra directamente la Unidad Recuperadora de Azufre No. 2, ya que deberá aumentar su capacidad de procesamiento al recibir mayor cantidad de gas amargo derivado de ésta unidad endulzadora, hecho que representó el diseño y desarrollo de una Ingeniería Básica con el fin de adecuar y modernizar la infraestructura necesaria para cumplir con las normas mandatorias que regulan las emisiones de SO<sub>2</sub> al medio ambiente para que ésta planta opere en forma confiable, segura, eficiente y que cumpla con los estándares de calidad y normatividad ambiental aplicable vigente.

Aunado a esto, en las Unidades Recuperadoras de Azufre no se daba importancia al buen diseño y al buen mantenimiento debido a que la inversión era mayor a la remuneración económica que se obtiene en éste tipo de plantas, lo que causaba que hubiera muchas problemáticas operativas tales como fallo en la instrumentación, taponamiento de mirillas y numerosas fugas de azufre que dan como resultado una severa contaminación atmosférica.

Es por ello que el proyecto de adecuación y modernización de ésta unidad recuperadora de azufre No. 2, surge de la necesidad de cumplir específicamente con la Norma Oficial Mexicana **NOM-137-SEMARNAT-2013**<sup>26</sup> *“Contaminación atmosférica. Complejos Procesadores de Gas. Control de emisiones de Compuestos de Azufre”*.

Para el cumplimiento de ésta normativa, se pretende obtener una recuperación de azufre mayor al 96% y como mínimo 99.9% de pureza en el azufre producido, tomando en cuenta que actualmente cuenta con una baja recuperación de azufre, altos costos operativos y una operación inestable.

---

<sup>26</sup> La Ingeniería se desarrolló con base en NOM-137-SEMARNAT-2003, sin embargo, la norma del 2013 mantiene los mismos parámetros de recuperación, por lo que se establece ésta norma como la vigente para el desarrollo de éste trabajo.



## 2.2 BASES Y REQUERIMIENTOS DE DISEÑO.

El procesamiento de la corriente de gas ácido proveniente de las Plantas Endulzadoras de gas amargo se realizará en la unidad Recuperadora de Azufre No. 2 bajo el proceso Claus modificado, a través de una reacción térmica y una reacción catalítica bajo un arreglo de flujo dividido y con control de Doble Demanda de Aire.

Durante el desarrollo de la ingeniería realizada por **Process Optimization LTD**, se determinó que la alimentación de diseño de gas ácido es de 37.2 T/d con una composición de H<sub>2</sub>S de 39.03% (base seca). El cálculo de la Norma NOM-137-SEMARNAT-2013 encontrada en **Anexo I** cita que, para ésta cantidad de suministro a la planta de azufre, la eficiencia mínima de recuperación debe ser:

$$E_{\text{Recuperación}} = 85.35 * \left( \frac{\text{Toneladas}}{\text{día}} \right)^{0.0144} * (\% \text{ de } H_2S)^{0.0128} = 94.23\%$$

Sin embargo, con el fin de cumplir con la normativa, y no solo eso, sobrepasar el porcentaje de recuperación bajo el esquema de diseño propuesto, se buscó obtener como mínimo 96% del azufre contenido como H<sub>2</sub>S en la corriente de alimentación de gas ácido.

Durante el diseño de la Ingeniería se confirmó bajo estudios sustentados que el funcionamiento de la Unidad de Recuperación de Azufre sólo alcanza una eficiencia del 78.5% estando por debajo de los 94.23% que se requieren, por lo que se propuso una tecnología innovadora que se pudiera emplear en la planta para resolver o exceder los requerimientos de la norma. A continuación se muestran las condiciones de alimentación a la Unidad Recuperadora de Azufre en estudio.

<b>TABLA II. 1 Condiciones del Gas Ácido de Alimentación.</b>			
	<b>Mínimo</b>	<b>Promedio</b>	<b>Máximo</b>
<b>Volumen de gas ácido (MMPCD)</b>	0.18	1.15	1.89
<b>Temperatura °C</b>	23	35.7	41.17
<b>Presión [ kg/cm<sup>2</sup> man]</b>	0.28	0.28	0.28
<b>Peso Molecular</b>	40.06	40.06	40.06
<b>Gravedad Específica</b>	1.38	1.38	1.38
<b>Poder Calorífico [BTU/PC]</b>	237.97	237.97	237.97



TABLA II. 2 Composición química de la corriente de Gas Ácido.			
COMPONENTES	Kmol/h	Fracción mol (base húmeda)	Fracción mol (base seca)
H <sub>2</sub>	--	--	--
Ar	--	--	--
O <sub>2</sub>	--	--	--
N <sub>2</sub>	0.32	0.0024	0.0026
C <sub>1</sub>	0.14	0.0010	0.0011
CO	--	--	--
CO <sub>2</sub>	75.08	0.5570	0.6060
C <sub>2</sub>	--	--	--
H <sub>2</sub> S	48.35	0.3587	0.3903
COS	--	--	--
SO <sub>2</sub>	--	--	--
CS <sub>2</sub>	--	--	--
H <sub>2</sub> O	10.91	0.0809	0.0000
C <sub>3+</sub>	--	--	--
<b>Total</b>	<b>134.80</b>	<b>1.000</b>	<b>1.000</b>

## FLEXIBILIDAD DE LA PLANTA

El diseño considera un trazo, trayectoria y accesorios necesarios en la tubería que transporte el azufre líquido obtenido en la planta, de los condensadores hasta la fosa de almacenamiento de azufre, que evite bolsas y cambios de dirección y que elimine la posibilidad de obstrucciones eventuales.

Se consideró un sistema moderno de medición de azufre líquido en la fosa de Almacenamiento.

La Unidad Recuperadora de Azufre debe contar con sistemas y arreglos de control que faciliten un paro ordenado y condición segura de las instalaciones, para el caso de que ocurriese alguna falla que obligue al paro de la planta.

La línea de gas ácido a la nueva Unidad de Recuperación de Azufre, se diseñaron con un sistema de válvulas de desvío al sistema independiente de desfogues de gas ácido.



## ESPECIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS

TABLA II. 3 Especificación del Azufre Líquido producto.	
Presión	Atmosférica
Rango de Temperatura [°C]	132.2-143.3
Pureza	99.8 % mínimo de pureza en peso en base seca y color amarillo brillante.
Contenido máximo de Carbón	0.18 % peso
Contenido máximo de Ceniza	0.01 % peso
Contenido máximo de H <sub>2</sub> S	10 ppmv
Humedad máxima	0.10 % peso

\*Cabe señalar que estas especificaciones son las requeridas para la comercialización del azufre líquido en México.

### ◆ GAS DEL OXIDADOR TÉRMICO A LA ATMÓSFERA

TABLA II. 4 Parámetros de emisión de SO <sub>2</sub> a la atmósfera.	
Presión	Atmosférica
Temperatura °C	≥650
Máxima descarga de SO <sub>2</sub>	0.0060
H <sub>2</sub> S Emisión en la chimenea	≤10 ppm
Concentración de SO <sub>2</sub> a nivel de piso	<10 ppm

### ◆ SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DE AZUFRE

La fosa de almacenamiento de azufre debe estar sellada adecuadamente y provista con un sistema de desgasificación de H<sub>2</sub>S. El gas recuperado en la desgasificación se debe enviar al oxidador térmico como una corriente secundaria independiente. Además, debe contar con un sistema de medición de las variables medidas en el sistema de almacenamiento, que integre y envíe los valores de temperatura y nivel como mínimo al sistema de control de la planta.



## SERVICIOS AUXILIARES

TABLA II. 5 Condiciones del Vapor de Baja Presión manejado en la Planta. <sup>27</sup>	
Presión [kg/cm <sup>2</sup> man]	3.5
Temperatura [°C]	147.5
Calidad	Saturado
Disponibilidad [TPD]	No se tiene (en caso de requerirse, se considerará en la ingeniería la generación de vapor de baja presión).
Requerimiento del proyecto	Por el Licitante.

## ◆ CONDENSADO DE BAJA PRESIÓN

TABLA II. 6 Especificaciones del Condensado de Baja Presión.	
Presión [kg/cm <sup>2</sup> man]	1.0
Temperatura [°C]	<100
Procedencia	En caso de requerirse, se considerará en la ingeniería la captación y tratamiento.
Disponibilidad [TPD]	Por el licitante.

## ◆ AGUA TRATADA

TABLA II. 7 Especificaciones del Agua tratada en la planta.	
Presión [kg/cm <sup>2</sup> man]	3.5
Temperatura [°C]	32
Procedencia	En caso de requerirse, se considerará en la ingeniería la captación y tratamiento.
Disponibilidad [GPM]	Por el CPG

## ◆ AGUA PARA SERVICIOS Y USO SANTARIO

TABLA II. 8 Especificaciones del Agua de Servicios y uso sanitario.	
Fuente	Del Límite de Batería
Presión de suministro [kg/cm <sup>2</sup> man]	3.5
Temperatura	Ambiente
Disponibilidad [GPM]	300 m <sup>3</sup> máx.

<sup>27</sup> Se considera que la planta de azufre podrá proveer vapor a la planta endulzadora de gas cuando ésta lo requiera.



◆ AIRE DE INSTRUMENTOS

Fuente	Se generará dentro de la planta
Presión de suministro [kg/cm <sup>2</sup> man]	7.0
Temperatura [°C]	37.8
Punto de Rocío [°C]	-40
Disponibilidad [ft <sup>3</sup> /min]	890
Impurezas	Ninguna
Requerimiento [MMPCD]	Por el licitante

◆ GAS COMBUSTIBLE

Componentes	% mol		
	Mínimo	Normal	Máximo
H <sub>2</sub> S	< 4.4 ppm	< 4.4 ppm	< 4.4 ppm
N <sub>2</sub>	0.96	1.01	1.07
CO <sub>2</sub>	0.34	0.47	0.65
C <sub>1</sub>	90.79	91.17	91.40
C <sub>2+</sub>	6.54	6.72	6.95
C <sub>3</sub>	0.42	0.56	0.65
iC <sub>4</sub>	0.01	0.03	0.05
nC <sub>4</sub>	0.01	0.03	0.06
Disponibilidad MMPCD	Por el Contratista		
Procedencia	Red General de Gas Combustible		
Requerimiento MMPCD	De acuerdo al desarrollo de la Ingeniería		
Presión en L.B. [kg/cm <sup>2</sup> man]	13.5		
Temperatura en L.B. [°C]	30		
Peso Molecular	17.37	17.43	17.55
Gravedad Específica	0.5998	0.6019	0.6061
Poder Calorífico	1004.49	1007.15	1008.63

◆ GAS PARA INERTIZADO

Este servicio se requiere para los arranques en frío de la planta y se debe instalar una estación de servicio en la planta para el suministro de nitrógeno por medio de auto tanques, asimismo, integrar dicha estación con los equipos de proceso.


**TABLA II. 11 Especificaciones para el Gas Nitrógeno.**

<b>Naturaleza</b>	Gas Nitrógeno
<b>Análisis</b>	
<b>Nitrógeno</b>	99.99% mol
<b>Oxígeno</b>	50 ppm
<b>Humedad</b>	10 ppm
<b>Argón</b>	2 ppm
<b>Presión en L.B. [kg/cm<sup>2</sup> man]</b>	7.0
<b>Temperatura en L.B. [°C]</b>	32.0
<b>Disponibilidad</b>	No se cuenta con este servicio
<b>Requerimiento</b>	Por el Licitante
<b>Procedencia.</b>	Suministro por vaporizador de N <sub>2</sub>

◆ **ENERGÍA ELÉCTRICA**

**TABLA II. 12 Especificaciones del suministro de Energía eléctrica.**

<b>Fuente de Suministro</b>	PEMEX (CFE)
<b>Duración Máxima</b>	8 horas
<b>Tensión</b>	4160 /480 /220 / 127 Volts
<b>Frecuencia</b>	60 Hz
<b>No. Fases</b>	3
<b>Capacidad interruptiva de Corto circuito</b>	250 MVA/ 25 kA / 18 kA
<b>Factor de Potencia</b>	0.90

◆ **SISTEMAS DE DESFOGUE**

**TABLA II. 13 Especificaciones de los sistemas de desfogue.**

<b>Quemador Elevado</b>	Si
<b>Capacidad</b>	Debe poseer la capacidad de respaldar el evento más crítico.
<b>Tipo de Quemador</b>	Elevado con chispa continua.
<b>Tipo de Combustible</b>	Gas Natural



◆ CONDICIONES CLIMATOLÓGICAS PARA MATAPIONCHE, VERACRUZ.

HUMEDAD RELATIVA MEDIA (%)	
Mínima	78
Normal	79
Máxima	80

TEMPERATURA [°C]	
Máxima Extrema	39.5
Mínima Extrema	8.7
Máxima Promedio	28.7
Mínima Promedio	22.1
De Bulbo Húmedo	28.7

PRECIPITACIÓN PLUVIAL [mm]	
Horario máximo	120
Máximo en 24 hrs	164
Anual Media	2242.5

VIENTO	
Dirección de los vientos dominantes	Del Noroeste al Sureste
Dirección de los vientos reinantes	Del Noroeste al Sureste
Velocidad Regional a una altura de 10m [km/h]	185
Velocidad Máxima [km/h]	200

ATMÓSFERA (Corrosiva)	
Presión Barométrica [kg/cm <sup>2</sup> abs.]	1.03
Principales Contaminantes	H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>

ELEVACIÓN SOBRE EL NIVEL DEL MAR	16 m
ZONA SÍSMICA (UBC)	3



## NORMAS APLICABLES PARA EL DISEÑO DE LA PLANTA

Las normas, códigos y estándares aplicables durante el desarrollo de la Ingeniería de Proceso, incluyendo los principales involucrados en otras especialidades y que fueron requeridos para el diseño del proceso en la Unidad Recuperadora de Azufre son:

<b>NORMAS INTERNACIONALES APLICABLES</b>	
<b>RECIPIENTES</b>	ASME (American Society of Mechanical Engineers) Sec. VIII Div. 1
<b>MATERIALES</b>	ASTM (American Society for Testing and Materials) B.31.3 American National Standards Institute Process Piping. B.16.5 Pipe Flanges and Flanged Fittings.  B.16.34 Valves Flanged, Threaded and Welding End. NACE (National Association of Corrosion Engineers).
<b>BOMBAS Y COMPRESORES</b>	ANSI (American National Standards Institute) API-650 (American Petroleum Institute)
<b>INTERCAMBIADORES DE CALOR</b>	TEMA (Tubular Exchanger Manufacturers Association).
<b>INSTRUMENTOS</b>	ISA (Instrument Society of America). UL (Underwriters Laboratories)
<b>TUBERÍAS</b>	ANSI (American National Standards Institute) API STD 527. SEAT Tightness of Pressure relief valves.
<b>OTROS</b>	NFPA (National Fire Protection Association) AWS (American Welding Society) AISC (American Institute of Steel Construction). AWWA (American Water Work Association) MSS (Manufacturers Standardization Society of Valves and Fitting Industry) EPA (Environmental Protection Agency) OSHA (Occupational Safety & Health Administration). ISO 9000:1 Design and Development, Production, Installation and Services.



<b>NORMAS NACIONALES DE PEMEX</b>	
NRF-009-PEMEX-2012	Identificación de Productos Transportados por Tuberías o contenidos en Tanques de Almacenamiento.
NRF-164-PEMEX-2011	Manómetros
NRF-148-PEMEX-2011	Instrumentos para Medición de Temperatura.
NRF-090-PEMEX-2013	Cambiadores de Calor Envolvente-Haz de Tubos.
NRF-134-PEMEX-2012	Cambiadores de Calor enfriados por Aire.
NRF-135-PEMEX-2011	Unidad de Recuperación de Calor con envolvente de Baja Presión.
NRF-050-PEMEX-2012	Bombas Centrífugas.
NRF-001-PEMEX-2013	Tubería de Acero para Recolección y Transporte de Hidrocarburos Amargos.
NRF-034-PEMEX-2011	Aislamientos Térmicos para Altas Temperaturas en Equipos, Recipientes y Tubería Superficial.

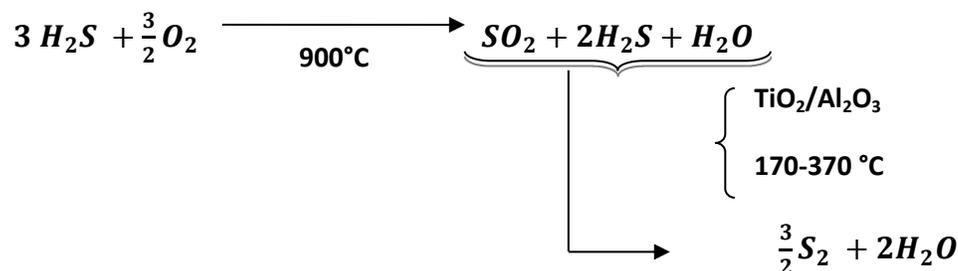
<b>NORMAS OFICIALES MEXICANAS</b>	
NOM-137-SEMARNAT-2013	Contaminación Atmosférica - Plantas Desulfuradoras de Gas y Condensados Amargos. Control de Emisiones de Compuestos de Azufre.
NOM-085-SEMARNAT-2011	Contaminación Atmosférica. Niveles máximos de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
NOM-026-STPS-1998	Colores y Señales de Seguridad e Higiene. Identificación de Riesgos por Fluidos conducidos en Tuberías.
NOM-028-STPS-2012	Sistema para la Administración del Trabajo-Seguridad en los procesos y Equipos Críticos que manejan Sustancias Químicas Peligrosas.
NOM-093-SCFI-1994	Válvulas de relevo de Presión, Seguridad, Seguridad-Alivio y Alivio.
NOM-020-STPS-2011	Recipientes sujetos a Presión, recipientes criogénicos y generadores de vapor o calderas- Funcionamiento- Condiciones de Seguridad.



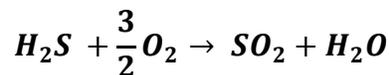
## 2.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La Unidad Recuperadora de Azufre No. 2 es alimentada con Gas Ácido proveniente de la Planta Endulzadora aledaña para hacerlo reaccionar y obtener azufre elemental líquido. La química básica del proceso Claus se fundamenta en una etapa térmica y en una etapa catalítica, donde el  $H_2S$  de alimentación se oxida parcialmente con el aire en la cámara de combustión del horno de reacción para obtener  $SO_2$  y lo que no reacciona pasa a una serie de etapas catalíticas donde a través de la condensación se obtiene azufre líquido y los vapores de azufre remanentes son enviados a una chimenea donde gran parte se oxida para emitir la concentración mínima de  $SO_2$  y de trazas no reaccionantes de  $CO_2$ ,  $CS_2$  y  $COS$  establecida en la NOM-137-SEMARNAT-2013 y que es el objetivo principal del proyecto.

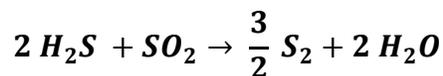
Las dos etapas del proceso Claus pueden ser representadas de manera ilustrativa a través de las siguientes reacciones:



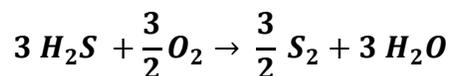
En esta Unidad Recuperadora de Azufre, se recibe gas ácido con 37% de  $H_2S$  en el cual, se maneja un arreglo de flujo directo con bypass de gas ácido, donde con base en la estequiometría de reacción, aproximadamente 1/3 del Gas ácido se oxida parcialmente con el aire describiéndose mediante las siguientes reacciones principales:



El  $SO_2$  formado de esta manera reacciona con el  $H_2S$  restante para dar azufre elemental:



**Reacción Global:**





Con base en los diagramas de Flujo de Proceso **A-100-01** y **A-100-02** anexos en el apartado **2.5** de este capítulo, se puede dividir el proceso en áreas principales, tales como:

#### ◆ SECCIÓN DE ACONDICIONAMIENTO DE GAS ÁCIDO DE CARGA

El flujo de gas ácido de **134.80 kmol/h** proveniente del tanque de reflujo de la unidad endulzadora de aminas, a una temperatura de **49°C** y a una presión de **0.44 kg/cm<sup>2</sup>** va al separador de Gas Ácido **V-6** cuya función principal es separar la mayor cantidad de líquidos con lo cual se asegura una alimentación al proceso homogénea y constante, además de quitar cualquier cantidad de agua amarga para evitar que entre a corrientes posteriores, llevándola a un drenaje químico para su posterior tratamiento y para seguridad del personal. Este separador se encuentra instalado con el fin de proteger el Quemador y el Horno Claus además de proteger los lechos del catalizador aguas arriba.

En la línea de alimentación se localiza un indicador de flujo y una válvula de corte, con el fin de parar súbitamente la alimentación en caso de que haya un exceso de flujo fuera de los límites máximos permisibles del diseño del proceso. El gas ácido de ésta etapa se envía a la sección de reacción térmica.

#### ◆ SECCIÓN DE REACCIÓN TÉRMICA

La sección térmica comprende los controles del gas ácido y del aire de combustión, el quemador del horno de reacción y la caldera de recuperación de calor, con el fin de obtener azufre elemental. Para que la sección térmica funcione óptimamente se debe mantener el aire y el gas ácido a una relación estequiométrica de 2:1, es decir, 2 moléculas de H<sub>2</sub>S por cada 1 de SO<sub>2</sub>. Adicionalmente se debe mantener la temperatura dentro del horno de reacción, la estabilidad de la flama en el quemador y el tiempo de residencia requerido en el horno de reacción.

El gas ácido proveniente del separador **V-6**, fluye hacia el quemador de la cámara de combustión **H-3A**, en donde se mantiene un control de Rango Dividido de tal forma que si la presión aumenta un 50% del valor normal de operación, se mandará abrir la válvula de envío al quemador **PCV-03**, manteniendo cerrada la válvula de control de la alimentación principal de gas ácido de la Unidad Recuperadora de Azufre **PCV-02**. Si la presión en el tanque **V-6** disminuye por abajo del 50% del valor normal de operación, se mandará abrir la válvula de admisión de gas **PCV-02**, manteniendo cerrada la válvula de envío al quemador **PCV-03**.



El aire de combustión es proporcionado por los sopladores **C-1 A/B** el cual succiona aire ambiente y alimenta a una temperatura de **107°C** y a una presión de **0.56 kg/cm<sup>2</sup>** a la cámara de combustión, usando un controlador de combustión para regular la entrada de aire adecuada y la mezcla de gas ácido para el quemador del horno de reacción.

#### ◆ SECCIÓN DE RECUPERACIÓN DE CALOR

El azufre se forma adiabáticamente en el horno de reacción y los productos de la reacción exotérmica se enfrían en la unidad recuperadora de calor **H-3B**, que tiene dos secciones de enfriamiento con agua tratada para generar vapor saturado de baja presión de **3.5 kg/cm<sup>2</sup>**, el calor de los gases de proceso se remueve en la primera sección de enfriamiento y se utiliza para recalentar los productos del reactor térmico en la primera y segunda etapas catalíticas a **250°C y 205°C** respectivamente.

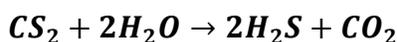
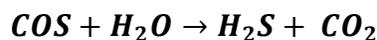
La eficiencia de conversión de H<sub>2</sub>S a azufre elemental líquido en esta sección es cercana a 47% considerando la composición del gas ácido de 39% de H<sub>2</sub>S en base seca.

#### ◆ SECCIÓN DE REACCIÓN CATALÍTICA.

El azufre elemental de la zona adiabática proveniente de la segunda sección de la unidad recuperadora de calor **H-3B** que va a reaccionar en el **R-1**, se recalienta a través del bypass de gas caliente de la primera sección de recuperación de calor para llegar a una temperatura óptima y poder llevar a cabo la reacción en el catalizador.

El Reactor **R-1** contiene una capa superior de catalizador de alúmina activada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una capa inferior de catalizador de dióxido de titanio TiO<sub>2</sub>. Esta capa de TiO<sub>2</sub> es esencial debido a que como la corriente de gas ácido tiene mayor cantidad de CO<sub>2</sub>, puede haber reacciones secundarias y componentes como COS y CS<sub>2</sub>, que pueden incrustarse en forma de hollín en el catalizador de reactores posteriores lo que ocasionaría incrustaciones o pérdidas durante el proceso.

Por ello el TiO<sub>2</sub> asegura un nivel muy alto de hidrolisis de COS y CS<sub>2</sub> (95.95 % y 95% respectivamente) que se representan a través de las siguientes reacciones:





Estas reacciones de Hidrólisis requieren una temperatura de operación relativamente alta para favorecer un equilibrio hacia los productos, asegurando la máxima conversión por lo que en este reactor la temperatura es más alta con respecto a los reactores siguientes.

El gas caliente del **Reactor 1** sale del reactor a 325°C y fluye por gravedad al primer condensador de azufre **E-5A** donde el gas se enfría con agua tratada hasta llegar a 160°C, temperatura suficiente para condensar el azufre y llevarlo por gravedad hacia la Fosa de Recuperación **V-8**, recuperando el calor a través de un cabezal de vapor de baja presión.

Las eficiencias acumulativas de conversión y recuperación para esta primera etapa son 81.97% y 75.29% respectivamente.

El gas ácido que no se puede recuperar del primer condensador de azufre **E-5A**, fluye hacia el segundo bypass de gas caliente para recalentar el gas proveniente de la sección de recuperación de calor hasta una temperatura de **205°C** antes de entrar al Segundo Reactor Catalítico **R-2**.

El azufre que reacciona sale del reactor a **229°C** y fluye hacia el condensador de azufre **E-5B**, donde se enfría a 160°C para condensar más azufre, que fluye por gravedad a la fosa de recuperación **V-8**. Las eficiencias acumulativas de la conversión y a recuperación para esta primera etapa de conversión son 95.14% y 91.09% respectivamente.

El gas de proceso del **E-5B** fluye hacia el recalentador **H-4** donde con gas combustible y aire precalentado se recalienta el gas a **200°C** antes de entrar al Tercer Reactor Catalítico **R-3**. El gas de proceso sale de este reactor a **203°C** y fluye por gravedad al condensador de azufre **E-7** donde se enfría con agua tratada a **135°C** para condensar el total de azufre restante que se lleva hacia la Fosa de Recuperación **V-8**. Las eficiencias acumulativas de la conversión y de recuperación para esta última etapa de conversión son 96.50% y 94.23% respectivamente.

El vapor de baja presión se genera del calor intercambiado para enviarse hasta el condensador de vapor o Aeroenfriador **E-8**, donde es condensado y después retornado al condensador **E-7** para condensar el vapor a través de un sistema de circuito cerrado.

El flujo de vapor de agua para el Aeroenfriador incluye un lazo de control que ajusta el flujo de vapor de baja presión hasta alcanzar el punto de ajuste de la temperatura de gas de cola.



#### ◆ SECCIÓN DE CONDENSACIÓN DE AZUFRE

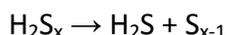
El azufre líquido es enviado por gravedad a través de tuberías a la fosa de azufre **V-8**, en donde se almacena y en la primera sección se tiene unos agitadores para poder separar el vapor de H<sub>2</sub>S remanente del azufre líquido puro que después se envía al eductor **EV-01** y, a través de serpentines de calentamiento con vapor de baja presión, mantener el azufre líquido a una temperatura aproximada de **134°C**.

En la segunda sección de la fosa, el azufre líquido puro se despacha mediante un sistema de bombeo para venta a granel en **auto tanques**.

#### ◆ SISTEMA DE ALMACENAMIENTO Y DESGASIFICACIÓN DE AZUFRE LÍQUIDO.

El azufre producido durante el proceso Claus contiene altos niveles de H<sub>2</sub>S que se pueden separar fácilmente del azufre. Típicamente existe una concentración de 400 ppm<sub>v</sub>, que se encuentra tanto como gas H<sub>2</sub>S disuelto y como polisulfuros H<sub>2</sub>S<sub>x</sub> consolidados en el azufre líquido.

El H<sub>2</sub>S que se encuentra en forma de polisulfuros disueltos puede ser liberado en forma de azufre líquido con el transcurso del tiempo en la fosa de recuperación. Sin embargo, para que esa transformación sea más rápida, el H<sub>2</sub>S consolidado en los polisulfuros debe descomponerse de nuevo en H<sub>2</sub>S y azufre elemental, a través de una reacción de desgasificación de azufre por medio del enfriamiento y la agitación, la cual se muestra a continuación:



El H<sub>2</sub>S liberado se produce a menudo durante el almacenamiento, la carga y el transporte del azufre. A medida que se libera el H<sub>2</sub>S, se puede formar una mezcla explosiva con el aire. El límite inferior de explosividad de H<sub>2</sub>S en el aire varía desde el 3.7% en volumen de H<sub>2</sub>S a 130 ° C hasta el 4.3% en volumen de H<sub>2</sub>S en condiciones ambientales. En condiciones óptimas, el contenido de H<sub>2</sub>S residual se reduce a menos de **10 ppm** en peso. La tasa de aire de proceso se establece para asegurar suficiente exceso de aire para desgasificar adecuadamente el azufre.



---

#### ◆ SECCIÓN DE OXIDACIÓN TÉRMICA Y GAS DE COLA

El gas proveniente del condensador **E-7** es enviado hacia el separador de gas ácido **V-7** donde se separan algunos condensados de azufre y se recuperan para llevarlos a la fosa y aumentando así la cantidad de azufre recuperado. Después, esta corriente es llevada hacia el quemador de oxidación térmica, diseñado para oxidar el  $H_2S$  residual y otros compuestos de azufre en el gas de cola.

En este incinerador el gas combustible se quema con aire para elevar la temperatura de la corriente de gas residual a una temperatura aproximada de  $610^{\circ}C$ , suficiente para calentar el gas de cola (que se convierte principalmente a  $SO_2$ ) y suficiente para oxidar el  $H_2S$  residual y otros sulfuros a  $SO_2$ , minimizando así la formación de  $SO_3$ .

El caudal de aire se controla mediante la medición de la concentración de oxígeno en el gas de combustión, típicamente se maneja un rango del 2% mol de oxígeno, dependiendo de la carga de la planta, y el ajuste es a través de la válvula de control de flujo de aire con el fin de asegurar la combustión completa de los compuestos de azufre, vapor de azufre y cualquier posible arrastre de azufre naciente no removido en el condensador. Los Gases de combustión salen de la sección de oxidación y se liberan a la atmósfera a través de una chimenea de 15 m, asegurando así que la calidad emitida cumple con la NOM-137-SEMARNAT-2013.



## 2.4 BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

DOCUMENTO:	BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA		
CLIENTE:	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO		
DOC. NO:	BAL-A-001	PROYECTO:	TESIS IQ
ELABORÓ:	MGG	REVISÓ:	AAP
APROBÓ:	INB	REVISIÓN:	0
FECHA:	DICIEMBRE/2014		

"ANÁLISIS, PROPUESTA DE MEJORA TECNOLÓGICA Y BENEFICIO ECONÓMICO-SOCIAL PARA LA INGENIERIA BASICA DE UNA PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE EXISTENTE"

CONDICIONES DE DISEÑO DE LA UNIDAD RECUPERADORA DE AZUFRE MATAPIONCHE, VERACRUZ (39% mol H<sub>2</sub>S Base Seca y 37.2 Ton/d)

CORRIENTE	DESCRIPCIÓN	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12	
		UNIDADES	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR																		
H <sub>2</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	0.79	0.0136	2.79	0.0130	3.35	0.0140	3.35	0.01414	3.35	0.0144	3.58	0.0144	3.58	0.0145	---	---
Ar		---	---	---	---	1.2	0.0093	---	---	0.26	0.0045	0.93	0.0043	1.12	0.0047	1.12	0.00473	1.12	0.0048	1.2	0.0048	1.2	0.0049	---	---
O <sub>2</sub>		---	---	---	---	26.8	0.2077	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
N <sub>2</sub>		0.32	0.0024	0.32	0.0024	99.92	0.7743	---	---	22.12	0.3795	78.15	0.3647	93.91	0.3912	93.91	0.39636	93.91	0.4035	100.27	0.4043	100.27	0.4064	---	---
METANO (C <sub>1</sub> )		0.14	0.0010	0.14	0.0010	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CO		---	---	---	---	---	---	---	---	0.26	0.0045	0.93	0.0043	1.12	0.0047	1.12	0.00473	1.12	0.0048	1.2	0.0048	1.2	0.0049	---	---
CO <sub>2</sub>		75.08	0.5570	75.08	0.5570	0.04	0.0003	---	---	16.19	0.2778	57.2	0.2669	68.73	0.2863	71.62	0.30228	71.62	0.3078	76.27	0.3076	76.31	0.3093	---	---
ETANO (C <sub>2</sub> )		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
H <sub>2</sub> S		48.35	0.3587	48.35	0.3587	---	---	---	---	2.51	0.0431	8.88	0.0414	10.67	0.0445	4.63	0.01954	4.63	0.0199	5.35	0.0216	1.17	0.0047	---	---
COS		---	---	---	---	---	---	---	---	0.13	0.0022	0.47	0.0022	0.57	0.0024	0.02	0.00008	0.02	0.0001	0.06	0.0002	0.04	0.0002	---	---
SO <sub>2</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	1.84	0.0316	6.51	0.0304	7.83	0.0326	2.19	0.00924	2.19	0.0094	2.72	0.0110	0.6	0.0024	---	---
CS <sub>2</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	0.58	0.0100	2.05	0.0096	2.47	0.0103	0.12	0.00051	0.12	0.0005	0.29	0.0012	0.27	0.0011	---	---
H <sub>2</sub> O		10.91	0.0809	10.91	0.0809	1.08	0.0084	---	---	11.15	0.1913	39.42	0.1840	47.37	0.1974	53.4	0.22538	53.4	0.2295	56.61	0.2283	60.79	0.2464	---	---
PROPANO (+C <sub>3</sub> )		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
S Vapor como S <sub>x</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	2.45	0.0420	0.06	0.0003	2.89	0.0120	5.45	0.02300	0.08	0.0003	0.44	0.0018	1.3	0.0053	---	---
S Líquido como S <sub>1</sub>		---	---	---	---	---	---	0.36	1	---	---	16.89	0.0788	---	---	---	---	1.16	0.0050	---	---	---	---	36.0400	1.0000
Flujo Total	(kmol/hr)	134.80	1.00	134.80	1.00	129.04	1.00	0.36	1.00	58.28	1.00	214.28	1.00	240.03	1.00	236.93	1.00	232.72	1.00	247.99	1.0000	246.73	1.0000	36.04	1.0000
Flujo Másico	(kg/h)	5160.14		5160.14		3726.68		11.54		1968.70		6946.96		8362.65		8361.26		7193.38		7759.61		7759.66		1155.44	
Flujo Volumetrico	( S m <sup>3</sup> /h)	3195		3195.00		3058.00		0.01		1381		5078		5689		5615		5515		5877		5848		0.64	
Flujo Volumetrico	(MMPCSD)	2.71		2.71		2.59		---		1.17		4.3		4.82		4.76		4.67		4.98		4.96		---	
S <sub>x</sub> Número Medio de Especie		---		---		---		7.50		2.05		7.52		7.36		7.01		7.52		7.4		7.37		7.52	
Temperatura	(°C)	49.00		49.00		107.00		159.00		680		159		250		325		160		205		229		160	
Presión	(kPa / kg/cm <sup>2</sup> )	144,8 / 0,44		144,8 / 0,44		156,3 / 0,56		132,3 / 0,32		137,3 / 0,37		132,3 / 0,32		131,3 / 0,31		127,3 / 0,27		122,3 / 0,21		121,3 / 0,20		117,3 / 0,16		122,3/0,21	
Densidad Másica	(kg/m <sup>3</sup> )	2.07		2.07		1.43		1.80		0.59		1.19		1.05		0.9		1.05		0.95		0.88		1795	
Entalpía Másica	(kJ/kg)	-6404.90		-6404.90		8.00		---		-4003		-4762		-4627		-4627		-5683		-5561		-5561		---	
Peso Molecular		38.28		38.28		28.88		32.06		33.78		32.42		34.84		35.29		30.91		31.29		31.45		32.06	
Factor de Compresibilidad Z		1.00		1.00		1.00		---		1		1		1		1		1		1		1		1	
Viscosidad	(Cpoises)	0.02		0.02		0.02		40.00		0.038		0.02		0.024		0.03		0.024		0.026		0.027		40	



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

"ANÁLISIS, PROPUESTA DE MEJORA TECNOLÓGICA Y BENEFICIO ECONÓMICO-SOCIAL PARA LA INGENIERIA BASICA DE UNA PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE EXISTENTE"

DOCUMENTO:	BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA		
CLIENTE:	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO		
DOC. NO:	BAL-A-001	PROYECTO:	TESIS IQ
ELABORÓ:	MGG	REVISÓ:	AAP
APROBÓ:	INB	REVISIÓN:	0
FECHA:	DICIEMBRE/2014		

CONDICIONES DE DISEÑO DE LA UNIDAD RECUPERADORA DE AZUFRE MATAPIONCHE, VERACRUZ (39% mol H<sub>2</sub>S Base Seca y 37.2 Ton/d)

CORRIENTE		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24												
DESCRIPCIÓN		AZUFRE A FOSA		GAS COMBUSTIBLE		GAS ÁCIDO SALIDA DE E-5B		AZUFRE A FOSA		AZUFRE PRODUCTO		AIRE		GAS COMBUSTIBLE		GAS ÁCIDO AL R-3		GAS ÁCIDO DE SALIDA R-3		AZUFRE A FOSA		GAS DE COLA AL V-7		GAS DE COLA DE V-7	
	UNIDADES	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL
H <sub>2</sub>		---	---	---	---	3.58	0.014508024	---	---	---	---	---	---	---	---	3.58	0.01428	3.58	0.0143	---	---	3.58	0.0143	3.58	0.0143
Ar		---	---	---	---	1.2	0.0049	---	---	---	---	0.04	0.0088	---	---	1.24	0.00495	1.24	0.0049	---	---	1.24	0.0049	1.24	0.0050
O <sub>2</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.9400	0.2070	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
N <sub>2</sub>		---	---	0.01	0.0217	100.27	0.4063	---	---	---	---	3.52	0.7753	0.01	0.0217	103.79	0.41392	103.79	0.4142	---	---	103.79	0.4142	103.79	0.4147
METANO (C <sub>1</sub> )		---	---	0.42	0.9130	---	---	---	---	---	---	---	---	0.4200	0.9130	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.0000
CO		---	---	---	---	1.2	0.0049	---	---	---	---	---	---	---	---	1.24	0.00495	1.24	0.0049	---	---	1.24	0.0049	1.24	0.0050
CO <sub>2</sub>		---	---	0	0.0000	76.31	0.3092	---	---	---	---	0	0.0000	0	0.0000	76.77	0.30616	76.79	0.3064	---	---	76.79	0.3064	76.79	0.3068
ETANO (C <sub>2</sub> )		---	---	0.03	0.065217391	---	---	---	---	---	---	---	---	0.0300	0.0652	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
H <sub>2</sub> S		---	---	---	---	1.17	0.0047	---	---	---	---	---	---	---	---	1.17	0.00467	0.67	0.0027	---	---	0.67	0.0027	0.67	0.0027
COS		---	---	---	---	0.04	0.000162101	---	---	---	---	---	---	---	---	0.04	0.00016	0.03	0.0001	---	---	0.03	0.0001	0.03	0.0001
SO <sub>2</sub>		---	---	---	---	0.6	0.0024	---	---	---	---	---	---	---	---	0.6	0.00239	0.33	0.0013	---	---	0.33	0.0013	0.33	0.0013
CS <sub>2</sub>		---	---	---	---	0.27	0.0011	---	---	---	---	---	---	---	---	0.27	0.00108	0.26	0.0010	---	---	0.26	0.0010	0.26	0.0010
H <sub>2</sub> O		---	---	---	---	60.79	0.2464	---	---	---	---	0.04	0.0088	---	---	61.78	0.24638	62.28	0.2485	---	---	62.28	0.2485	62.28	0.2489
PROPANO (+C <sub>3</sub> )		---	---	0	0	---	---	---	---	---	---	---	---	0.0000	0.0000	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
S Vapor como S <sub>x</sub>		---	---	---	---	0.1	0.000405252	---	---	---	---	---	---	---	---	0.27	0.00108	0.37	0.0015	---	---	0.03	0.0001	0.03	0.0001
S Líquido como S <sub>1</sub>		7.64	1	---	---	1.23	0.0049846	0.14	1	46.58	1	---	---	---	---	---	---	---	---	2.4000	1.0000	0.1600	0.0006	0.0200	0.0001
Flujo Total	(kmol/hr)	7.64	1.00	0.46	1.00	246.76	1.00	0.14	1.00	46.58	1.00	4.54	1.00	0.46	1.00	250.75	1.00	250.58	1.00	2.40	1.0000	250.40	0.9993	250.26	1.0000
Flujo Másico	(kg/h)	244.94		8.01		7516.31		4.49		1493.35		131.12		8.01		7655.40		7655.22		76.94		7577.10		7572.87	
Flujo Volumetrico	(S m <sup>3</sup> /h)	0.14		10.90		5848.00		0.00		0.83		108		30		5943		5939		0.043		5934		5931	
Flujo Volumetrico	(MMPCSD)	---		0.01		4.96		---		---		0.09		0.01		5.04		5.03		---		5.03		5.03	
S <sub>x</sub> Número Medio de Especie		7.52		---		7.52		7.56		7.6		---		---		7.37		7.38		7.56		7.56		7.56	
Temperatura	(°C)	160.00		30.00		160.00		135.00		140		107		30		200		203		135		135		135	
Presión	(kPa / kg/cm <sup>2</sup> )	112.3 / 0.11		373.3 / 2.8		112.3 / 0.11		101.3 / 0.00		377 / 2.81		156.3 / 0.56		376.3 / 2.8		111.3 / 0.10		107.3 / 0.06		102.3 / 0.01		102.3 / 0.01		101.3 / 0.00	
Densidad Másica	(kg/m <sup>3</sup> )	1795.00		2.60		0.95		1795.00		1795		1.43		2.6		0.86		0.83		1795		0.91		0.9	
Entalpia Másica	(kJ/kg)	---		-4992.00		-5840.00		---		---		---		---		-5740		-5740		---		-5884		-5887	
Peso Molecular		32.06		17.42		30.46		32.06		32.06		28.88		17.42		30.53		30.55		32.06		30.26		30.26	
Factor de Compresibilidad Z		---		1.00		1.00		---		---		1		1		1		1		---		1		1	
Viscosidad	(Cpoises)	40.00		0.01		0.03		10.00		10		0.022		0.01		0.026		0.026		8		0.023		0.023	



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

"ANÁLISIS, PROPUESTA DE MEJORA TECNOLÓGICA Y BENEFICIO ECONÓMICO-SOCIAL PARA LA INGENIERIA BASICA DE UNA PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE EXISTENTE"

DOCUMENTO:	BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA		
CLIENTE:	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO		
DOC. NO:	BAL-A-001	PROYECTO:	TESIS IQ
ELABORÓ:	MGG	REVISÓ:	AAP
APROBÓ:	INB	REVISIÓN:	0
FECHA:	DICIEMBRE/2014		

CONDICIONES DE DISEÑO DE LA UNIDAD RECUPERADORA DE AZUFRE MATAPIONCHE, VERACRUZ (39% mol H<sub>2</sub>S Base Seca y 37.2 Ton/d)

CORRIENTE	DESCRIPCIÓN	25		26		27		28		29	
		GAS COMBUSTIBLE		AIRE		VAPORES DE EDUCTOR		VAPORES DE AZUFRE		EMISIÓN ATMOSFÉRICA	
	UNIDADES	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL	FLUJO MOLAR	FRAC. MOL
H <sub>2</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	1.7900	0.0046
Ar		---	---	1.2400	0.0093	0.02	0.0043	0.02	0.0085	2.4800	0.0064
O <sub>2</sub>		---	---	27.7800	0.2077	0.49	0.1043	0.49	0.2085	7.8100	0.0200
N <sub>2</sub>		0.0800	0.0100	103.5500	0.7743	1.8	0.3830	1.8	0.7660	207.4200	0.5313
METANO (C <sub>1</sub> )		7.2900	0.9124	---	---	---	---	---	---	---	---
CO		---	---	---	---	---	---	---	---	0.6200	0.0016
CO <sub>2</sub>		0.0400	0.0050	0.0400	0.0003	---	---	---	---	86.2900	0.2210
ETANO (C <sub>2</sub> )		0.5300	0.0663	---	---	---	---	---	---	---	---
H <sub>2</sub> S		---	---	---	---	0.02	0.0043	0.02	0.0085	---	---
COS		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
SO <sub>2</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	1.7700	0.0045
CS <sub>2</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
H <sub>2</sub> O		---	---	1.1200	0.0084	2.37	0.5043	0.02	0.0085	82.2500	0.2107
PROPANO (+C <sub>3</sub> )		0.0500	0.0063	---	---	---	---	---	---	---	---
S Vapor como S <sub>x</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
S Líquido como S <sub>1</sub>		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Flujo Total	(kmol/hr)	7.99	1.0000	133.7300	1.0000	4.70	1.0000	2.35	1.0000	390.4300	1.0000
Flujo Másico	(kg/h)	139.1858		3862.1224		111.202		68.902		11572.3452	
Flujo Volumétrico	(S m <sup>3</sup> /h)	189		3169		111		56		9253	
Flujo Volumétrico	(MMPICSD)	0.16		2.69		0.09		0.05		7.84	
S <sub>x</sub> Número Medio de Especie		---		---		7.56		7.56		---	
Temperatura	(°C)	30		35		143		135		609	
Presión	(kPa / kg/cm <sup>2</sup> )	376.3 / 2.8		101.3 / 0.00		101.3 / 0.00		100 / -0.01		100 / -0.01	
Densidad Másica	(kg/m <sup>3</sup> )	2.6		1.14		0.71		0.86		0.4	
Entalpía Másica	(kJ/kg)	-4383		-65		---		---		-4012	
Peso Molecular		17.42		28.88		23.66		29.32		29.64	
Factor de Compresibilidad Z		1		1		1		1		1	
Viscosidad	(Cpoises)	0.01		0.038		0.019		0.023		0.038	



---

## 2.5 DIAGRAMAS DE FLUJO DE PROCESO

**V-6** SEPARADOR DE GAS ACIDO  
903 mm D.I. X 1650 mm L. s-s  
Tos= 1.05 Kg/cm<sup>2</sup> M  
Tos= 65.5°C

**C-1A-B** SOPLADOR DE AIRE DE COMBUSTION  
2772 m<sup>3</sup>/h STD  
PDS= 0.5274 Kg/cm<sup>2</sup> M

**H-3A** CAMARA DE COMBUSTION  
CALOR DE REACCION = 1.81 mm. Kcal/h  
1372 mm D.I. X 4267 mm L. s-s  
PDS= 3.32 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TOS= 343°C  
TOS REFRIGERADOS = 1780°C  
TMS. CW = 1000°C  
TMS. CW = (GAS COMBUSTIBLE SOLO CON VAPOR) = 1540°C

**H-3B** UNIDAD RECUPERADORA DE CALOR  
CARGA TERMICA = 1.85 mm. Kcal/h  
1828 mm D.I. X 7315.2 mm L. s-s  
LADO CORAZA  
PDS= 5.27 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TOS= 232°C

**R-1** REACTOR CATALITICO  
2426 mm D.I. X 4572 mm L. s-s  
PDS= 1.05 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TOS= 343°C

**R-2** REACTOR CATALITICO  
2426 mm D.I. X 4572 mm L. s-s  
CARGA TERMICA = 0.84 mm. Kcal/h  
PDS= 1.05 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TOS= 343°C

**E-5A-B** CONDENSADOR DE AZUFRE  
LADO CORAZA  
PDS= 5.27 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TOS= 177°C

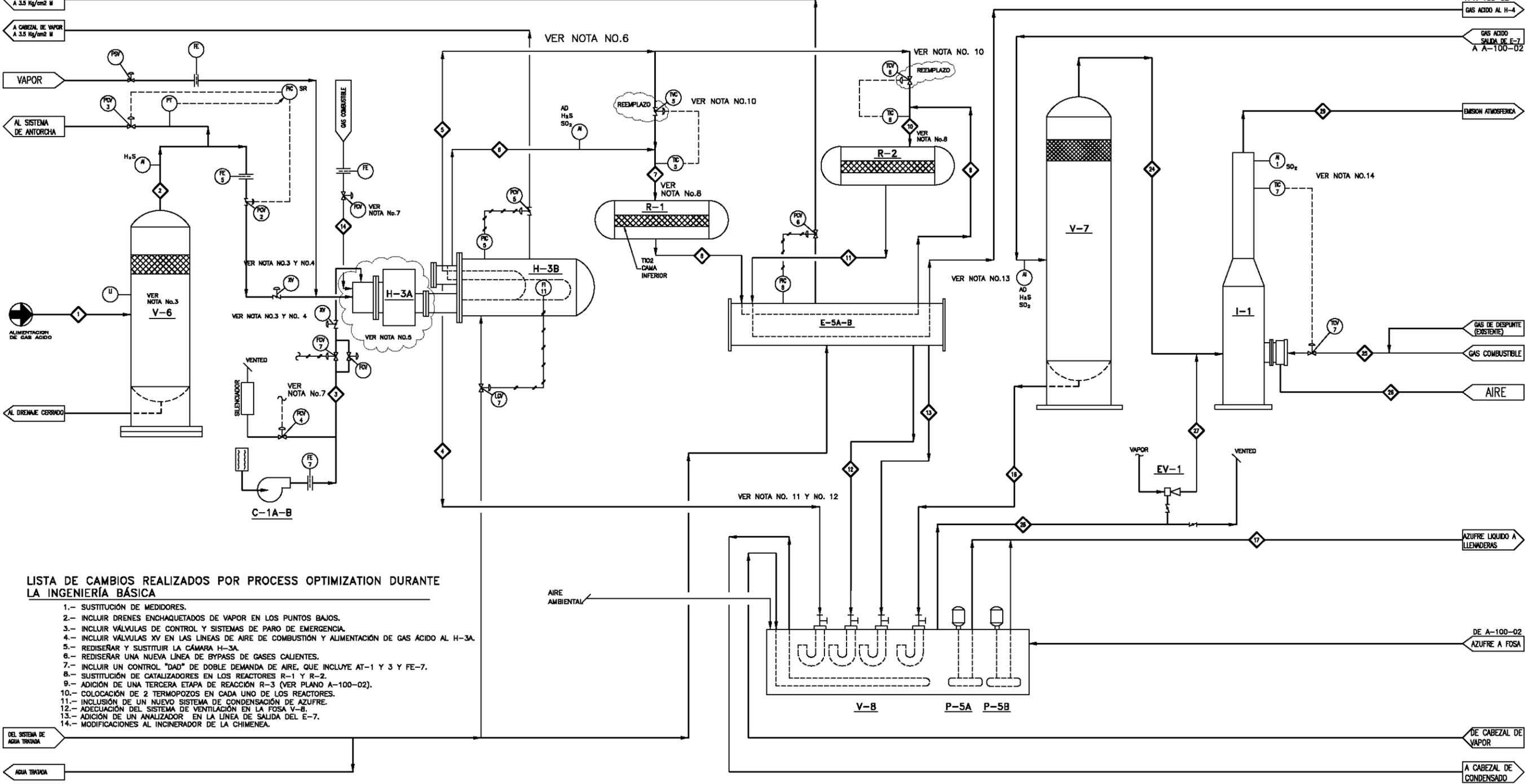
**V-8** FOSA DE AZUFRE  
10560 mm LONG. X 5100 mm ANCHO X 2200 mm PROF.  
PDS= ATMOSFERICO  
TOS= 193°C  
CAP = 122.8 m<sup>3</sup>

**P-5A-B** BOMBA DE AZUFRE  
22.7 m<sup>3</sup>/hr  
ΔP = 2.81 Kg/cm<sup>2</sup>  
5.58 KW

**V-7** SEPARADOR DE GAS ACIDO  
1203 mm D.E. X 3048 mm L. s-s  
PDS= 1.054 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TOS= 204.44°C

**EV-1** EDUCTOR DE SISTEMA DE BARRIDO

**I-1** INCINERADOR DE GAS DE COLA  
1564 mm DE DIAMETRO  
1828 mm DE BASE  
3048 mm ALTURA



**LISTA DE CAMBIOS REALIZADOS POR PROCESS OPTIMIZATION DURANTE LA INGENIERIA BASICA**

- 1.- SUSTITUCION DE MEDIDORES.
- 2.- INCLUIR DRENES ENCHAQUETADOS DE VAPOR EN LOS PUNTOS BAJOS.
- 3.- INCLUIR VALVULAS DE CONTROL Y SISTEMAS DE PARO DE EMERGENCIA.
- 4.- INCLUIR VALVULAS XV EN LAS LINEAS DE AIRE DE COMBUSTION Y ALIMENTACION DE GAS ACIDO AL H-3A.
- 5.- REDISEÑAR Y SUSTITUIR LA CAMARA H-3A.
- 6.- REDISEÑAR UNA NUEVA LINEA DE BYPASS DE GASES CALIENTES.
- 7.- INCLUIR UN CONTROL "DAD" DE DOBLE DEMANDA DE AIRE, QUE INCLUYE AT-1 Y 3 Y FE-7.
- 8.- SUSTITUCION DE CATALIZADORES EN LOS REACTORES R-1 Y R-2.
- 9.- ADICION DE UNA TERCERA ETAPA DE REACCION R-3 (VER PLANO A-100-02).
- 10.- COLOCACION DE 2 TERMOPOZOS EN CADA UNO DE LOS REACTORES.
- 11.- INCLUSION DE UN NUEVO SISTEMA DE CONDENSACION DE AZUFRE.
- 12.- ADECUACION DEL SISTEMA DE VENTILACION EN LA FOSA V-8.
- 13.- ADICION DE UN ANALIZADOR EN LA LINEA DE SALIDA DEL E-7.
- 14.- MODIFICACIONES AL INCINERADOR DE LA CHIMENEA.

FECHA	REVISOR	REVISADO POR	REVISIONES	FECHA	REVISOR	REVISADO POR	REVISIONES



ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΘΩΠΟΝΟΜΩΣ ΕΡΕΥΝΑ  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ

ΠΡΟΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

ΠΡΟΤΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ





---

## 2.6 LISTA DE EQUIPO DE PROCESO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO															DOCUMENTO:		LISTA DE EQUIPO DE PROCESO						
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN															CLIENTE:		UNAM						
LISTA DE EQUIPO UNIDAD RECUPERADORA DE AZUFRE MATAPIONCHE, VERACRUZ.															DOC. NO.:		LEP-01		PROYECTO:		SRU-02 MM1		
															ELABORO:				REVISO:				
															APROBO:				REVISIÓN:		0		
															FECHA:				DICIEMBRE/2014				
CANTIDAD	CLAVE DEL EQUIPO	NOMBRE	ESTADO	ORIENTACIÓN	DTI REFERENCIA	AREA	DISEÑO		OPERACIÓN		FLUJO	FLUIDO	FABRICANTE	DIAMETRO INTERIOR	ESPECIFICACIÓN DEL MATERIAL	ESPESOR	LONGITUD	CAPACIDAD	ALTURA	OBSERVACIONES			
							PRESIÓN [kg/cm <sup>2</sup> ]	TEMPERATURA [°C]	PRESIÓN [kg/cm <sup>2</sup> ]	TEMPERATURA [°C]													
<b>HORNOS</b>																							
1	H-3A	Cámara de Combustión Calor de Reacción: 1.51 MMkcal/hr	Reemplazo	Horizontal	SRU-A-400-04	Sistema de Reacción Térmica	3.52	343	0.44	Máxima de 1750 Refractorios	9873 Kg/h	Gas Ácido Gas Combustible Aire de Proceso	HEC TECHNOLOGIES	1372 mm	SA-285-C	---	4267 mm CB-CB Longitud de Tubos: 4.267 m CB-CB	---	---	Tubos Internos Tipo: RFWN			
1	H-3B	Unidad Recuperadora de Calor Carga Térmica: 1.85 MM Kcal/hr	Existente	Horizontal	SRU-A-400-01	Sistema de Recuperación de Calor	5.27	252	3.5	147	5.5 MMPCD	Azufre Agua Tratada	J.F.THERMAL PRODUCTS INC.	Diametro de Tubos: 31.75 mm Diametro Interno: 1828 mm	SA-106-B	Espesor de tubos: 5.48 mm x 8.43 mm	Longitud de tubos: 7.31 m	---	---	Tubos Internos Tipo: Humo Se incluyen ocos de 6" y 90" 2 para gases calientes y uno para gases frios. Materiales: SA-381 y SA-310			
1	H-4	Recalentador Calor de Reacción: 0.084 MM Kcal/hr	Nuevo	Horizontal	SRU-A-400-03	Sistema de Reacción Catalítica	3.52	343	0.11	245 1700 Grabadora 1750 Refractorios	---	Gas Ácido Aire de Proceso Vapor Gas Combustible	HEC TECHNOLOGIES	813 mm Diametro de los tubos: 610 mm	SA-516-70	---	4298 mm S-CB Longitud de los tubos: 4.877 m S-CB	---	---	---			
1	I-1	Incinerador de Gas de Cola	Existente	Vertical	SRU-A-400-02B	Sistema de Oxidación Térmica y Gas de Cola	---	---	1.033	621	74 kg/h	SO <sub>2</sub> COS CO <sub>2</sub>	J.F. THERMAL PRODUCTS INC.	1520 mm	SA-285-C	---	1524 mm de Chimenea 1820 mm de Base	---	30 m	Tipo: Chimenea Tubo Externo			
<b>INTERCAMBIADORES</b>																							
2	E-5 A / B	Condensador de Azufre Carga Térmica: 0.64 MM Kcal/hr	Existente	Horizontal	SRU-A-400-01	Sistema de Condensación de Azufre	Equipo: 5.3 Tubos: 5.3	Equipo: 177 Tubos: 371	Equipo: 2.16 Tubos: 0.34-0.32	Equipo: 135 Tubos: 332-212	Cuerpo Entrada Agua: TBD kg/h Salida Vapor: TBD kg/hr Tubos Entrada Vapor ácido: 8361 kg/hr Salida Vapor ácido: 7193 kg/hr Azufre Líquido: 1155 kg/hr	---	MILLER EXCHANGERS INC.	Diametro Interior del Cuerpo: 1162.56 mm Diametro Interior del cabezal: 1162.06 mm Diametro Interior de la Tapa: 1285.87 mm	SA-516-70	Espesor actual del Cuerpo: 9.27 mm Espesor del Cabezal: 9.52 mm Espesor de la Tapa: 57.15 mm	---	---	---	---			
1	E-7	Condensador de Azufre Carga Térmica: 0.36 MM Kcal/hr	Nuevo	Horizontal	SRU-A-400-03	Sistema de Condensación de Azufre	Equipo y Tubos: 5.27	Equipo y Tubos: 343	Equipo: 3.5 Tubos: 0.06	Equipo: 148 Tubos: 203	Cuerpo Entrada Agua: TBD kg/h Salida Vapor: TBD kg/hr Tubos Entrada Vapor ácido: 7655 kg/hr Salida Vapor ácido: 7577 kg/hr Azufre Líquido: 77 kg/hr	---	TBD	TBD	SA-516-70	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD			
1	E-8	Condensador de Vapor Carga Térmica: 0.36 MM Kcal/hr	Nuevo	Horizontal Tiro Forzado	SRU-A-400-03	Sistema de Condensación de Azufre	Equipo y Tubos: 5.27	Equipo y Tubos: 343	Tubos: 1.38	Tubos: 125.6	Cuerpo: 1 paso Aire Tubos: Vapor de Baja TBD kg/h	---	TBD	TBD	SA-516-70	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD			
<b>RECIPIENTES</b>																							
1	V-6	Separador de Gas Ácido	Existente	Vertical	SRU-A-400-01	Sistema de Acondicionamiento de Gas de Carga	1.05	65.5	0.35	31.5	Gas Ácido	BLACK SIVALLS & BRYSON INC.	Diametro Interior del Cuerpo: 0.903 m	SA-515-70	Espesor del Cuerpo: 5.51 mm	1.65 m	1.26 m <sup>3</sup>	2.88 m	Tapas Elípticas de 6.22 mm de espesor. Incluye 2 mallas eliminadoras de arrastre de niebla SS-316.				
1	V-7	Separador de Gas de Cola	Existente	Vertical	SRU-A-400-02B	Sistema de Oxidación Térmica y Gas de Cola	1.05	204	0.12	145	Gas Ácido SO <sub>2</sub>	ENFAB INC.	Diametro Interior del Cuerpo: 1.20 m	SA-516-70	Espesor del Cuerpo: 8.10 mm	3.04 m	3.92 m <sup>3</sup>	4.67 m	Tapas Elípticas de 8.7 mm largo x 8.9 mm ancho de espesor. Incluye extractor de niebla de Ac. Inoxidable Chaqueta de Fondo. Serpentón SA-106-B				
1	V-8	Fosa de Almacenamiento de Azufre	Existente	Horizontal	SRU-A-400-02A	Sistema de Condensación de Azufre	Atmosférica	---	Atmosférica	---	Azufre Líquido	CONSTRUCCIÓN	Diametro Interior del Cuerpo: 9.9 m	LUMINITE	---	5.1 m	105.43 m <sup>3</sup>	Profundidad: 2.20 mm 2.82 mm máx.	Tapas planas. Material Concreto Recubierto con Placas de Ac. al Carbón.				
1	V8- B5	Sello de Azufre	Nuevo	Vertical	SRU-A-400-03	Sistema de Condensación de Azufre	3.52	343	Atmosférica	135	Azufre	TBD	TBD	SA-106-B	SOH. STD	TBD	TBD	TBD	---				
1	V-21	Separador de Vapor	Nuevo	Horizontal	SRU-A-400-01	Sistema de Condensación de Azufre	5.6 Full Vacuum	177	3.5	147	Vapores	TBD	---	---	---	---	---	---	---				
1	R-1	Reactor Catalítico	Existente	Horizontal	SRU-A-400-01	Sistema de Reacción Catalítica	1.05	343	0.21	338.5	Gas Ácido	BLACK SIVALLS & BRYSON INC.	2.42 m (2.273 m Effective Refractory DI)	SA-515-70	Espesor del Cuerpo: 5.66 mm- 6.17 mm	4.57 m	24.87 m <sup>3</sup>	4.57 m	Tapas Elípticas, 2 deflectores soporte para el Reactivo malla de alambre.				
1	R-2	Reactor Catalítico	Existente	Horizontal	SRU-A-400-07	Sistema de Reacción Catalítica	1.05	343	0.18	238.7	Gas Ácido	BLACK SIVALLS & BRYSON INC.	2.42 m (2.273 m Effective Refractory DI)	SA-515-70	Espesor del Cuerpo: 5.96 mm- 7.72 mm	4.57 m	24.88 m <sup>3</sup>	4.57 m	Tapas Elípticas, 2 deflectores soporte para el Reactivo malla de alambre.				
1	R-3	Reactor Catalítico	Nuevo	Horizontal	SRU-A-400-03	Sistema de Reacción Catalítica	3.52	343	0.1	200	Gas Ácido	TBD	2.426 mm	SA-516-70	TBD	4.57 m	24.88 m <sup>3</sup>	4.57 m	Tapas Elípticas, 2 deflectores soporte para el Reactivo malla de alambre.				
1	EV-1	Eductor de Sistema de Barrido	Nuevo	Horizontal	SRU-A-400-02A	Sistema de Condensación de Azufre	5.6 Full Vacuum ANSI B.16.5 Clase 150 RF	177	3.5	147	Gas Ácido	TBD	TBD	---	---	316 L SS	---	---	---				
<b>BOMBAS</b>																							
2	P-5 A / B	Bomba de envío de Azufre a Autotanques	Existente	Vertical	SRU-A-400-02 A	Sistema de Llenado de Autotanques Térmicos	ANSI CLASS B.16.1	148	Succión: 0.18 Descarga: 1.1	140	378 LPM	AZUFRE VISCOSIDAD 10 cP @ 140 °C 1.795 S.G.	CHAS. S LEWIS	---	---	---	---	---	---	7.5 HP @ 1750 RPM 460/3/602			
2	C-1 A / B	Soplador de Aire de Combustión	Existente	Centrífuga Horizontal	SRU-A-400-01	Sistema de Reacción Térmica	ANSI CLASS B.16.2	320	Succión: 1.03 Descarga: 1.59	107	3179 am <sup>3</sup> /h	AIRE DE COMBUSTION VISCOSIDAD: 0.022 cP DENSITY 1.43 kg/m3	HOFFMAN AIR and FILTRATION	---	---	---	---	---	---	100 HP			

## NOTAS:

- El diseño de los equipos propuesto deberá verificarse durante el desarrollo de la Ingeniería de Detalle.
- El nombre de los proveedores de los equipos suministrados.
- Los datos de operación son con base al Balance de Materia y Energía.



## 2.7 SUMARIO DE SERVICIOS AUXILIARES.

Los servicios auxiliares siguientes son los requeridos para poder llevar a cabo la modernización de la Unidad Recuperadora de Azufre del Complejo Procesador de Gas de Matapionche, Ver., con una alimentación de 37 T/d, teniendo como principal y único impacto de modernización la adición de una tercera etapa al proceso Claus.

Téngase en cuenta que toda la tubería necesaria para los servicios auxiliares ya existe en la Unidad Recuperadora de Azufre (SRU) y únicamente es necesario realizar modificaciones a lo ya existente.

El balance de cada servicio se muestra a continuación:

### VAPOR SATURADO DE BAJA PRESIÓN

Vapor de Baja Presión 3.5 kg/cm <sup>2</sup> , 147.5°C.	Producto		Consumo	
	Operación	Diseño	Operación	Diseño
Vapor hacia la Cámara de Combustión H-3A	---	---		
Vapor producto de la Unidad Recuperadora de Calor H-3B.	82,636	83,546	---	---
Vapor Producto del Condensador E-5A/B.	1,256.34	2,166.34	---	---
Vapor hacia el Recalentador H-4	---	---	8,263.3	9,173.3
Circuito Cerrado de Vapor a E-8	---	---	---	---
<b>TOTAL [kg/h]</b>	<b>83,892.34</b>	<b>85,712.34</b>	<b>8,263.3</b>	<b>9,173.3</b>

**Para el caso de que se utilice gas natural como complemento en el quemador principal,** normalmente para arranque de planta con el fin de aumentar la temperatura de la flama mayor a 900°C y mantenerla estable, se estima que la cantidad de vapor generado será de un 32% mayor que la actual, es decir 1000 kg/h aproximados, por lo que éste valor se debe considerar de diseño para los trenes de vapor.

El consumo de vapor se espera que se incremente en 1000 kg/h debido a las trazas extras de vapor que se tendrán en algunas tuberías y el consumo en el eductor de vapor de la fosa de almacenamiento de azufre, por lo que el impacto en el consumo y producción no afecta el balance de vapor actual.



Es decir, el balance neto de vapor se estima que será el mismo en comparación con el de la operación de hoy en día, por lo que el balance de vapor no se ve alterado por la adición de la tercera etapa catalítica y no se requerirá un Generador de Vapor adicional.

**NOTA:** Todo el vapor generado en el condensador de azufre (E-7) será condensado como agua líquida en el enfriador con aire (soloaire) E-8, en el cual es enfriada y retornada entonces al condensador de azufre a través de un serpentín precalentador interno, que se usa para prevenir golpes de ariete en el condensador. Todo el calor es disipado al ambiente en el enfriador con soloaire, el cual normalmente no requiere alimentación de un flujo de agua a la entrada del calentador puesto que se diseñó como un circuito cerrado.

### CONDENSADO DE BAJA PRESIÓN

Este condensado se genera por el serpentín incluido en la fosa de recuperación, con el fin de mantener el azufre a una temperatura de líquido a aproximadamente 137°C, y evitar la solidificación en el recipiente.

Condensado de Baja Presión 1.0 kg/cm <sup>2</sup> , 100 °C	Producto		Consumo	
	Operación	Diseño	Operación	Diseño
Serpentín de Fosa de Recuperación	300	300	---	---
<b>TOTAL [kg/h]</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	---	---

### AGUA TRATADA

Esta agua es enviada y suministrada de una Planta de Tratamiento existente, la cual puede procesar la cantidad de los efluentes especificados y obtener la calidad de agua tratada requerida para alimentar a la Unidad de Recuperación de Azufre.

**NOTA:** La cantidad de agua requerida para diseño se toma en cuenta considerando la adición de combustión con gas natural. Si no se adiciona, el valor de consumo disminuye 1,000 kg/h.



Agua Tratada 3.5 kg/cm <sup>2</sup> , 32°C.	Producto		Consumo	
	Operación	Diseño	Operación	Diseño
Agua hacia Unidad Recuperadora de Calor H-3B.	---	---	82,636	83,546
Agua hacia Condensador de Azufre E-5 A/B	---	---	1,256.34	2,166.34
Agua hacia Condensador E-7	---	---	1,131.34	2,041.34
<b>TOTAL [m<sup>3</sup>/h]<sup>(Nota 1)</sup></b>	---	---	<b>85,023.34</b>	<b>87,753.68</b>

### AIRE DE INSTRUMENTOS

El aire de instrumentos se genera dentro de la planta a través de la Ingeniería Básica realizada por *Process Optimization LTD*, se concluyó que habrá un incremento en el consumo para proveer aire de purga al quemador principal y al recalentador, a las casillas de los quemadores y para la operación de cuatro válvulas de control adicionales.

Sin embargo, no se requiere de un compresor adicional de aire de instrumentos y/o un sistema de secado, ya que se determinó que el sistema actual de aire de instrumentos es suficiente para el consumo adicional de aire.

Aire de Instrumentos 7.0 kg/cm <sup>2</sup> , 38°C.	Producto		Consumo	
	Operación	Diseño	Operación	Diseño
Instrumentos	---	---	1,512	1,555
<b>TOTAL [m<sup>3</sup>/h]</b>	---	---	<b>1,512</b>	<b>1,555</b>

### GAS COMBUSTIBLE

Además de la co-combustión con Gas Natural, el Recalentador H-4 consume gas natural teniendo como resultado:

Gas Combustible [m <sup>3</sup> /h] 13.5 kg/cm <sup>2</sup> , 30°C	Producto		Consumo	
	Operación	Diseño	Operación	Diseño
Gas Combustible para la Cámara de Combustión H-3A	---	---	---	56.6
Gas Combustible para el Recalentador H-4	---	---	---	10.9



Gas Combustible [m <sup>3</sup> /h] 13.5 kg/cm <sup>2</sup> , 30°C	Producto		Consumo	
	Operación	Diseño	Operación	Diseño
<b>TOTAL [m<sup>3</sup>/h]</b>	---	---	---	<b>70.5</b>

La modernización prevé el uso de GAS NATURAL como co-combustible en el quemador principal para alcanzar la temperatura deseada en el horno de reacción, que es de 900°C a una concentración de diseño de 39% H<sub>2</sub>S (base seca). Además, el recalentador del proceso Claus, tercera etapa (nueva) consume gas natural, con este recalentador se requerirá de un flujo de diseño de 68 m<sup>3</sup>/h de Gas Natural.

Este consumo pudiera considerarse solamente la cantidad requerida para el Recalentador (11 m<sup>3</sup>/h) si se determina que se puede mantener la estabilidad de la flama en el quemador principal sin la quema de gas natural, algo que será una decisión en la etapa de las pruebas de campo.

Por ejemplo a la actual concentración de 48% H<sub>2</sub>S (base seca) en la corriente de gas ácido, no se requiere quemar gas natural, como complemento, para alcanzar la temperatura objetivo en el horno de reacción.

### GAS PARA INERTIZADO

Este servicio se requiere para purgar aproximadamente 5 volúmenes del horno de reacción en 10 minutos para los arranques en frío de la planta.

Nitrógeno <sup>(Nota 2)</sup> 7.0 kg/cm <sup>2</sup> , 32°C	Producto		Consumo	
	Operación	Diseño	Operación	Diseño
Cámara de Combustión H-3A	---	---		455
Purga de Instrumentos	---	---	60	90
<b>TOTAL [m<sup>3</sup>]<sup>(Nota 3)</sup></b>	---	---	60	545



## ENERGÍA ELÉCTRICA

Potencia Eléctrica (Nota 4)		Producto		Consumo	
		Operación	Diseño	Operación	Diseño
C-1 A/B	Soplador de Aire de Combustión.	---	---	---	80
P-5 A/B	Bombas de Azufre	---	---	---	5.58
P-6 A/B	Bombas Desgasificadoras de Azufre	---	---	---	2.5
GB-101(N)	Compresor de Aire	---	---	---	Nota 5
<b>TOTAL [kW]</b>		---	---	---	<b>88.08</b>

**NOTAS:**

1. Las condiciones estándar del agua tratada en el complejo son de 15.6 °C y 3.5 kg/cm<sup>2</sup>.
2. Se utilizará sólo cuando haya mantenimientos y/o arranque.
3. La cantidad total de servicios auxiliares es estimado y se deben confirmar mediante el desarrollo de la ingeniería de detalle.
4. El consumo de energía se basa en un 60% de eficiencia de las bombas y la potencia de diseño es el tamaño estimado del motor.
5. Se considera el compresor de aire de instrumentos existente. La potencia del compresor deberá ser verificada de acuerdo a las modificaciones de la Ingeniería.



## 2.8 REQUERIMIENTOS DE CATALIZADORES

Los requerimientos del catalizador para los tres reactores catalíticos (**R-1, R-2 y R-3**) son similares, excepto por el primer reactor donde serán empleados dos catalizadores diferentes.

- Para el Primer Reactor (R-1), la mitad de la capa superior del catalizador deberá de ser alúmina activada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la parte inferior de la cama será de  $\text{TiO}_2$ , para promover la hidrólisis de los productos secundarios, generados por el exceso de  $\text{CO}_2$  en la alimentación.
- Para el Segundo reactor (R-2), todo el catalizador serán alúmina activada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Para el tercer reactor (R-3), todo el catalizador será alúmina activada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

El catalizador recomendado por **Process Optimization LTD** será adquirido a los proveedores Axens para el catalizador de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en forma de extrusión (Nombre del producto: CRS-31) y, para el catalizador de alúmina activada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en forma esférica, los proveedores incluirán Porocel (nombre del producto: Maxell 727 de alúmina activada). Axens (nombre del producto: CR-3S) y Alcoa (nombre del producto: D-431). Los volúmenes que se requieren para los Reactores R-1, R-2 y R-3 son los siguientes:

	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalizador	$\text{TiO}_2$ Catalizador
<b>REACTOR 1 (R-1)</b>	6.7 m <sup>3</sup>	6.7 m <sup>3</sup>
<b>REACTOR 2 (R-2)</b>		13.4 m <sup>3</sup>
<b>REACTOR 3 (R-3)</b>		13.4 m <sup>3</sup>
<b>TOTAL</b>	<b>6.7 m<sup>3</sup></b>	<b>33.5 m<sup>3</sup></b>

Los consumos aproximados dependen totalmente del comportamiento del proceso y de la operación en la Planta Recuperadora de Azufre. Regularmente el catalizador de alúmina activada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tiene un tiempo de vida estimado de 3 a 5 años, mientras que para el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se estima una vida de 15 a 20 años, a operaciones continuas.

### ◆ DETALLES DE LA MALLA

Para el primer reactor de la cama de la Planta Recuperadora de Azufre, la mitad de la capa superior del catalizador de alúmina activada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) deberá estar separada de la mitad inferior de la cama será de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) usando una pantalla.



Los detalles de la malla se muestran a continuación:

**UNA MALLA GRADO 10  $\emptyset$  (diámetro de la malla) DE ACERO INOXIDABLE 304 CON UN DIÁMETRO DE INTERCALADO DE 0.32 PULGADAS DE ALAMBRE (área efectiva de la malla abierta).**

<b>ACERO INOXIDABLE A-304 Fe/Cr<sub>18</sub>/Ni<sub>10</sub></b>	
Resistividad Eléctrica ( $\mu\text{Ohmcm}$ )	70-72
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	7.93
Punto de Fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	1400-1455
Coefficiente de Expansión Térmica @20-100C ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	18.0
Conductividad Térmica a 23C ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	16.3
Resistencia a la Tracción (MPa)	460-1100



---

## CAPÍTULO III

# EVALUACIÓN DE LA INGENIERÍA BÁSICA EXISTENTE



### 3.1 MODIFICACIONES IMPORTANTES DE LA INGENIERÍA BÁSICA.

La Compañía *Process Optimization LTD* llevó a cabo observaciones de las instalaciones de la Unidad Recuperadora de Azufre, con el fin de evaluar las condiciones de los equipos involucrados en el proceso.

Las recomendaciones realizadas por el personal de la compañía licenciadora obedecen a las inspecciones visuales en campo, a experiencia en otras plantas similares y al conocimiento de ingeniería aplicable a cada uno de los equipos principales definiendo así que ciertos equipos y tuberías de la planta necesitan ser reemplazados a fin de satisfacer las necesidades de modernización de diseño de proceso o bien porque el estado de los equipos compromete su desempeño y funcionalidad para las condiciones de operación.

La causa más notable del poco desempeño de la planta es la falta de un control automático exacto y confiable en la combustión del Horno de Reacción, incluyendo ambos sistemas de alimentación, el control de relación de aire a gas ácido y la señal de retroalimentación de control dada por el analizador de demanda de aire. Además, debido al mal mantenimiento hay poca confiabilidad mecánica del horno de reacción, debido a las altas cargas y temperaturas manejadas.

Por todo esto, se desarrolló el diseño de la Ingeniería Básica para determinar las reparaciones, modificaciones y reconfiguraciones necesarias que permitan lograr una eficiencia de recuperación de azufre mínima del 96% considerando el requerimiento mínimo de la norma de 94.23%.

Este capítulo se fundamenta en el resultado de las observaciones de la compañía y del desarrollo de su ingeniería, que facilita el análisis técnico de los cambios principales de ingeniería para que con base a esto en el capítulo siguiente se puedan plantear las propuestas de mejora, objeto principal de éste proyecto de Tesis.

Se puede definir de manera concreta el análisis realizado por la compañía, en el que determinan las recomendaciones de ingeniería para optimizar el proceso. Este análisis se realizó por áreas, concluyendo en lo siguiente:



## 1. Sustitución de los Medidores.

La exactitud en la medición del gas ácido y aire al quemador principal demuestra ser de baja calidad, por lo que se requiere que los medidores sean re-calibrados o reemplazados para poder ser validados por los operadores dándoles confiabilidad en el control del proceso. El reemplazo deberá ser por algunos de tecnología apropiada para su uso en Unidades de Recuperación de Azufre.

## 2. Incluir drenes enchaquetados de vapor en los puntos bajos.

Las vibraciones encontradas en las tuberías para el suministro de flujo de gas ácido en los reactores son causadas por la recolección de azufre líquido en puntos bajos encontrados principalmente en la línea de bypass de gas caliente a la salida de la unidad recuperadora de calor, esto es porque, en la salida del gas caliente a las entradas del convertidor, al enfriarse la corriente o al disminuir el flujo de gas, podría disminuir la temperatura y provocaría condensación. Una vez que el azufre ha sido condensado en esta sección de la planta es difícil volverlo a su estado inicial, ya que este líquido al aumentar su temperatura pasa a su estado viscoso.

Otra fuente de pulsaciones de puntos bajos observados en los cabezales del gas ácido entre el tanque separador de Gas Ácido **V-6** y la entrada del horno de reacción **H-3A**.

**Se recomienda entonces añadir drenes enchaquetados de vapor** en los puntos bajos hacia los sellos de azufre para que la unidad recuperadora de calor pueda mejorar sus pulsaciones y las limitantes en el recorrido disminuyan al eliminar los taponamientos en las líneas.

## 3. Incluir válvulas de control y sistemas de paros de emergencia como parte del nuevo diseño de ingeniería de seguridad para la planta de Azufre.

El control de gas ácido del tanque separador de Gas Ácido **V-6** será cambiado para contar, en lugar de dos controladores de presión separados, con un solo controlador de rango dividido de tal forma que si la presión aumenta un 50% del valor normal de operación, se mandará abrir la válvula de envío al incinerador **PCV-03**, manteniendo cerrada la válvula de control de la alimentación principal de gas ácido de la Unidad Recuperadora de Azufre **PCV-02**.



Si la presión en el tanque separador de Gas Ácido **V-6** disminuye por abajo del 50% del valor normal de operación, se mandará abrir la válvula de admisión de gas **PCV-02**, manteniendo cerrada la válvula controladora de presión **PCV-03** hacia el quemador de desfogue.

Esta metodología es efectiva y mantiene el ajuste de presión constante en todo momento, tanto en el equipo aguas abajo como en el tanque separador **V-6**, además mantiene constante la presión aguas arriba, en el regenerador de la unidad de amina, lo cual previene cambios innecesarios en dicha unidad.

Se adicionó además una Alarma por Alto-Alto Nivel (LAHH) al tanque separador **V-6** con el fin mantener su capacidad operacional sin sobrepasar la capacidad de diseño que podría ocasionar riesgos.

#### **4. Incluir válvulas XV de cierre hermético en las líneas de aire de combustión y gas ácido de entrada al quemador principal H-3A.**

Las válvulas existentes se ilustran en la Figura III.1 Process Optimization LTD propuso añadir válvulas **XV** (de corte) en la alimentación de gas ácido y las líneas de aire de combustión. La nueva línea de gas combustible y la línea de vapor que va al quemador principal de la cámara de combustión **H-3A** estarán también equipadas con válvulas de corte **XV**.

Además, el circuito de gas de combustión estará equipado con un doble sistema de bloqueo y purga del sistema, que permitirán un paro seguro de la Unidad Recuperadora de Azufre. Estas mismas protecciones serán puestas al nuevo Recalentador **H-4** en la tercera etapa catalítica propuesta del Proceso Claus modificado.

Esta acción se hace por razones de seguridad, debido a que no es posible operar de manera segura la unidad Recuperadora de Azufre de forma manual sin el uso de éstas dos válvulas de control.



Figura III. 1 Válvulas de control existentes.

## 5. Rediseñar y sustituir la cámara de Combustión H-3A.

La Cámara de Combustión H-3A tiene un diseño de cámara convencional, es decir, sin mampara o anillo de ahorcamiento. Este horno térmico representado en la **Figura III.2** presenta daños en el material refractario, que podrían ser resultado de la baja calidad en el control y la falta de recursos y prácticas de operación.

Durante el desarrollo del paquete de diseño del proceso se verificó que hay un disparo de gases de combustión sin ningún control y sin el uso de vapor moderado en la cámara de combustión principal **H-3A**, además de que no existe ninguna medición de temperatura disponible para verificar la condición térmica por los operadores.

Además, no hay detectores de flama, no existe la seguridad de que el aire y el gas ácido estén perfectamente mezclados en el quemador, por lo que se tiene el riesgo de que el aire suministrado, aunque sea estequiométricamente correcto, sea excesivo por la falta de gas ácido teniendo así un posible exceso de oxígeno en las camas catalíticas y por consiguiente, una posible desactivación del catalizador y un posterior incendio en las camas catalíticas. Igualmente, no se tiene la certidumbre de que el tiempo de residencia



sea el adecuado tanto en el quemador como en la cámara de combustión teniendo una posible formación de hollín (carbón) en los equipos.

Aunado a esto, el puerto de visualización en el horno de reacción ha sido obstruido debido a la falta de una purga de aire para mantenerlo limpio y la medición de aire es imprecisa por lo que es imposible que los operadores conozcan la cantidad de aire real suministrada en la cámara de combustión **H-3A**.

Por todo esto y debido principalmente al aumento de suministro de gas ácido procesado por el rediseño de la planta Endulzadora de Hidrocarburos, se tiene la necesidad de cambiar el quemador principal existente pues no está diseñado para procesar adecuadamente el gas ácido que será manejado y no es capaz de manejar de manera normal la combustión con gas natural.

Con base en las observaciones hechas durante el desarrollo de la ingeniería básica, se estableció que el quemador correspondiente de la cámara de combustión **H-3A** deberá ser reemplazado por un nuevo quemador **HEC de alta eficiencia**; estos quemadores poseen alta confiabilidad y alto desempeño, debido principalmente a su sistema de ignición de disparo de chispa continua de alta intensidad.

Este quemador **HEC de alta eficiencia** deberá estar diseñado para manejar bajas concentraciones de gas ácido, que por diseño deberá ser apto para manejar 39% de H<sub>2</sub>S (base seca); bajo estas condiciones de concentración se puede operar bajo una configuración a flujo directo asegurando una eficiencia continua. Además, permitirá que el aire y el gas ácido estén mezclados exactamente en la entrada del quemador ocurriendo toda la combustión en el cuerpo del quemador. Se recomienda que sea dimensionado para proveer 40-50% del diseño volumétrico a través de la unidad cuando esté operando con gas ácido.

Por otro lado, deberá manejar un arreglo de combustión adicional con gas natural para alcanzar una temperatura mayor de 900°C (intervalos de temperatura aproximados de 1000-1100°C) en el horno de reacción durante la operación, además de alcanzar una relación de flujo > 8:1. Este horno tendrá una **presión de diseño de 3.5 kg/cm<sup>2</sup>**.

El nuevo Horno de Reacción H-3A será diseñado para soportar variaciones en las temperaturas de operación y deberá estar diseñado con una brida de acoplamiento de 3.5 kg/cm<sup>2</sup> la cual será atornillada a la brida de acoplamiento existente en el Recuperador de Calor H-3B.

Con el rediseño y cambio del quemador se podrá llevar a cabo la combustión con gas combustible y tendrá como ventaja principal el que las camas catalíticas trabajen en un

nivel alto de actividad, pues se producirá un aumento en el volumen de gas de combustión, permitiendo a los equipos corriente abajo calentarse mucho más rápido.

Además, este quemador de alta eficiencia deberá prevenir cualquier posibilidad de exceso de oxígeno a consecuencia de una mezcla deficiente de gas de combustión; deberá tener además un control completamente automático de la relación del aire y del gas combustible con respecto al suministro del gas ácido. El vapor suministrado al quemador de alta eficiencia, deberá de ser controlado en función de la relación de flujo de gas combustible; esta relación debe ser 4 kg de vapor por kg de combustible.

De igual forma, se requiere la revisión de las especificaciones del refractario que actualmente está en uso y se deberá incluir una mejora en los indicadores de temperatura suministrando un monitor de temperatura E<sup>2</sup>T infrarrojo el cual otorgará una operación con lecturas continuas de la temperatura en la cámara de combustión **H-3A**.



Figura III. 2 Cámara de Combustión H-3A y Recuperador de Calor H-3B existentes.

## 6. Rediseñar una nueva línea de bypass de gases calientes.

El horno de reacción consta de un equipo con un arreglo de flujo directo en combinación con bypass de gases calientes ácidos.

Al analizar esta área se observó que el bypass de Gases Calientes existente tiene bolsas o entrampamientos, en donde comúnmente se acumula azufre líquido que consecuentemente provoca taponamientos en ésta línea de proceso que generan disminución en la capacidad de operación en la planta.



El flujo de gas ácido se encuentra actualmente forzado a través del bypass y alejado del quemador, lo que ocasiona una antorcha a la salida del horno de reacción. Además, la válvula de mariposa en el bypass se encuentra completamente abierta, lo que ocasiona que esté operando sin un buen control y medición de flujo en el bypass que provocaría tener un exceso de gas ácido.

Por todo ello se propuso reconfigurar la línea existente ya sea añadiendo tubería enchaquetada con vapor para drenes para que la caldereta pueda evitar pulsaciones y eliminar así los taponamientos en las líneas o reconstruir toda la línea para poder darle la inclinación adecuada pues no debe existir ningún punto bajo en ninguna de las tuberías que lleve gas ácido.

La mejor opción propuesta fue remover la línea actual de bypass de gases calientes e instalar una nueva línea de acero inoxidable re-diseñada para no tener bolsas o entrampamientos y contar con juntas de expansión apropiadas; también el reemplazo de las válvulas de bypass de gases calientes hacia los reactores R-1 y R-2 existentes por otras de mejor tecnología, instalándose con la orientación adecuada.

Con la calidad actual del gas ácido la Unidad Recuperadora de Azufre podrá tomar todo el gas ácido a través del quemador, con solo un pequeño flujo a través del bypass, hasta que un medidor pueda ser instalado para verificar una medición mínima del 25% de flujo en el bypass, la válvula de gas ácido en el quemador deberá ser ajustada a 75% de apertura para permitir que la mayoría del flujo entre en el quemador y que se mezcle con el flujo de aire de combustión, evitando abrirse completamente para no sobrecalentar la línea de entrada hacia los reactores.

## **7. Instalación de un analizador de Doble Demanda de Aire (DAD) en la línea de gas ácido del Recuperador de Calor H-3B.**

Normalmente, los operadores agregan aire en exceso a la cámara de combustión, ocasionando mayor conversión a  $\text{SO}_2$  que la cantidad estequiométrica requerida, generando una deficiencia de reacción en el Proceso Claus debido a que no se alcanza la máxima conversión posible.

Además, cuando no existe un control automático del aire y gas ácido, al aumentar la proporción de gas ácido, la cantidad de flujo de aire no será el suficiente para convertir  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_2$ , por lo que el  $\text{H}_2\text{S}$  sin reaccionar puede llegar hasta la etapa final de incineración, lo cual aumentaría drásticamente la temperatura de la chimenea, a rangos en el que el

calor puede dañar la chimenea, además de que pueden formar azufre lo cual será lanzado como emisiones junto con el  $\text{SO}_2$  hacia la salida de la chimenea.

Por ello, se propuso la instalación de un Sistema de Control de **Doble Demanda de Aire (DAD)** ilustrado en la **Figura III.3** el analizador de Gas de Cola (AGA) controlará tanto en la válvula principal de aire como en la válvula de bajo flujo de aire, para mantener una relación estequiométrica mínima de 2:1  $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ , con el fin de tener la menor cantidad de  $\text{SO}_2$  en el gas de cola. Este sistema de control permitirá a la Unidad Recuperadora de Azufre lograr al menos un 96% de eficiencia de conversión.

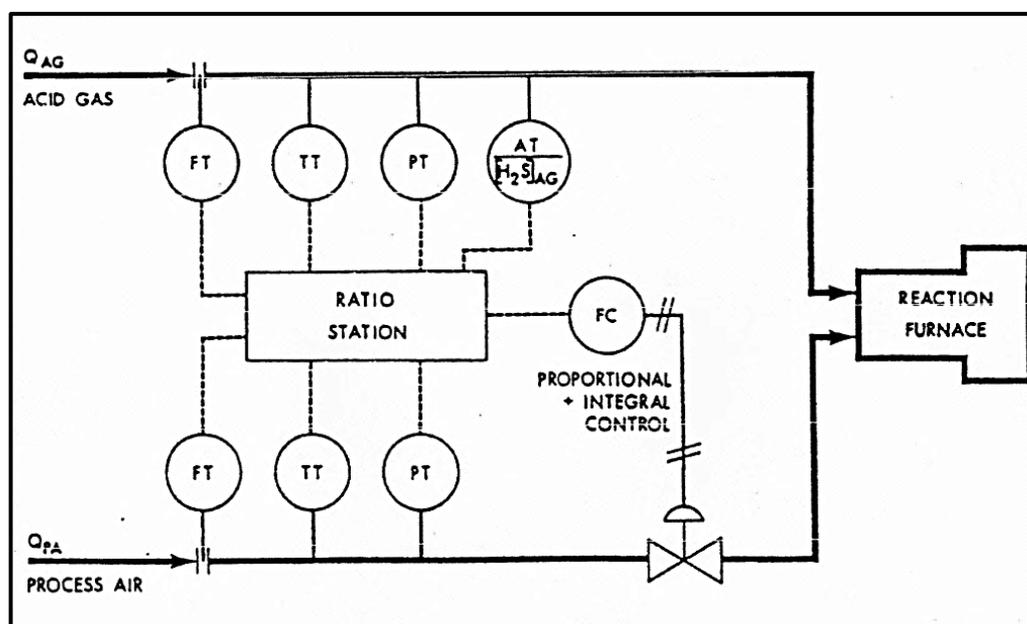


Figura III. 3 Esquema del Arreglo de Control de Doble Demanda de Aire (DAD).

Este sistema de Control DAD incluye la instalación de los medidores de flujo FE-7, FE-X y FCV-7 y la instalación de un analizador de demanda confiable antes del Separador de Gas Ácido V-7 y en la chimenea de Incineración I-1, marca BRIMSTONE Modelo BRM-942TGX, permitiendo así que los ajustes de las variables principales del proceso se realicen de manera automática, con el fin de eliminar errores en los ajustes de la alimentación de aire de proceso y así operar de una manera segura y confiable.



## 8. Sustitución de Catalizadores en los Reactores.

Las camas catalíticas existentes están severamente taponadas, siendo esto ocasionado porque el catalizador ha sido expuesto por muchos años a un deficiente control operativo de la planta.

El azufre y el carbón son causales de las anomalías operacionales ya que se reporta que se utiliza gas de combustión para tratar de calentar y revivir las camas catalíticas, pero al tener un mal diseño del quemador de gas combustible podría haber una mala combustión del gas que puede generar carbón ocasionando taponamientos irreversibles en las camas catalíticas.

El catalizador especificado y utilizado actualmente es **ALCOA100**, el cual, es de baja calidad comparado con los disponibles en el mercado. Un paro no programado por la desactivación prematura del catalizador puede ocasionar gastos excesivos.

La recomendación técnica para el reemplazo de este catalizador deberá ser con la mejor alúmina activada siendo este POROCEL o su equivalente, MAXCEL 727. Los requerimientos del catalizador para los tres reactores catalíticos son similares, excepto por el primer reactor donde serán empleados dos catalizadores diferentes.

- ◆ Para el primer reactor R-1, se propuso reemplazar la mitad de la capa superior de alúmina activada  $Al_2O_3$  con catalizador nuevo y esta capa deberá estar separada, a través de una pantalla de la mitad inferior de la cama que será de  $TiO_2$ , esto con el fin de asegurar una alta eficiencia de hidrólisis para la conversión de COS y  $CS_2$ .
- ◆ Para el R-2 y el R-3 todo el catalizador será de  $Al_2O_3$ .

La empresa Axens proveerá el  $TiO_2$  en forma de extrusión (Nombre del producto: CRS-31), y para el catalizador de alúmina activada ( $Al_2O_3$ ) se proveerá:

- ◆ **Porocel** en forma esférica (Nombre del producto: Maxcell 727)
- ◆ **Axens** (Nombre del Producto: CR-3S)
- ◆ **Alcoa** (Nombre del producto: DD 431)

El estándar en la industria se refiere a que el catalizador de alúmina activada ( $Al_2O_3$ ) tiene un tiempo de vida estimado de 3 a 5 años y el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) tiene una vida estimada de 15 a 20 años. Para ver las cantidades de catalizador ir a la sección **2.8 Requerimientos de Catalizadores**.

## 9. Adición de una tercera Etapa de reacción Claus.

El diseño de la etapa de reacción de la planta, ilustrado en la **Figura III.4**, no tiene la capacidad de lograr la eficiencia de recuperación de 96% requerida por la Norma, por lo que se recomienda incluir un Revamp adicional con equipo nuevo, que incluye la instalación de un tercer Reactor catalítico R-3, la instalación de un Recalentador nuevo H-4 a base de gas natural, que recoge la corriente de gases de salida de los condensadores E-5 A/B existentes y eleva la temperatura hasta 343°C lo que promueve una adecuada conversión al hacer pasar esta corriente por el tercer reactor R-3 el cual trabaja con una cama de alúmina como catalizador, en donde el SO<sub>2</sub> remanente es transformado a azufre elemental en el condensador E-7, el cual incluye un Aeroenfriador ó Soloaire **E-8** para condensar el vapor producido en el condensador y un nuevo Sello de Azufre, para direccionar el azufre formado del Condensador **E-7** hacia la Fosa de Recuperación **V-8**.

Esta etapa adicional se diseñará para poder cambiar capacidades de manera sencilla y económica a las instalaciones existentes para con ello poder adecuarse en SUPERCLAUS en un futuro, en caso de que se requiera una adaptación a requerimientos más severos por cambios en la normativa aplicable.



**Figura III. 4** Esquema actual de los Reactores Catalíticos R-1 y R-2 existentes.



### **10. Colocación de 2 termos pozos en cada uno de los reactores, cada uno con múltiples indicadores de temperatura instalados.**

En la actualidad sólo hay un termopar en cada cama catalítica y no son suficientes para monitorear la operación del proceso catalítico o para determinar el nivel de actividad catalítica desde el perfil de temperatura pudiendo suscitarse problemas tales como la desactivación, incendios o flujos dispersos debido a taponamientos de azufre o carbón.

Por ello, se recomendó colocar 2 termo pozos en cada uno de los reactores existentes, cada uno con múltiples indicadores de temperatura instalados. Esto permitirá al operador ver si las reacciones en el horno se están llevando a cabo y donde ocurren.

### **12. Nuevo Sistema de Condensación de Azufre.**

A través del análisis se pudo observar que ambos condensadores de azufre corriente abajo están ubicados en un solo equipo integral. Sin embargo, para el nuevo Reactor R-3 se requiere de un Condensador nuevo (E-7), el cual en su instalación incluye las tuberías de interconexión correspondientes a los equipos de esa sección.

### **13. Adecuar el sistema de Ventilación en la Fosa de Recuperación de Azufre.**

La inspección demuestra que el sistema de ventilación en la fosa de azufre está en malas condiciones siendo casi inexistente, proporcionando así una fuente secundaria de emisiones de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera y una fuente de emisiones de  $\text{H}_2\text{S}$  al área de trabajo y por consiguiente una posible amenaza para el área operativa.

Por ello, el sistema de ventilación requiere reparación y tubería de interconexión para que el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  puedan ser barridos de las fosas y descargados hacia el incinerador por seguridad, logrando una combustión apropiada.

Para ello, la Fosa de almacenamiento V-8 requiere utilizar barridos de vapor o un soplador, considerando entonces en esta propuesta instalación y adecuación de una entrada de aire atmosférico, una línea de aire de barrido de vapor con enchaquetado de vapor y un sistema Eductor de Vapor EV-1 para succionar los vapores de la Fosa de Recuperación de Azufre y enviarlos por venteo al incinerador.

Este sistema se diseñó para mantener el volumen contenido de los vapores de  $\text{H}_2\text{S}$  en la Fosa de Recuperación a menos de 25% de su límite inferior de explosividad (LEL), de 0.85% de  $\text{H}_2\text{S}$ . Se consideró además un "Sistema Automático de Respaldo de Desfogue", el cual se activará automáticamente si el flujo en el Eductor EV-1 llega a ser demasiado bajo.



#### **14. Adición de un Analizador de Gas de Cola en la línea de salida del condensador de vapor E-7.**

El incinerador de la chimenea lleva a cabo la combustión a través del suministro de aire de instrumentos; esta línea no tiene un medidor de oxígeno que pueda controlar el suministro de aire a la cantidad estequiométrica, por lo que se regula manualmente.

Sin embargo, al no saber la cantidad exacta de aire, se tiene un exceso de oxígeno de 4% lo cual no permite una combustión estable; para mantener una combustión y una temperatura estable dentro del incinerador se tiene adicionalmente el suministro de gas combustible proveniente del Tanque de Lavado (flash) de la sección de aminas de la planta Endulzadora de Hidrocarburos. El cantidad requerida de gas combustible llega a ser hasta 5 veces más, hecho que representa una deficiencia en el proceso y mayores costos por gas combustible.

Además, por el estado obsoleto de los componentes eléctricos y electrónicos de los instrumentos existentes, específicamente de los analizadores marca ADETEK, se requiere la instalación de un nuevo analizador de  $H_2S$  y de  $SO_2$  en la corriente de suministro al Tanque Separador de Gas Ácido V-7, antes de la etapa de incineración de gas de cola.

Estos analizadores deben incluir un sistema **Vortex** para la disminución de daños a los analizadores por las altas temperaturas manejadas, con la finalidad de mantener un control más preciso de la cantidad de aire suministrada al incinerador y así cumplir con el sistema propuesto de Doble Demanda de Aire. Con ello, se mejoraría la eficiencia en las lecturas de datos de composición en las corrientes además de poder ahorrar una gran cantidad de flujo de gas combustible.

#### **15. Realizar modificaciones al incinerador de la chimenea.**

Para complementar el cumplimiento de la norma en materia de emisiones, se requiere de un sistema continuo de emisiones confiable (Sistema CEM), el cual requiere el uso de medidores másicos de  $SO_2$  para determinar la cantidad de emisiones a la atmósfera y su monitoreo permanente, para tener un sistema con una confiabilidad mínima del 95%.

Por ello, se requiere la instalación de puertos de muestreo para poder obtener una medida exacta de la velocidad de los gases en la chimenea además del requerimiento de cableado eléctrico en la chimenea de incineración. Estos puertos de muestreo deben estar a 8 diámetros de tubería de la última fuente de flujo corriente arriba y 5 diámetros de tubería de cualquier flujo corriente abajo, de acuerdo con la normativa del **Anexo I**.

Además, se deberá adecuar la chimenea con escaleras y plataformas para la supervisión continua de los elementos primarios de medición. Se ilustra la instalación existente en la **Figura III.5.**

Para el sistema de encendido del quemador existente se recomienda un sistema “CONTINUUM” de la compañía *Flare Industries, Inc.*, el cual es un equipo capaz de deslizarse hacia abajo o hacia arriba de la chimenea del quemador (Flare) para evitar utilizar los servicios de grúa para darle mantenimiento al piloto o al equipo de ignición que está ubicado en lo alto. La unidad utiliza un arco de alto voltaje para ignición así como una cámara con su propia corriente en un ensamblaje dentro de un tubo hecho de una aleación especial que dispersa algunos de los gases que no se usen hacia una cámara separada creando una mezcla de combustible aire-gas de proceso. El sistema permite una fuente estable de encendido, debido al hecho de que la chispa se enciende por segundos continuos por 24 h dando esto un reinicio constante.



**Figura III. 5** Chimenea de emisiones a la atmósfera.



## 16. Adecuar el suministro de Aire de Instrumentos.

Cuando se agreguen las purgas para utilizar los instrumentos de aire, cada conexión de purga requiere de un rotámetro para asegurar que existe suficiente flujo en movimiento hacia la boquilla y así mantener la boquilla limpia. El aire de los instrumentos debe tener una válvula solenoide para apagar el flujo de aire cuando exista una emergencia para parar la planta de azufre para prevenir la entrada de aire al catalizador de azufre caliente en los dos reactores.

Dependiendo en el tamaño de la boquilla se recomienda un flujo estándar de aire de instrumentos entre **6 a 10 ft<sup>3</sup>/min**. Se consideró además agregar purgas con un rotámetro para asegurar que existe suficiente flujo en movimiento hacia la boquilla de aproximadamente 7-10 ft<sup>3</sup>/min.



### 3.2 ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS REALIZADOS EN LA INGENIERÍA.

En este apartado se presentará a manera de resumen<sup>28</sup> cada una de las propuestas y recomendaciones técnicas que se realizaron por parte de *Process Optimization LTD* para el diseño y desarrollo de la Ingeniería Básica.

De igual forma se anexan los Diagramas de Flujo de Proceso, en los cuales se indican con nubes los cambios aplicados por la compañía licenciadora. Adicionalmente se ha incluido como nota en los Diagramas de Flujo una *Lista de Cambios en la Ingeniería*, que a manera de resumen pueden enumerarse de la siguiente forma:

1. **Sustitución en los Medidores.**
2. **Incluir drenes encaquetados de vapor en los puntos bajos.**
3. **Incluir válvulas de Control y Sistemas de Paros de Emergencia como parte del nuevo diseño de Ingeniería.**
4. **Incluir válvulas de cierre hermético en las líneas de aire de combustión y gas ácido de entrada al quemador principal H-3A.**
5. **Rediseñar y sustituir la cámara de Combustión H-3A.**
6. **Rediseñar una nueva línea de bypass de gases calientes.**
7. **Instalación de un analizador de Doble Demanda de Aire (DAD) en la línea de gas ácido del Recuperador de Calor H-3B.**
8. **Sustitución de Catalizadores en los Reactores.**
9. **Adición de una tercera etapa de Reacción Claus.**
10. **Colocación de 2 termos pozos en cada uno de los reactores, cada uno con múltiples indicadores de temperatura instalados.**
11. **Nuevo Sistema de Condensación de Azufre.**
12. **Adecuar el sistema de Ventilación en la Fosa de Recuperación de Azufre.**
13. **Adición de un Analizador de Gas de Cola en la línea hacia el Tanque Separador V-7.**
14. **Realizar modificaciones al incinerador de la chimenea.**
15. **Incluir elementos al Sistema de Control del Proceso.**
16. **Adecuar el suministro de aire de Instrumentos.**

Estas propuestas se analizarán con el fin de identificar las áreas de oportunidad de mejora para su posible aplicación, indicándose de manera más esquemática y representativa con nubes de identificación en el Diagrama de Flujo de Proceso anexo.

<sup>28</sup> Las propuestas realizadas por *Process Optimization LTD* se encuentran en letra cursiva.



## 1. Sustitución de los Medidores.

**La propuesta dice que:** *los medidores deben ser recalibrados o reemplazados por unos de tecnología apropiada para uso en Unidades de Recuperación de Azufre, para poder ser validados por los operadores dándoles confiabilidad en el control del proceso.*

Es cierto que debe haber un control adecuado de la planta lográndose a través de la medición precisa de las variables principales.

Sin embargo, el sustituir medidores implica también el verificar que todos tengan señalización tanto en campo como al sistema de control (transmisores), pues de nada sirve indicar en campo si no se pueden corregir fallas en las variables principales de proceso.

Además, se deberá indicar de qué tipo y de qué tecnología se requieren para poderlos implementar en el proceso. Esta propuesta debe complementarse indicando además el tipo de material del que deben ser fabricados (alta resistencia mecánica a la corrosión) pues es un parámetro importante al tener que instalarse en una planta que maneja gas ácido y azufre.

Como propuesta en este trabajo y que se recomendará como el **Área de Oportunidad de Mejora 1**, se recomienda implementar un medidor de flujo en la corriente de entrada en L.B. antes de entrar al separador de condensados V-6 pues es necesario mantener un flujo consistente en la alimentación de la planta, con el fin de no tener variaciones operativas.

Finalmente se recomendará incluir un medidor de temperatura que incluya un transmisor al sistema de control, tanto en el horno de reacción como en los convertidores catalíticos, esto es para evitar fallas en la operación y en cualquier cambio de temperatura mandar una señalización para en su caso aumentar o disminuir el flujo de aire o de gas ácido.

## 2. Incluir drenes enchaquetados de vapor en los puntos bajos.

**La propuesta dice que:** *se deben añadir drenes enchaquetados de vapor en los puntos bajos hacia los sellos de azufre para que la unidad recuperadora de calor pueda mejorar sus pulsaciones y las limitantes en el recorrido mejoren al eliminar los taponamientos en las líneas.*



En general, todos los sistemas de tuberías en plantas Claus requieren especial atención en líneas de azufre líquido y líneas de vapor de proceso.

Debido a que el azufre se solidifica a una temperatura de 118°C, las líneas de azufre líquido y de proceso deben ser calentadas y aisladas térmicamente, con el fin de evitar que el azufre llegue a la forma sólida; además, para mantener la temperatura del metal por encima de los puntos de rocío de los ácidos sulfurosos. Las líneas de proceso que operan a temperaturas superiores de 343°C a menudo se cubren con material refractario o son de acero inoxidable, lo que hace que sean más costosas.

Las líneas de vapor también deben tener en cuenta la dilatación térmica, utilizando juntas de expansión con drenes libres para que si se produce la condensación, el líquido pueda drenarse libremente para con ello evitar la corrosión por los ácidos formados. El enchaquetamiento de los drenes es una medida preventiva, aunque podría ser más efectivo el enchaquetar toda la tubería sólo si se requiere.

Por todo esto, las líneas principales que deben llevar enchaquetamiento con vapor son las de alimentación al quemador H-3A, la alimentación hacia los reactores, incluyendo el bypass de gas ácido, y las líneas de azufre hacia la fosa de recuperación, pues antes de entrar a la fosa tienen que mantener su temperatura, con el fin de que el azufre no pueda solidificarse y con ello tapar las líneas. Sin embargo, lo más importante es mantener una buena hidráulica sin taponamientos ni pérdidas en las tuberías, lo que se comentará como una oportunidad de optimización más adelante.

### **3. Incluir válvulas de control y sistemas de paros de emergencia como parte del nuevo diseño de ingeniería de seguridad para la planta de Azufre.**

**La propuesta dice que:** *El control de gas ácido del tanque V-6 será cambiado a un solo controlador de rango dividido. Esta metodología es efectiva y mantiene el ajuste de presión constante en todo momento, lo cual previene cambios innecesarios en dicha unidad. Se adicionó además una Alarma por Alto-Alto Nivel (LAHH) al tanque V-6 con el fin de que mantenga su capacidad operacional sin sobrepasar la capacidad de diseño que podría ocasionar riesgos.*



Esta observación realizada por la compañía es además de importante, una buena salvaguarda operativa, pues el tener un rango dividido en el tanque separador de condensados V-6, permite un control programado tal que si la presión sube, se manda al cabezal de desfogue, y si la presión baja, sólo cierra el cabezal de desfogue.

Este tipo de control requiere de muchos elementos en línea que podrían aumentar la caída de presión en las tuberías, lo cual afectaría las etapas siguientes del proceso. Por ello es importante tener en cuenta que si bien es viable su implementación en este proceso pudiese implementarse otro arreglo de control de ésta variable que además tome en cuenta el aire de alimentación para la oxidación térmica, para con ello mantener una buena operación de la planta y un buen funcionamiento principalmente del horno de reacción.

A este tanque separador de condensados V-6, se le agregó además, una alarma por alto alto nivel, en caso de que los condensados aumenten con respecto al nivel normal. Para que la alarma por alto nivel sea efectiva, falta una válvula de control que, en caso de que aumente el nivel de condensados, abra hacia el drenaje químico con el fin de que el recipiente mantenga su capacidad de diseño y evitar riesgos operativos. Debe ser específicamente drenaje químico, ya que como son condensados amargos se deben tratar para su posterior desecho (**Área de Oportunidad 1**).

#### **4. Incluir válvulas XV de cierre hermético en las líneas de aire de combustión y gas ácido de entrada al quemador principal H-3A.**

**Se propuso:** *Añadir válvulas XV en la alimentación de gas ácido y las líneas de aire de combustión. La nueva línea de gas combustible y la línea de vapor que va al quemador principal H-3A estarán también equipadas con válvulas de cierre hermético XV.*

*Además, el circuito de gas de combustión estará equipado con un doble sistema de bloqueo y purga del sistema, que permitirán un paro seguro de la Unidad Recuperadora de Azufre. Estas mismas protecciones serán puestas al nuevo recalentador H-4 en la tercera etapa propuesta del Proceso Claus modificado. Esta acción se hace por razones de seguridad, debido a que no es posible operar de manera segura la unidad Recuperadora de Azufre de forma manual sin el uso de éstas dos válvulas de control.*



Las válvulas XV son conocidas como válvulas de corte o cierre hermético, las cuales en caso de alguna falla de operación o alguna contingencia, mantienen cerradas las líneas de suministro tanto de corrientes de proceso principales, como de servicios auxiliares.

Sin embargo, es exagerado elegir válvulas de cierre hermético en la alimentación de gas ácido, la línea de aire de combustión, la línea de gas combustible y la línea de vapor hacia el quemador pues este tipo de válvulas suelen ser caras y pueden generar pérdidas de presión siendo además no requeridas tantas salvaguardas en el proceso, al tener protecciones de instrumentos y lazos de control de diferentes variables en cada equipo enlazados hacia un sistema de control de proceso y a un sistema de paro de emergencia.

El mejor control de la planta se haría solamente manteniendo una válvula de corte en la alimentación de gas ácido en L.B. y en la alimentación de aire, con el fin de que a un aumento de flujo, presión o alguna anomalía en la operación, se corte la alimentación antes de suministrar al tanque separador V-6 y con ello evitar riesgos operativos asegurando en un sistema de control el buen funcionamiento de ésta válvula y manteniendo niveles mínimos de caída de presión. Se requiere que estas válvulas sean de alta confiabilidad, ya que las alimentaciones al quemador deben cerrarse inmediatamente en caso de falla de equipo o del proceso. **(Área de Oportunidad 1).**

Además, deben ser de la tecnología reciente, deben incluir un cierre hermético y evitar la cristalización de azufre en el vástago de la válvula. Para proteger las válvulas de la acumulación de azufre pueden estar equipadas con camisas de vapor y se deben equipar como mínimo con éstos criterios:

- ◆ Seguridad Contra Incendio.
- ◆ Resistencia a la Corrosión.
- ◆ Protección para la acumulación de azufre.

En la alimentación de vapor o gas combustible pueden enlazarse al comportamiento interno del quemador y de la cámara de recuperación de calor pues son dependientes principalmente del flujo de gas ácido y de la temperatura.



## 5. Rediseñar y sustituir la cámara de Combustión H-3A.

Las recomendaciones principales fueron:

- ◆ *Incluir una mampara o anillo de ahorcamiento en el horno de reacción.*
- ◆ *Corregir los daños al material refractario del horno.*
- ◆ *Incluir mediciones de temperatura en campo para conocer la temperatura real de operación dentro del horno de reacción.*
- ◆ *Incluir detectores de flama.*
- ◆ *Proponer un quemador HEC de alta eficiencia, que maneje la combustión con gas natural y aire para mantener temperaturas por arriba de 900°C, que tenga un sistema de ignición de disparo con chispa de alta intensidad, que incluya todos los paros de seguridad requeridos y que alcance una relación de flujo de 8:1.*

Como primer observación a las recomendaciones propuestas es importante resaltar que una mampara o anillo de ahorcamiento tiene como único fin mantener una diferencia de temperaturas dentro de la cámara de combustión, para con ello eliminar más fácil los compuestos secundarios que se pudieran formar, siendo de mayor utilización cuando existen compuestos de amoníaco en alimentaciones provenientes de refinería, por lo que para éste caso éste tipo de mampara no aplica para la optimización del proceso.

Es importante verificar la cantidad de gases a la entrada de la cámara de combustión a través de un medidor de flujo a la entrada en LB, para con ello asegurar la funcionalidad del quemador.

Asimismo, verificar la calidad del vapor obtenido en la unidad recuperadora de calor, que se deberá ajustar a los requerimientos y propiedades para para su venta y para el suministro de vapor a la misma planta.

Para cuidar el estado de los equipos se deben tomar medidas preventivas, por ejemplo, tener una mezcla eficiente y aplicar revestimientos refractarios que sirvan como amortiguador de calor, con un material de alta calidad que sea resistente a las altas temperaturas de la llama y que se coloque en contra de la carcasa de acero del quemador para protegerla. Esta pared debe mantener la temperatura suficiente para evitar la corrosión debido a la condensación de ácido que pueda dar un ataque directo al material.



La propuesta de un quemador de alta eficiencia se puede analizar revisando las características principales de este tipo de quemadores, las cuales se pueden resumir en lo siguiente<sup>29</sup>:

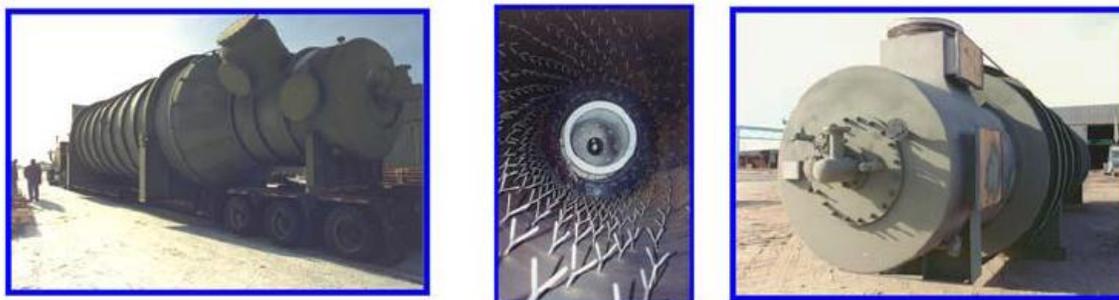
- Fabricante: **HEC Technologies LTD.**
- Incluye una combustión completa con combustible.
- Mezcla completa del gas de cola, aire secundario, y los productos de combustión de los quemadores.
- Tiene un vórtice toroidal para mezclar aire-combustible y mantiene una estabilidad de la flama confiable.
- Las temperaturas de oxidación manejadas son altas.
- Introduce gas y aire a través del único anillo de ahorcamiento que rodea la cámara de combustión.
- Mantiene un menor consumo de gas combustible, que reduce los costos de operación.
- No hay oscilaciones y vibraciones gracias a las características de resonancia de la cámara.
- Trabaja a cualquier presión o clasificación estándar; en este caso se diseñó para una **presión de operación de 0.44 kg/cm<sup>2</sup>**, una **presión de diseño de 3.5 kg/cm<sup>2</sup>**, y bajo el Código ASME Sec. VIII Div. 1.
- Alcanza una relación de flujo entre 6:1 y 8:1.

Estos datos que proporciona la compañía fabricante en su página web, nos dicen que el quemador propuesto cumple con los requerimientos principales solicitados por *Process Optimization LTD*, como por ejemplo el manejo de la co-combustión, el intervalo de temperaturas, y un alcance de relación de flujo de 8:1.

Analizando éstos datos podemos observar que la combustión adicional con gas combustible es requerida debido a que, si se tiene un contenido de H<sub>2</sub>S muy bajo la temperatura mínima requerida para llevar a cabo la combustión es de 980°C, temperatura que mantiene un funcionamiento estable en el quemador, según los datos teóricos y el comportamiento de la **Figura I.11** mostrada en el Capítulo I.

---

<sup>29</sup> Datos de HEC (High Efficiency Combustion) Technologies, Canadá.



**FIGURA III. 6 . Esquema del quemador y Horno de Alta Eficiencia HEC.**

La relación de flujo propuesta (8 moléculas de  $H_2S$  por una de aire) es sobre especificada o la proponen para darle mayor confiabilidad a su sistema; sin embargo, sólo se requiere mantener una relación confiable 2:1.

Como información adicional y que no se incluye en la información del proveedor *HEC Technologies LTD*, se requiere que el quemador incluya un sistema de ignición de disparo de chispa de alta intensidad, que esté dimensionado para proveer mayor al 50% del flujo de diseño y que incluya un monitor de temperatura E<sup>2</sup>T infrarrojo para otorgar una operación con lecturas continuas de la temperatura de la cámara.

Finalmente se concluye que el quemador y la cámara de combustión si se deben cambiar por un quemador de alta eficiencia, aunque como propuesta diferente se buscará otro fabricante que cumpla con los requerimientos, que de igual forma asegure la calidad y la estabilidad de la flama, que asegure un buen mezclado de los gases de combustión y un buen aislamiento térmico pero que debe contener una boquilla de inyección y debe ser capaz de manejar temperaturas más altas de combustión para evitar daños al material refractario y no debe contener mampara **(Área de Oportunidad 2)**.



## 6. Rediseñar una nueva línea de bypass de gases calientes.

### *La propuesta realizada fue:*

- ◆ *Remover la línea actual de bypass de gases calientes e instalar una nueva línea de acero inoxidable re-diseñada.*
- ◆ *Reemplazar las válvulas de bypass de gases calientes existentes con otras de mejor tecnología, de tal forma que la válvula de gas ácido en el quemador se ajuste a un 75% de apertura y la de bypass se ajuste a un 25%.*

Para ésta sección si es recomendable diseñar toda la línea de bypass, considerando que se debe tener encaquetamiento con vapor de la línea, para evitar los entrampamientos de azufre y con ello mantener un flujo adecuado de gas ácido hacia los reactores catalíticos, con el fin de evitar pérdidas de presión antes de la cama catalítica.

La opción de un bypass de gas caliente es la opción de más bajo costo, su control es relativamente simple y tiene pocas caídas de presión. El principal objetivo del bypass es para que la temperatura del gas de proceso en la entrada de los convertidores catalíticos sea de 14-17°C mayor que el punto de rocío del azufre de 117°C, pero se debe mantener tan bajo como sea posible para maximizar la conversión del azufre y lo suficientemente alta para obtener una velocidad de reacción Claus satisfactoria y llevar a cabo la hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub>.

En este diseño propuesto por *Process Optimization LTD* se mantiene a un rango de temperatura entre 200-250°C en la entrada de los reactores catalíticos, estando muy por encima del punto de rocío del azufre según la literatura; la compañía estableció estas temperaturas con el fin de mantener una viscosidad baja antes de las camas catalíticas.

El bypass debe estar a una temperatura de entre 480°C a 650°C; en este caso se mantiene la temperatura máxima de 650°C, por lo que se propone disminuir la temperatura para estar un poco más cercano al punto de rocío sin aumentar la viscosidad, a una temperatura aproximada de 190°C.

Las tuberías y las válvulas si deben ser de acero inoxidable con el fin de manejar el gas de proceso caliente. Cabe resaltar que el bypass se utiliza para los 2 primeros convertidores catalíticos y un método de recalentamiento indirecto es utilizado para el tercer convertidor propuesto.



El gas ácido proveniente de la endulzadora podrá dirigirse al quemador, pasando sólo 1/3 en el bypass de gas ácido. El pretender que la válvula hacia la línea de bypass se ajuste a una apertura de 75% no garantiza que sea la cantidad requerida de bypass. Esta línea debería ser diseñada para pasar sólo 1/3, lo que se lograría con un control de flujo en la línea hacia el quemador principal, para que con ello la válvula, a través de un set point, logre ajustar automáticamente el flujo que se envía hacia el quemador, o viceversa, ajustar de tal forma que envíe el flujo requerido hacia el bypass de gas caliente.

## 7. Instalación de un analizador de Doble Demanda de Aire (DAD) en la línea de gas ácido del Recuperador de Calor H-3B.

**Se propuso lo siguiente:**

*Instalación de un sistema de Control de Doble Demanda de Aire (DAD), donde el analizador DAD y el analizador de Gas de Cola (ADA) controlará tanto en la válvula principal de aire como en la válvula de bajo flujo de aire, para obtener una relación de 2:1  $H_2S:SO_2$  en el gas de cola de la nueva tercera etapa Claus (del E-7). Este sistema de control permitirá a la Unidad Recuperadora de Azufre lograr al menos 96% de eficiencia de conversión y un valor mayor al 95% de eficiencia de recuperación de azufre.*

Este sistema de Doble Demanda de Aire se eligió por el licenciador pues tiene la capacidad de asegurar que siempre habrá un control de la relación Aire/Gas Ácido de hasta 8:1 sin embargo, es muy exagerado para ésta unidad; este tipo de control especial se ocupa cuando hay muchos contaminantes en la corriente de gas ácido, por ejemplo mercaptanos o  $NH_3$ , o también cuando existe inestabilidad en la corriente de gas ácido. Sin embargo, tiene la desventaja de ser muy costoso.

Para éste proyecto este sistema de Doble Demanda de Aire no se requiere, pues el tiempo de residencia en el quemador es menor o igual a 0.4 segundos, por lo que es suficiente un analizador y no uno doble.

Por ello, se podría establecer un sistema de control más reciente y de mayor efectividad (**Área de Oportunidad 2**). Lo más adecuado sería optimizar el proceso a través del desarrollo de una Filosofía de Control que identifique las variables que se deban manejar con más precisión con el fin de evitar fallas operativas y manejar altos niveles de control sin requerir equipos tan ostentosos.



El incluir la instalación de los medidores de flujo FE-7, FE-X y FCV-7 y un doble analizador requiere de muchos lazos de control y significa además caídas de presión en la entrada y en la salida de las corrientes, lo cual podría ser innecesario y podrían omitirse.

## 8. Sustitución de Catalizadores en los Reactores.

### *La recomendación técnica fue la siguiente:*

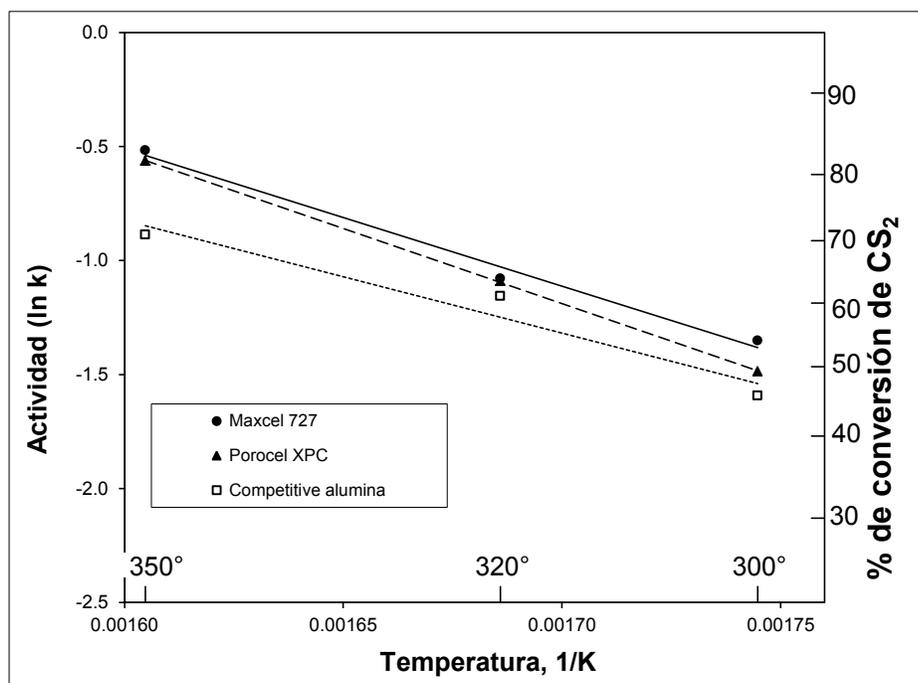
*Reemplazar el catalizador existente ALCOA100 por uno con la mejor alúmina activada siendo este POROCEL o su equivalente, MAXCEL 727.*

- ◆ *Para el primer reactor R-1, se propuso reemplazar la mitad de la capa superior de alúmina activada  $Al_2O_3$  con catalizador nuevo y esta capa deberá estar separada, a través de una pantalla, de la mitad inferior de la cama que será de  $TiO_2$ , esto con el fin de asegurar una alta eficiencia de hidrólisis para la conversión de COS y  $CS_2$ .*
- ◆ *Para el R-2 y el R-3 todo el catalizador será de  $Al_2O_3$ .*

Con base en los estudios del licenciador se pudo conocer que las camas catalíticas están taponadas debido a su uso extremo por años, a un mal mantenimiento y al mal proceso de regeneración con gas ácido, por lo que se debe encontrar un catalizador nuevo que mantenga sus características a éstas condiciones de proceso. Esta propuesta es acertada sobre todo por el hecho de la antigüedad de los catalizadores en la planta, aunado a esto, el mal mantenimiento al que han sido sometidos provoca que los catalizadores se deban cambiar teniendo como requisito un estudio sustentado o la implementación de éstos catalizadores en plantas semejantes, para su recomendación a ésta unidad recuperadora de azufre.

La propuesta de catalizador es POROCEL, el cual es un catalizador de alúmina introducido en el mercado en 1998. La línea de catalizadores *Porocel* incluye un producto distintivo, **Maxcel 727**, alúmina activada pura que tiene una buena resistencia y una excelente macroporosidad.

En la Figura III.8 se muestra un gráfico de Arrhenius correspondiente al comportamiento de los catalizadores *Porocel* y *Maxcel 727*.



**FIGURA III. 7 Gráfico de Arrhenius correspondiente al comportamiento de los catalizadores propuestos.**

En el gráfico se muestra la cinética de la descomposición  $\text{CS}_2$ , observándose un comportamiento para el coeficiente de velocidad de primer orden. El hecho de que se ilustre el comportamiento de la descomposición del  $\text{CS}_2$  es debido a que, con base a la literatura, se sabe que si un catalizador puede descomponer el  $\text{CS}_2$  puede descomponer los otros compuestos secundarios pertenecientes a una reacción Claus.

La propuesta del catalizador *POROCEL* fue realizada con base en su aplicación a plantas de recuperación de azufre en las cuales el gas ácido tratado es proveniente de refinerías. El catalizador muestra tener macroporos, propiedad que significa tener un área de reacción suficiente en el catalizador.

*Maxcel 727* muestra tener un comportamiento con mayor actividad, es decir, mayor porcentaje de conversión, hecho que representa que este catalizador sea la mejor opción para llevar a cabo la conversión en la unidad de recuperación de azufre.

En la propuesta se aclara que la alúmina activada tiene un tiempo de vida estimado de 3 a 5 años, por lo que se podría analizar un catalizador que tenga una vida más larga, con el fin de evitar costos a corto plazo.



La propuesta técnica es certera al justificar el requerimiento de la mitad inferior de  $\text{TiO}_2$  en el primer convertidor, pues en éste reactor es donde se debe fomentar las reacciones de hidrólisis utilizando un catalizador más selectivo. Se debe estudiar con detenimiento la propuesta de catalizador de  $\text{TiO}_2$ , tomando en consideración la inclusión de  $\text{TiO}_2$  en el segundo reactor, como medida preventiva al exceso de concentración de  $\text{CO}_2$  (55.70 % mol, de acuerdo con el Balance de Materia y Energía) encontrada en la alimentación de gas ácido (**Área de Oportunidad 3**).

Finalmente, la cama de  $\text{TiO}_2$  se debe colocar en la cama inferior de los reactores, pues al aumentar la temperatura en la primera cama catalítica estás asegurando que la temperatura a la que llega el gas hacia la cama de  $\text{TiO}_2$  es la adecuada para llevar a cabo la hidrólisis y con ello evitar que haya taponamientos del catalizador, pues éste suele ser demasiado caro, hasta 10 veces más que la alúmina.

## 9. Adición de una tercera Etapa Claus.

***El diseño de la planta no tiene la capacidad de lograr la eficiencia de recuperación deseada, por lo que se recomendó:***

- ◆ *Adición de un tercer Reactor catalítico R-3 completo que incluye: un recalentador nuevo H-4 a base de gas natural, que recoge la corriente de gases de salida de los condensadores E-5 A/B existentes y eleva la temperatura hasta  $343^\circ\text{C}$  lo que promueve una adecuada conversión al hacer pasar esta corriente por el tercer reactor R-3 el cual trabaja con una cama empacada de alúmina como catalizador, en donde el  $\text{SO}_2$  remanente es transformado a azufre elemental en el condensador E-7 que incluye un enfriador soloaire E-8 para condensar el vapor producido en el condensador y un nuevo sello de azufre M-104 para direccionar el azufre formado del Condensador de Azufre hacia la Fosa de Recuperación.*
- ◆ *Esta etapa adicional se diseñará para poder cambiar capacidades de manera sencilla y económica a las instalaciones existentes y convertirse en SUPERCLAUS en un futuro, para que la planta pudiera adaptarse a requerimientos más severos en caso de que las normas actuales llegaran a ser modificadas.*



Cada etapa de reacción convierte una fracción más pequeña de los gases restantes a vapor de azufre, pero el efecto combinado de la totalidad es reducir el contenido de H<sub>2</sub>S a un nivel aceptable y recuperar mayor cantidad de azufre, hecho que se muestra en la siguiente tabla:

Porcentajes Teóricos de Recuperación por Etapas de Reacción	
Reactor Térmico (H-3A)	(0.60) 100= 60%
Reactor Catalítico 1 (R-1)	(0.60) 40= 24%
Reactor Catalítico 2 (R-2)	(0.60) 16= 9.6%
Reactor Catalítico 3 (R-3)	(0.60) 6.4=3.84%
<b>Total</b>	<b>97.44%</b>

Esta tercera etapa, con todo lo que se incluye en ésta sección, es el cambio más relevante, que permite llegar a la conversión requerida por la normativa, aunque *Process Optimization LTD* sólo garantiza que se recuperará el 96%, cantidad menor del porcentaje teórico de recuperación para una planta Claus de 3 etapas, por lo que a pesar de que se aumentó otra etapa, debe haber ciertas áreas tanto operativas como de diseño que no se tomaron en cuenta para su cambio o sustitución y que están fallando hasta la actualidad, hecho que representa el tener oportunidad de mejora y que se está planteando en cada una de las observaciones que se realizan en este apartado.

Sin embargo, el proceso Claus convencional está limitado por el equilibrio químico a una recuperación de entre 94-97%, por lo que se tendría que aumentar otra etapa de reacción. Aunado a esto, el tener un cuarto reactor no es tan viable debido a que la cantidad de gas ácido que sobra es mínima y estaría recuperando una mínima cantidad para el tamaño de reactor que se utilizaría. Se deberá entonces buscar algún otro método de recuperación para aumentar más del 97%, por ejemplo los procesos para el tratamiento de gas de cola, como son el proceso SCOTT, CBA o procesos como el SuperClaus (propuesto e ilustrado en el Capítulo I).



## 10. Colocación de 2 termos pozos en cada uno de los reactores, cada uno con múltiples indicadores de temperatura instalados.

### *La observación principal fue:*

*En la actualidad sólo hay un termopar en cada cama catalítica y no son suficientes para monitorear la operación del proceso catalítico. Por ello se recomendó colocar 2 termos pozos en cada uno de los reactores existentes, cada uno con múltiples indicadores de temperatura instalados.*

Para una unidad Claus con 3 reactores catalíticos, normalmente se tienen los siguientes rangos de temperatura<sup>30</sup>:

Aumento Teórico de Temperatura	Temperatura de Entrada [°C]	Temperatura de Rocío en Cada Etapa [°C]	Aumento de Temperatura en cada cama [°C]
Primer Reactor Catalítico	232-249	353	44-100
Segundo Reactor Catalítico	199-221	298	14-33
Tercer Reactor Catalítico	188-210	212	3-8

Aumento Real de Temperatura	Temperatura de Entrada [°C]	Temperatura de Salida [°C]	Aumento de Temperatura en cada cama [°C]
Primer Reactor Catalítico (R-1)	250	325	75
Segundo Reactor Catalítico (R-2)	205	229	24
Tercer Reactor Catalítico (R-3)	200	203	3

Durante el desarrollo de la Ingeniería se manejaron temperaturas de entrada de 250°C, de 205°C y de 200°C y temperaturas de salida de 325°C, de 229°C y de 203°C para el reactor 1, 2 y 3 respectivamente, por lo que se puede observar con respecto a la tabla que los rangos de temperatura son congruentes con los datos teóricos y que se puede tener una operación óptima con éstos valores de temperatura, aunque se podría mejorar acercando las temperaturas de entrada a la temperatura de rocío del azufre pero con un intervalo de separación de 10°C con respecto al punto de rocío y estableciendo la misma diferencia de temperaturas para la salida de los reactores.

<sup>30</sup> Tuller, William N., The Sulphur Data Book, McGraw Hill, 1954



Si bien es importante mantener un control de temperatura en los reactores catalíticos, no es tan relevante ni de muy gran ayuda que el operador vea en campo las temperaturas como una indicación de lo bien o mal que está funcionando el proceso.

Para poder tener un control óptimo en las camas catalíticas de los reactores se requiere no sólo de elementos primarios de temperatura en campo, sino además de transmisores indicadores de temperatura, que a partir de que detecten alguna baja en la temperatura de la cama catalítica, envíen la señal a un sistema de control el cual aumentaría la cantidad de gas caliente que se suministraría en la corriente de proceso (Control en las válvulas de bypass de gas caliente).

## **11. Nuevo Sistema de Condensación de Azufre.**

*A través del análisis se pudo observar que:*

- *El nuevo Reactor R-3 requiere de un Condensador nuevo (E-7), el cual en su instalación deberá incluir las tuberías de interconexión correspondientes a los equipos de esa sección.*

El sistema de condensación de azufre en cada convertidor permite promover la reacción Claus para una mayor recuperación. El tercer condensador se tuvo la necesidad de instalarlo debido a que las interconexiones en la planta no son tan viables comparado con instalar todo un paquete nuevo que incluya esta sección por separado y que además incluye el suministro de un aroenfriador que funciona a través de un circuito cerrado que tiene aire en un condensador elevado y el vapor condensado retorna por gravedad a la caldera como agua de alimentación.

## **12. Adecuar el sistema de Ventilación en la Fosa de Recuperación de Azufre.**

*La principal recomendación fue:*

- ◆ *Se consideró instalar una entrada de aire atmosférico, una línea de aire de barrido de vapor con enchaquetado de vapor y un sistema eductor de vapor para succionar los vapores de la Fosa de Recuperación de Azufre y enviarlos por venteo al incinerador.*
- ◆ *Incluir un “Sistema Automático de Respaldo de Desfogue”, el cual se activará automáticamente si el flujo en el eductor de vapor llega a ser demasiado bajo.*



La función de la Fosa de Recuperación de Azufre es almacenar el azufre líquido proveniente de los condensadores que al mismo tiempo cumple la función de ser la unidad desgasificadora pues *Process Optimization* incluyó una entrada de aire atmosférico y un eductor de vapor para succionar los vapores de la fosa y enviarlos al incinerador, asegurando con ello que el azufre se mantendrá en los límites bajos de explosividad para su manejo reduciendo el contenido de  $H_2S$  en la atmósfera del azufre líquido a menos de 10 ppm.

El desfogue automático es una medida preventiva que se activará sólo si el eductor de vapor se tapa o si su funcionamiento no fuera suficiente para la cantidad de gases que se encuentren en la fosa. Es importante recalcar que no debe haber altas concentraciones de  $H_2S$  en esta fosa pues es el recipiente que está más en contacto con el área operativa. Por ello es cierto que en la Fosa de Recuperación se debe mantener un bajo nivel de gases de  $H_2S$ , y las medidas o salvaguardas que se implementaron durante el desarrollo de la Ingeniería son medidas preventivas de seguridad;

Estas medidas podrían mejorarse con medidas más preventivas; por ejemplo, se podría implementar un sistema de indicación y transmisión de nivel (LIT) basado en el sistema de burbujeo de aire para medir el nivel en la fosa de Azufre, además de un medidor de concentración de  $H_2S$ , agitadores y una mampara que separe en 2 secciones la fosa de recuperación, con el fin de que a través de la agitación todos los vapores se envíen hacia el eductor. Estas recomendaciones se propondrán a detalle en el siguiente apartado. **(Área de Oportunidad 4).**

### **13. Adición de un Analizador de Gas de Cola en la línea de salida del condensador de vapor E-7.**

***La recomendación fue:***

- ◆ *Se requiere la instalación de un nuevo analizador de  $H_2S$  y de  $SO_2$  en la corriente de suministro al Tanque Separador de Gas Ácido V-7, antes de la etapa de incineración de gas de cola.*
- ◆ *Estos analizadores deben incluir un sistema **Vortex** para la disminución de daños a los analizadores por las altas temperaturas manejadas, con la finalidad de mantener un control más preciso de la cantidad de aire suministrada al incinerador y así cumplir con el sistema propuesto de Doble Demanda de Aire.*



El analizar la concentración de componentes en el gas de cola es una medida preventiva de seguridad para comprobar la funcionalidad de la planta y para evitar que haya mayor concentración de componentes de  $\text{SO}_2$  emitidos a la atmósfera.

El hacer la recomendación de reemplazo de los analizadores es sumamente importante debido a que se debe garantizar la funcionalidad de éstos equipos de acuerdo a la norma, y que actualmente no funcionan correctamente ya sea por antigüedad o porque están descalibrados. El implementar un analizador en la línea de salida del condensador de vapor E-7 no es de ayuda para mejorar el control del proceso, pues el control adecuado de la concentración debe de estar en la chimenea de incineración debido a que el tiempo de residencia del proceso es menor a 5 segundos, lo que permite que el control se haga de la corriente de salida hacia el primer equipo de proceso evitando así la instalación y compra de elementos de medición de concentración en el Separador de Gas Ácido V-7, que pudiesen generar caídas de presión en las líneas.

Para evitar bajas recuperaciones de azufre, en esta línea aguas abajo se encuentra un tanque separador de condensados, el cual tiene como función principal el evitar que se vayan arrastres de líquido (azufre o condensados ácidos) al quemador de gases de cola, para con ello disminuir la cantidad de emisiones a la atmósfera y recuperar mayor cantidad de azufre que se envía a la chimenea.

Sin embargo, la recomendación de incluir un analizador que controle el flujo de aire en el incinerador no es una medida preventiva en ésta área pues primeramente, aquí no se debe mantener una relación estequiométrica del aire con respecto a los gases de cola, al contrario se debe considerar el flujo continuo de aire para garantizar la oxidación total de todos los gases de chimenea. Para mejorar el control en los gases de cola en el incinerador se debe incluir control de temperatura para en caso de que disminuya se abra el paso del gas combustible para su combustión directa, y si aumenta se cierre el paso del combustible.

El sistema Vortex es un tubo que utiliza aire comprimido como fuente de energía, no tiene partes móviles y produce aire caliente por un extremo y frío por el otro realizando así la revisión continua de los vórtices formados en la flama.

Este sistema es un complemento adicional que pudiese estar o no incluido en los analizadores, pues éstos deberán estar diseñados para las altas temperaturas manejadas.



## 14. Realizar modificaciones al incinerador de la chimenea.

*La recomendación realizada fue la siguiente:*

- ◆ *Se requiere un monitor de emisiones de SO<sub>2</sub> en el incinerador.*
- ◆ *Se requiere de un sistema continuo de emisiones confiable (Sistema CEM) el cual permitirá determinar la cantidad de emisiones a la atmósfera.*
- ◆ *Se requiere la instalación de puertos de muestreo y suministros (eléctrico) para poder obtener una medida exacta de la velocidad de los gases de la chimenea.*
- ◆ *Para el sistema de encendido del quemador existente se recomienda un sistema "CONTINUUM" de la compañía Flare Industries, Inc.*

Las recomendaciones realizadas para su implementación en la chimenea del incinerador se basan en la NOM-137-SEMARNAT-2003 (que incluye una sección igual a la Norma emitida en el año 2013 encontrada en Anexo I), en la cual se pide que haya un mantenimiento y análisis continuo en los sistemas de control de acuerdo a los apartados de la Sección 6.

Para mantener confiabilidad en la emisión de gases continuos, se deberá implementar un sistema continuo de emisiones confiable, la cual es una observación acertada, pues en la normativa se pide instalar un EMCE<sup>31</sup> de dióxido de azufre, el cual deberá operar el 90% del tiempo total de operación, deberá estar dentro de una tolerancia de  $\pm 5$  con respecto al método de referencia.

El implementar modificaciones en esta parte del proceso es de suma importancia, pues es el nodo del proceso que deberá determinar el buen funcionamiento y la confiabilidad para TODO el proceso de recuperación de azufre en ésta planta, lo cual depende de la relación de los controladores de SO<sub>2</sub> con respecto al suministro de aire para oxidación en la etapa térmica.

Asimismo en la chimenea deberán instalarse puertos de muestreo adicionales, los cuales se consideran en las recomendaciones, y deberán estar instalados formando un ángulo de 45°, contando además con un sistema de procesamiento de datos que registre un mínimo de 12 lecturas por hora. Este método deberá ser a través de espectroscopia de absorción ultravioleta.

---

<sup>31</sup> EMCE: Equipo para el Monitoreo Continuo de Emisiones a la atmósfera.



Para el quemador existente se propuso un sistema de encendido de chispa continua por la compañía *Flare Industries, Inc.*, el cual consta de un equipo retráctil para facilitar mantenimiento, un arco de alto voltaje para ignición; se enciende cada 20 segundos. Esta propuesta tiene como beneficio el garantizar la ignición total en el incinerador.

Este quemador deberá cuidar además la velocidad de los gases emitidos, la concentración de  $H_2S$ , la temperatura para utilizar o no gas combustible para su ignición directa, entre otras características importantes para evitar a toda costa la emisión a la atmósfera de gases contaminantes ( $SO_2$ ).

Finalmente, se deberá considerar el recuperar energía en esta sección, debido a que, aparte de la cámara de combustión, es la segunda sección que libera altas concentraciones de energía las cuales deberán tratar de no desperdiciarse y encontrar algún beneficio, propuesta que se hará a detalle en el siguiente apartado. **(Área de Oportunidad 5).**

## 15. Incluir elementos al Sistema de Control del Proceso.

*La observación principal fue:*

- *Instalar elementos de monitoreo y medición tales como: controles de flama (Detectores IR, indicadores de temperatura y mirillas con sistema de purgas), varios equipos de medición de flujo, así como mejorar e implementar equipos de seguridad ESD.*

Estos alcances de instrumentación y control están incluidos en las observaciones de mantenimiento como de control de variables en los reactores y en las líneas de operación, siendo hechas ya observaciones a cada uno como parte de ingeniería.

Teóricamente los termopares son utilizados para la mayoría de las mediciones de temperatura pero siempre y cuando vaya acompañado por el transmisor para poder tener el control preciso de ésta variable determinante en este proceso.

Cabe resaltar que los analizadores de gas de cola deben ser UV/IR, como lo indican los alcances. Los instrumentos infrarrojos pueden ser utilizados como dispositivos para monitoreo de la llama para el quemador principal.



## 16. Aire de Instrumentos.

- ◆ *Cada conexión de purga requiere de un rotámetro para asegurar que existe suficiente flujo en movimiento hacia la boquilla y así mantener la boquilla limpia.*
- ◆ *El aire de los instrumentos debe tener una válvula solenoide para apagar el flujo de aire cuando exista una emergencia.*
- ◆ *Se recomienda un flujo estándar de aire de instrumentos entre **6 a 10 ft<sup>3</sup>/min.***

Estos alcances para el suministro de aire de instrumentos no se encuentran especificados en los Diagramas de Flujo de Proceso, sin embargo son medidas preventivas de seguridad que se basan en evitar que el aire entre en las camas catalíticas, por lo que si se requiere una válvula solenoide en caso de paro de planta; este tipo de válvulas son de alta confiabilidad e incluyen un control adecuado de éste servicio, por ejemplo, la medición de flujo relacionada a la válvula, que debe ser un elemento primario de temperatura (rotámetro o algún elemento más especificado) y finalmente las purgas que toda válvula debe tener en caso de alguna obstrucción en las mismas.

Finalmente, las áreas de oportunidad que se reflejan como resumen en el Diagrama de Flujo de Proceso mostrado a continuación, se pueden identificar por áreas las cuales son:

**Área de Oportunidad de mejora 1:** Entrada en límite de batería hacia el separador de gas ácido hasta la entrada al quemador térmico.

**Área de Oportunidad de mejora 2:** Área de reacción térmica, que engloba el quemador y el control del aire.

**Área de Oportunidad de mejora 3:** Engloba los cambios que pudieran darse en las etapas catalíticas correspondientes al proceso.

**Área de Oportunidad de mejora 4:** Área de Almacenamiento y desgasificación de azufre líquido, que engloba la propuesta de solidificación de azufre.

**Área de Oportunidad de mejora 5:** Engloba el control en la chimenea de emisiones a la atmósfera y su posible etapa de recuperación térmica.

**V-6** SEPARADOR DE GAS ACIDO  
903 mm D.I. X 1850 mm L. S-e  
Pos= 1.05 Kg/cm<sup>2</sup> M  
Tos= 85.5°C

**C-1A-B** SOPLADOR DE AIRE DE COMBUSTION  
2772 m<sup>3</sup>/h STD  
Pos= 0.5274 Kg/cm<sup>2</sup> M

**H-3A** CAMARA DE COMBUSTION  
CALOR DE REACCION = 1.91 mm. Kcal/h  
1372 mm D.I. X 4267 mm L. S-c  
Pos= 3.52 Kg/cm<sup>2</sup> M  
Tos= 343°C  
Tos. maximo = 1760°C  
Tos. op = 100°C  
Tos. op = (GAS COMBUSTIBLE SOLID CON VAPOR) = 1540°C

**H-3B** UNIDAD RECUPERADORA DE CALOR  
CARGA TERMICA = 1.85 mm. Kcal/h  
1828 mm D.I. X 7315.2 mm L. S-c  
LADO CORAZA  
Pos= 5.27 Kg/cm<sup>2</sup> M  
Tos= 232°C

**R-1** REACTOR CATALITICO  
2426 mm D.I. X 4572 mm L. S-s  
Pos= 1.05 Kg/cm<sup>2</sup> M  
Tos= 343°C

**R-2** REACTOR CATALITICO  
2426 mm D.I. X 4572 mm L. S-s CARGA TERMINA = 0.84 mm. Kcal/h  
Pos= 1.05 Kg/cm<sup>2</sup> M  
Tos= 343°C

**E-5A-B** CONDENSADOR DE AZUFRE  
LADO CORAZA  
10950 mm LONG. X 5100 mm ANCHO X 2200 mm PROF.  
LADO TUBOS  
Pos= 5.27Kg/cm<sup>2</sup> M  
Tos= 371°C

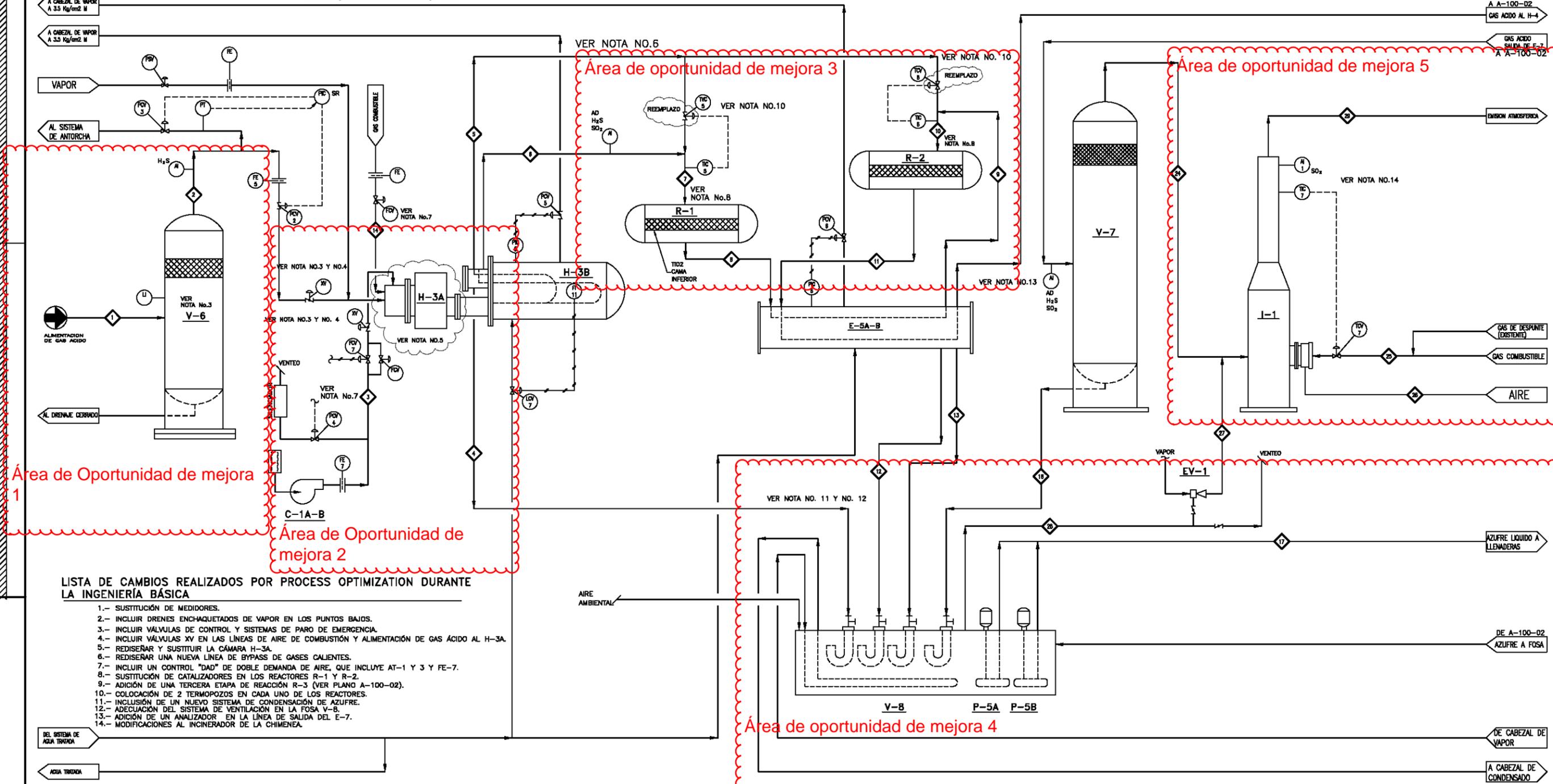
**V-8** FOSA DE AZUFRE  
10950 mm LONG. X 5100 mm ANCHO X 2200 mm PROF.  
Pos= ATMOSFERICO  
Tos= 183°C  
CAP = 122.8 m<sup>3</sup>

**P-5A-B** BOMBA DE AZUFRE  
22.7 m<sup>3</sup>/hr  
ΔP = 2.81 Kg/cm<sup>2</sup>  
5.58 KW

**V-7** SEPARADOR DE GAS ACIDO  
1203 mm D.E. X 3048 mm L. S-s  
Pos= 1.054 Kg/cm<sup>2</sup> M  
Tos= 204.44°C

**EV-1** EDUCTOR DE SISTEMA DE BARRIDO

**I-1** INCINERADOR DE GAS DE COLA  
1524 mm DE CHIMENEA  
1828 mm DE BASE  
30478 mm ALTURA



**LISTA DE CAMBIOS REALIZADOS POR PROCESS OPTIMIZATION DURANTE LA INGENIERIA BASICA**

- 1.- SUSTITUCION DE MEDIDORES.
- 2.- INCLUIR DRENES ENCHAQUETADOS DE VAPOR EN LOS PUNTOS BAJOS.
- 3.- INCLUIR VÁLVULAS DE CONTROL Y SISTEMAS DE PARO DE EMERGENCIA.
- 4.- INCLUIR VÁLVULAS XV EN LAS LINEAS DE AIRE DE COMBUSTION Y ALIMENTACION DE GAS ACIDO AL H-3A.
- 5.- REDISEÑAR Y SUSTITUIR LA CÁMARA H-3A.
- 6.- REDISEÑAR UNA NUEVA LINEA DE BYPASS DE GASES CALIENTES.
- 7.- INCLUIR UN CONTROL "DAD" DE DOBLE DEMANDA DE AIRE, QUE INCLUYE AT-1 Y 3 Y FE-7.
- 8.- SUSTITUCION DE CATALIZADORES EN LOS REACTORES R-1 Y R-2.
- 9.- ADICION DE UNA TERCERA ETAPA DE REACCION R-3 (VER PLANO A-100-02).
- 10.- COLOCACION DE 2 TERMOPOZOS EN CADA UNO DE LOS REACTORES.
- 11.- INCLUSION DE UN NUEVO SISTEMA DE CONDENSACION DE AZUFRE.
- 12.- ADECUACION DEL SISTEMA DE VENTILACION EN LA FOSA V-8.
- 13.- ADICION DE UN ANALIZADOR EN LA LINEA DE SALIDA DEL E-7.
- 14.- MODIFICACIONES AL INCINERADOR DE LA CHIMENEA.

**Simbología**

**Área de oportunidad de mejora**

N.º	PROYECTO	FECHA	REVISOR	REVISADO POR	FECHA	REVISOR	REVISADO POR

ΠΡΟΪΟΝΤΕΣ ΑΡΧΗΓΟΙ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΑΕΘΡΑΪ - ΥΨΟΥ  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ

PROYECTO DE MEJORA A LA INGENIERIA BASICA DE UNA PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE EXISTENTE  
DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO BASE CON IDENTIFICACION DE AREAS DE OPORTUNIDAD

FECHA: DICIEMBRE 2014 No. CONTRATO: A-100-01



---

# CAPÍTULO IV

## DETERMINACIÓN DE ÁREAS DE OPORTUNIDAD O MEJORAS AL PAQUETE DE DISEÑO DEL PROCESO



#### 4.1 PROPUESTA PARA LA MEJORA TECNOLÓGICA DE LA INGENIERÍA BÁSICA.

Proponer una mejora a un proceso requiere de fundamentos técnicos que facilitan el identificar áreas de operación que pueden sufrir un cambio y mejorar el proceso significativamente. Estas mejoras pueden expresarse en propuestas de ingeniería que pueden significar el desarrollo de una nueva Ingeniería Básica que sería de utilidad si se requiere modificar el diseño de una planta para obtener productos con especificaciones diferentes a las actuales, o bien realizar cambios a la planta por ineficiencia de producción.

Durante el desarrollo de la Ingeniería Básica que se utilizó para el análisis de la planta existente, la compañía *Process Optimization LTD* realizó propuestas que se fundamentaron en métodos de operación de plantas existentes.

Para este trabajo se llevó a cabo un análisis de los procesos desarrollados para la recuperación de azufre y con ello se han identificado áreas de oportunidad que se fundamentan en la aplicación de tecnologías más recientes y su aplicación en otras plantas semejantes, en el conocimiento del proceso y sus fundamentos teóricos y en la aplicación de la Ingeniería Química de manera integral. Por ello, las propuestas para la mejora tecnológica de la Ingeniería Básica existente son las siguientes:

1. **Analizar la hidráulica de la línea de alimentación en L.B., para aumentar la presión de entrada a la planta.**
2. **Incluir medición de flujo del Gas Ácido en L.B. y un análisis continuo de H<sub>2</sub>S en las corrientes principales de medición del proceso.**
3. **Proponer la mayor eliminación posible de CO<sub>2</sub> de la corriente de alimentación.**
4. **Cambiar el tipo de quemador por uno de tecnología más reciente que no requiera de doble demanda de aire, pero que tenga un control óptimo con el incinerador.**
5. **En el Horno de Reacción térmica incluir ferrules de entrada cóncava, para cuidado térmico y mecánico.**
6. **Incluir una cama de TiO<sub>2</sub> en el segundo reactor.**
7. **Incluir sellos de azufre en todas las líneas hacia la fosa de recuperación.**
8. **Incluir agitadores, un analizador de H<sub>2</sub>S y un medidor de nivel en la fosa de recuperación.**
9. **Incluir una etapa de Recuperación de Calor en el Incinerador para obtener Vapor Sobrecalentado.**
10. **Incluir un control de suministro de Aire en la etapa de incineración.**



## 1. Analizar la hidráulica de la línea de alimentación en L.B.<sup>32</sup>, para aumentar la presión de entrada a la planta.

Se deberá analizar la hidráulica de la línea de interconexión entre la Planta Endulzadora de Gas y la Unidad Recuperadora de Azufre, debido a que, además de que puede tener puntos bajos que no se analizaron por *Process Optimization LTD*, debe tener una presión más alta pues durante el proceso se tienen varias caídas de presión, por accesorios, equipos y tubería. En la literatura dice que habitualmente, una planta de éste tipo tiene una presión de alimentación de 0.58 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 48°C.<sup>33</sup>

Bajo éstos criterios, se deberá tratar de mantener una presión de entrada en L.B. mayor a 0.6 kg/cm<sup>2</sup>, concluyendo así que en las bases de diseño está mal establecido este dato y que si bien, 0.28 kg/cm<sup>2</sup> es la presión que se tiene como referencia para el desarrollo de la ingeniería, éste valor debe ser la mínima presión requerida para el buen funcionamiento de la planta tratando en todo momento de que la presión se mantenga muy arriba de éste valor y además, tratar de que no haya altas caídas de presión en las corrientes de operación.

Con la presión propuesta por *Process Optimization LTD* de 0.44 kg/cm<sup>2</sup> se puede observar que el comportamiento de las corrientes de proceso si bien no es el óptimo, cumple con los requerimientos, aunque por ejemplo, en la línea proveniente de la recuperadora de calor hacia la fosa de recuperación (*Corriente 16 del Balance de Materia y Energía*) se cae la presión hasta un valor de 0.00 kg/cm<sup>2</sup>, y aunque esta línea lleve el azufre líquido por gravedad, puede haber taponamientos que se podrían evitar con un aumento de presión.

Es por ello que como solución se propone una mejora técnica para aumentar la presión en la línea hacia la unidad recuperadora de azufre. Primeramente, se debe analizar la hidráulica para conocer qué factores son los determinantes en la línea; asimismo, como solución se puede analizar la presión de salida de la torre absorbidora de la planta endulzadora de hidrocarburos y con ello su posible aumento de la misma.

Finalmente y como opción principal se propone aumentar el diámetro de la tubería, pues si bien el diámetro de la tubería existente es de **10" (0.254 m)**, para gases tenemos la siguiente ecuación:

$$\Delta P = \frac{\rho \mu l v^2}{2d}$$

<sup>32</sup> L.B.: Límite de Batería. Se refiere a la frontera de la planta en estudio.

<sup>33</sup> Sulfur Process Technology, THE LINDE GROUP, Oklahoma, USA. Expertos en Plantas de Azufre.



Dónde:

$$\Delta P = \text{Caída de Presión} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \right]$$

$$\rho = \text{Densidad} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\mu = \text{Coeficiente de fricción}$$

$$v = \text{Velocidad del gas} \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$d = \text{diámetro interno de la tubería} [m]$$

Con ésta ecuación se puede observar que la caída de presión es inversamente proporcional al diámetro, es decir, a medida que el diámetro sea mayor, la caída de presión disminuye en un tramo de tubería. En este caso no se conoce la longitud exacta de la tubería que alimenta la Unidad Recuperadora de Azufre, sin embargo, se sabe que se podría cambiar a un diámetro mayor comercialmente existente, para con ello asegurar una presión mayor en la tubería.

La elección de cualquier opción para mejorar la hidráulica es dependiente además del presupuesto que se requiera para realizar la modificación, y que en cierta forma el aumentar el diámetro de la línea existente es la más viable además por los beneficios que representaría el desmantelar la tubería, pues con ello se garantizaría un mejor comportamiento en las líneas de proceso para incrementar la eficiencia o bien, disminuir las fallas en el proceso de recuperación.

## **2. Incluir medición de flujo del Gas Ácido en L.B. y un análisis continuo de H<sub>2</sub>S en las corrientes principales de medición del proceso.**

Se recomendará además verificar la existencia, o en su caso, implementar un medidor de flujo en la corriente de entrada en L.B. para conocer la cantidad de flujo suministrada a la planta, con el fin de mantener un control óptimo tanto de la temperatura de operación, de la estabilidad de la flama y de la conversión, variables dependientes del suministro de gas ácido y del aire.



Para mantener un mejor control en la parte operativa del quemador térmico y la caldera de recuperación se incluirá una medición de nivel que tendrá un lazo con el suministro de agua de enfriamiento, con el fin de que los tubos de la cámara de recuperación de calor H-3B y del intercambiador E-5A/B siempre se encuentren inundados y no sufran daños mecánicos por cambios drásticos de temperatura.

El control de la planta se mejorará incluyendo los transmisores y medidores de temperatura dentro de las camas catalíticas, los cuales controlarán la apertura o cierre de las válvulas de flujo del bypass hacia los reactores catalíticos.

Se deberá conocer además del flujo en L.B. la composición de  $H_2S$  en la corriente, con el fin que de ésta composición esté siempre en el rango de diseño del gas ácido proveniente de la Planta Endulzadora a condiciones normales de operación (39%  $H_2S$  base seca).

El conocer la composición en el gas ácido es de suma importancia debido a que la composición mínima de gas ácido para mantener una flama estable se considera no menor a 20%  $H_2S$ , tomando como referencia el tipo de arreglo en el quemador, que es de flujo directo, y la cantidad de flujo de gas ácido.

La decisión de utilizar gas natural como combustible depende de la composición de gas ácido en la corriente pues fomentaría la combustión a través de un aumento en la temperatura en dado caso de que disminuya la composición de gas ácido.

En este caso no se sabe con exactitud la composición mínima de gas ácido que se puede tener en la planta, pero se sabe que se deberá mantener una alimentación constante en la planta y a una composición cercana a la de diseño por lo que se concluyó que la línea de gas combustible sólo se utilizará durante el arranque de la planta y en condiciones críticas o anormales, cuando haya algún fallo en la operación.

La compañía licenciadora deja inconclusa ésta decisión durante el desarrollo de la ingeniería y expresan además en el desarrollo del sumario de servicios auxiliares que la decisión la tomará el área operativa. Como parte de la ingeniería, es importante concluirlo bajo cálculos y criterios sustentables, ya que estas decisiones repercuten monetariamente en el suministro de servicios auxiliares.

Para poder conocer con mayor precisión la composición que se estará manejando a lo largo del proceso es sumamente requerido un analizador en la corriente de entrada en L.B. que indique la composición de gas ácido y un analizador adicional de  $H_2S$  en la línea de gas de cola.

El proceso no deberá operarse sin éstos instrumentos ya que permiten efectuar los ajustes necesarios para disminuir las variaciones por la concentración de  $H_2S$ , la concentración de hidrocarburos y el flujo de gas ácido. Algunos modelos propuestos son los siguientes: *Ametek 900*, *Ametek NSL 880* o *Brimstone 942* ilustrado en la **Figura IV.1**.



**Figura IV. 1** Esquema de Instalación de un analizador modelo Brimstone.

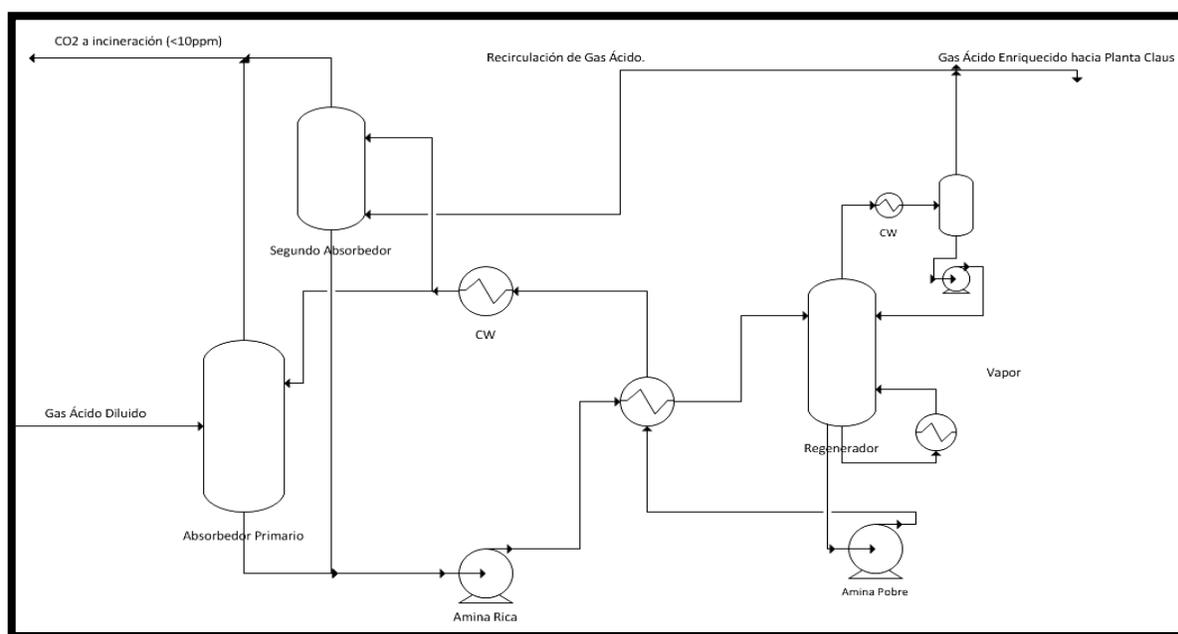
### **3. Proponer la mayor eliminación posible de $CO_2$ de la corriente de alimentación.**

La corriente de gas ácido en estudio tiene una composición de 39%  $H_2S$  y 60%  $CO_2$  base seca, por lo que esto puede representar la baja eficiencia de reacción tanto en la etapa térmica como en la etapa catalítica, debido a la posible formación de productos secundarios como el  $COS$  y el  $CS_2$ , que disminuyen la vida del catalizador utilizado en la segunda etapa del proceso además de disminuir la eficiencia en la recuperación de Azufre elemental ( $S_2$ ).

Para evitar el mal funcionamiento de la Unidad Recuperadora de Azufre Claus, se utilizan sistemas de captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , con el fin de separar el dióxido de carbono producido hasta obtener una corriente de gases altamente rica en  $\text{CO}_2$  y una corriente de rica en  $\text{H}_2\text{S}$  para su posterior tratamiento. Para poder aumentar la eficiencia en el proceso y el enriquecimiento de  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas de alimentación se puede utilizar un proceso de absorción doble.

Este proceso es sumamente utilizado cuando el gas de alimentación presenta un alto contenido de  $\text{CO}_2$ , provocando que el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  caiga por debajo de 10%, lo que hace la funcionalidad de la Unidad Recuperadora de Azufre más complicada.

El proceso de absorción doble se caracteriza por tener una absorción de dos pasos con un agente absorbedor primario o secundario, para poder separar el  $\text{CO}_2$  de la corriente de  $\text{H}_2\text{S}$ . En la **Figura IV.2** se puede observar que entra Gas Ácido diluido a una torre Contactora en donde se obtiene amina rica en gas ácido y se separa una corriente pobre en  $\text{H}_2\text{S}$ . Esta corriente pasa a una segunda torre contactora obteniendo una corriente con gas ácido purificado y una corriente con los contaminantes separados, en su mayor parte gran cantidad de  $\text{CO}_2$  que puede ser enviado a incineración.



**Figura IV. 2 Proceso de Absorción Doble con MDEA.**



El caudal de gases de combustión determina el tamaño del absorbedor, que representa la parte más importante en los costos totales de inversión. Otro factor determinante es la elección de recuperación exacta pues a medida que se aumenta la recuperación es requerido aumentar la altura de la columna de absorción. Finalmente, el caudal del solvente determina el tamaño de la mayor parte de los equipos del proceso.

Los procesos de absorción química constituyen el método más utilizado industrialmente para la separación de  $\text{CO}_2$  de un flujo de gases.

Sin embargo, existen otros métodos de separación; por ejemplo, la adsorción física del  $\text{CO}_2$  para lo cual se utilizan tamices moleculares o carbón activado para absorber el  $\text{CO}_2$ .

En estos procesos la desorción de  $\text{CO}_2$  se realiza variando las condiciones de presión y de temperatura. Actualmente no se ha alcanzado una etapa comercial para la utilización de esta tecnología pero se está investigando nuevos materiales absorbentes como zeolitas, hidrotalcitas (arcillas aniónicas) o materiales mesoporosos, para aumentar la eficiencia de absorción de  $\text{CO}_2$ .

Actualmente se están investigando sistemas híbridos entre membranas y procesos de absorción, lo cual permite reducir el tamaño de los equipos utilizados gracias al aumento de la superficie de contacto, que proporciona la membrana entre el gas y el líquido. Los estudios e investigaciones se centran en mejorar la capacidad de transporte de la membrana, esta capacidad de transporte depende no solo de la solubilidad del gas y de la difusión sino principalmente de la reactividad específica del gas con el componente de la membrana, conocido como conductor. Normalmente para separaciones de  $\text{CO}_2$  se utilizan carbonatos, aminas y sales fundidas.

La tecnología de separación de  $\text{CO}_2$  mediante membranas es una tecnología con bajos requerimientos, una tecnología compacta y modular, con posibilidad de añadir módulos conforme se incrementa el volumen de gases a tratar para precisar mejoras en la eficiencia y selectividad de separación para producir  $\text{CO}_2$  con el rendimiento y calidad que exigen las aplicaciones industriales.

Los procesos investigados en este trabajo para absorber  $\text{CO}_2$  son los más utilizados en la industria y su selección y ocupación dependerá principalmente de los requerimientos de la planta y del presupuesto existente. Para este caso, se recomendará un catalizador en la etapa catalítica, que se estudiará más adelante.

**4. Cambiar el tipo de quemador por uno de tecnología más reciente que no requiera de una doble demanda de Aire, pero que tenga un control óptimo con el incinerador.**

Con base en la necesidad de tener un quemador de alta eficiencia para poder quemar 1/3 de  $H_2S$  a  $SO_2$  y para quemar la totalidad de los hidrocarburos presentes en la alimentación, se debe elegir un quemador que cumpla con los requerimientos y que además mantenga una temperatura alta y el tiempo de residencia sea el adecuado para destruir completamente las impurezas. Por ello y con base al análisis realizado, el quemador tendrá las siguientes características:

- ◆ Será tipo **Duiker** de alta intensidad.
- ◆ Deberá tener una caída de presión muy baja, en un rango de 0.1 a 0.0015  $kg/cm^2$ .
- ◆ Deberá tener una temperatura de diseño mínima de 1000°C y máxima de 1600°C.
- ◆ La ignición será de encendido retráctil automático.
- ◆ Incluirá boquillas de inyección de gas ácido para mejorar la homogenización de la mezcla gaseosa.
- ◆ Deberá tener un material refractario de alta calidad.

Los quemadores tipo **Duiker** ( ilustrado en la Figura IV.3) aseguran mantener la relación de aire-gas ácido, una mayor destrucción de impurezas por la presencia de contaminantes como el  $CO_2$ , un mayor rendimiento en la etapa térmica logrando así gastos operativos más bajos y una disminución considerable en mantenimientos no programados.



**Figura IV. 3 Instalación en Campo de un Quemador Duiker.**



### **5. En el Unidad de Recuperación de Calor H-3B incluir Ferrules de entrada cóncava, para cuidado térmico y mecánico.**

Por las altas temperaturas manejadas en el horno para favorecer el equilibrio de la Reacción Claus hacia la producción de azufre elemental, es de suma importancia el cuidar la integridad mecánica de los equipos, pues de ello depende el óptimo funcionamiento y la durabilidad del diseño.

En la cámara de combustión principal junto con la unidad recuperadora de calor H-3B se convierte la mayor parte de  $H_2S$  a  $SO_2$  que después se obtiene como azufre elemental en la unidad recuperadora de calor por enfriamiento de la corriente de gas. Esto genera cambios térmicos en los límites de los equipos que pueden provocar daños al equipo si no tiene un material con alta resistencia a las altas temperaturas, y baja eficiencia de recuperación por las propiedades físicas de intercambio térmico que pierde cada equipo al someterse a una baja integridad mecánica.

Los extremos de entrada de los tubos de paso de la unidad recuperadora de calor H-3B están expuestos a los gases de combustión calientes y posiblemente a la llama por lo que para asegurar una larga durabilidad de los tubos el extremo de entrada de cada tubo deberá estar protegido por ferrules cerámicos ilustrados en la **Figura IV.4**, y específicamente de entrada cóncava que se extienden 75-150 mm fuera de la placa de los tubos, evitando así que los gases calientes entren en contacto directamente con el tubo y la placa del tubo.

Además, con los ferrules de cerámica de entrada cóncava se protege el espejo de la caldera de recuperación y la falla de la misma ayudando a mantener una hidráulica eficiente en el proceso por su arreglo que permite el paso de flujo continuo sin caídas de presión.

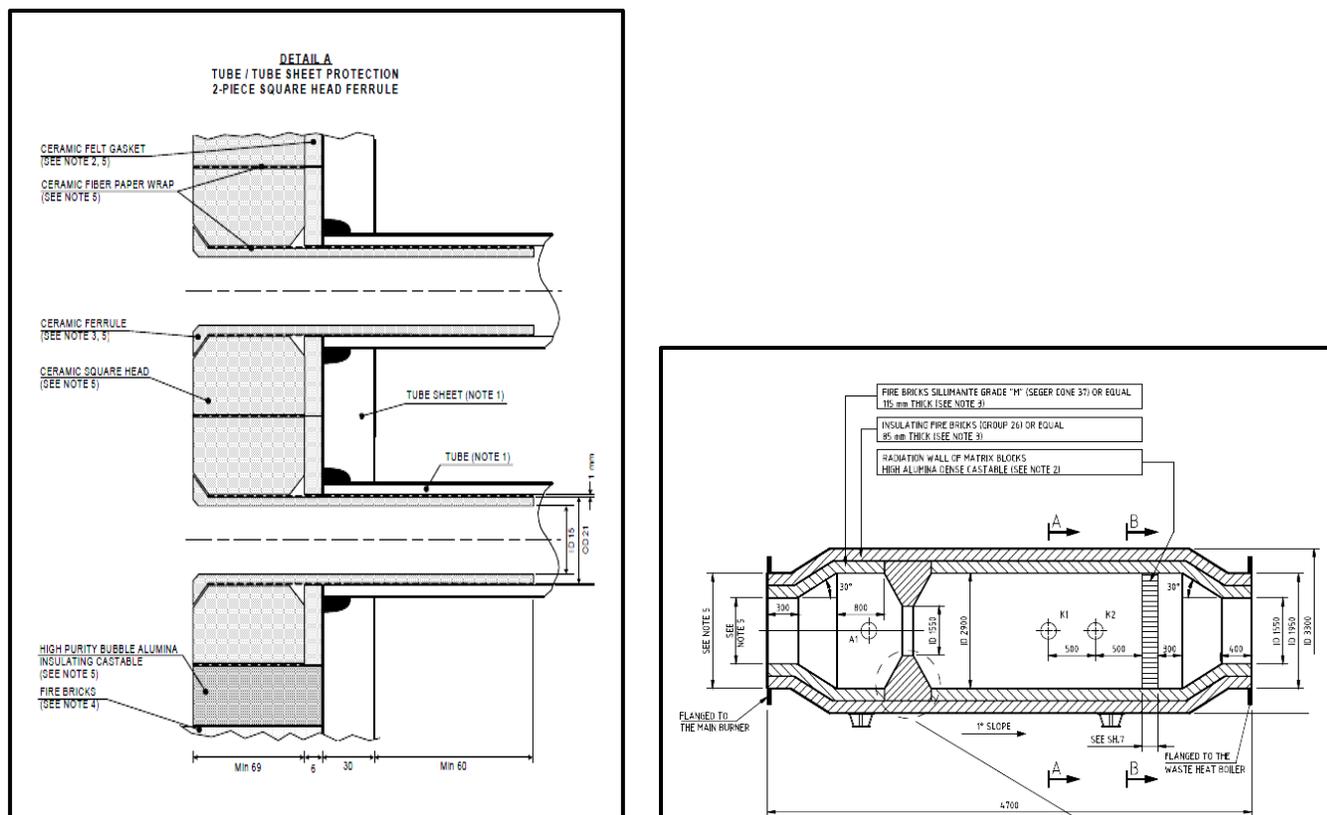


Figura IV. 4 Ferrules ilustrados en la entrada de los tubos y esquema de una Unidad Recuperadora de Calor.

## 6. Incluir una cama de $\text{TiO}_2$ en el segundo reactor.

Durante las recomendaciones hechas por el licenciador se propuso incluir una cama de  $\text{TiO}_2$  en el primer reactor, debido a que éste catalizador es de alta selectividad y permite la hidrólisis de  $\text{COS}$  y  $\text{CS}_2$ . Este catalizador debe tener además bajas caídas de presión y debe soportar diferencias altas de temperatura.

Considerando que la corriente de entrada a la Unidad Recuperadora de Azufre tiene mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  (60% mol base seca) que de  $\text{H}_2\text{S}$  (39% mol base seca) y que, de no incluir algún método separador de  $\text{CO}_2$  de la corriente de proceso tal como una absorción doble en el proceso de la Planta Endulzadora previa a la Unidad Recuperadora de Azufre, se recomendaría incluir una sección de  $\text{TiO}_2$  extra a la cama de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el segundo reactor, con el fin de que haya mayor conversión al haber mayores reacciones de hidrólisis y con ello recuperar más azufre líquido.



Esta metodología se recomienda principalmente porque, a pesar de que una cama de  $\text{TiO}_2$  es cara, asegura una mayor conversión de todos los productos secundarios además de que no se requiere mayor cantidad de equipos ni tampoco de solventes. Esta ventaja repercute de manera económica, pues no representaría un gasto en procura y construcción, sólo se tendría que dar un mantenimiento continuo.

Para los 2 reactores se podría utilizar un arreglo:

- ◆ CR-3S, Alúmina activada al 75% de la cama catalítica.
- ◆ CRS-31  $\text{TiO}_2$  al 25% de la cama catalítica.

Asimismo, analizando las temperaturas de entrada de cada reactor, se encontró que están por encima de las temperaturas de rocío hecho que podría disminuir la conversión pues, si bien deben estar a  $10^\circ\text{C}$  arriba del punto de rocío del azufre para evitar que haya condensación del gas ácido, se podrían disminuir un poco más implementando un control óptimo en la entrada de cada reactor, con el fin de que si disminuye la temperatura se mande una relación mayor de flujo de gas ácido del bypass.

Estas temperaturas podrían optimizarse siguiendo las temperaturas teóricas para cada reactor por lo que se propondría que fueran, de acuerdo a la **Tabla IV.1**:

**TABLA IV. 1 Intervalos de temperatura teóricos para los Reactores Catalíticos.**<sup>34</sup>

	Intervalo de Temperatura Teórico( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta\text{T}$ recomendado ( $^\circ\text{C}$ )	Intervalo Real Propuesto ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta\text{T}$ Real Propuesto ( $^\circ\text{C}$ )
Reactor 1 (R-1)	232-300	44-100	240-330	90
Reactor 2 (R-2)	200-227	14-33	205-236	31
Reactor 3 (R-3)	192-200	3-8	200-206	6

Con ello, en el último reactor habría una diferencia de temperaturas mayor que podría evitar a toda costa la sulfatación del catalizador, ayudando así a incrementar la conversión catalítica global del proceso. Se confirma además que la cama de  $\text{TiO}_2$  debe ser colocada en la parte inferior de la cama para protegerla de la contaminación. Los reactores deben tener una carcasa protegida contra incendios de azufre. Además, para todas las líneas de condensación de azufre líquido, no nada más para el primer reactor, se recomienda instalar sellos de azufre, con el fin de reducir el arrastre de azufre y para bajar el punto de rocío en el reactor.

<sup>34</sup>Tuller, William N., The Sulphur Data Book, McGraw Hill, 1954.



## **7. Incluir sellos de azufre en todas las líneas hacia la fosa de Recuperación.**

En la etapa de recuperación de azufre líquido es recomendable instalar sellos de azufre, los cuales tienen la función de separar el azufre líquido de los gases de proceso para enviar sólo la corriente líquida a la fosa de recuperación y con ello implementarse como salvaguarda para evitar que haya altas concentraciones de vapores que puedan dañar al personal o al medio ambiente. Estos sellos de azufre deben tener una cama de líquido suficientemente grande para soportar la presión de funcionamiento máxima esperada.

## **8. Incluir agitadores, un analizador de H<sub>2</sub>S y un medidor de nivel en la fosa de recuperación.**

Con el fin de mejorar la seguridad en la planta y con ello optimizar la modernización tecnológica, se proponen agitadores en la fosa de recuperación, para mejorar la separación de las fases líquido-sólido para que el eductor succione mayor cantidad de gases que serán enviados al quemador y así evitar accidentes al personal y en la planta al manejar una concentración menor a la del nivel de explosividad del H<sub>2</sub>S.

El sistema se complementa con la mampara que separa la fosa en dos secciones, una donde se concentra todo el azufre líquido que será enviado con las bombas de azufre al tren de comercialización de azufre y la sección de agitación, que es la que concentra la mayor cantidad de vapores que son succionados a vacío con el eductor de vapor.

El analizador es propuesto también como una salvaguarda para la seguridad de la operativa y de la planta; este tendrá la función de analizar y detectar la concentración de H<sub>2</sub>S en la fosa de recuperación. Asimismo esta función hará que, en dado caso que aumente la concentración en la fosa se tomarán medidas de control en el proceso aguas arriba, ya que esto indicará que la reacción está por debajo de la conversión que debería tener y ello implicaría que todo el proceso tenga una baja eficiencia y se tengan riesgos operativos. El venteo propuesto por el licenciador es una medida preventiva que puede implementarse en conjunto con el analizador, pues el venteo estará siempre cerrado salvo alguna sobrepresión en la fosa que requiera liberarse si el eductor es tapado. El medidor de nivel indica el nivel de azufre líquido en la fosa de recuperación, que, en dado caso que supere la cantidad de almacenamiento se abrirá la Válvula Controladora de Flujo que abre hacia el tren de solidificación o línea de azufre líquido hacia llenaderas.



Esta medida preventiva es necesaria, debido a que el almacenamiento de azufre debe ser por un rango no mayor a 3 días, según los requerimientos.

### **9. Incluir una etapa de Recuperación de Calor en el Incinerador para obtener Vapor Sobrecalentado.**

En los equipos recuperadores de Calor del Proceso Claus se utilizó agua tratada para condensar el azufre elemental producido y enviarlo hacia la fosa de recuperación; entonces, a través de un intercambio térmico el agua se obtiene como Vapor de Baja Presión, que sirve para suministrar la energía requerida al Complejo Procesador de Gas.

El vapor es la fuente de calor más ampliamente utilizada en plantas químicas, en este caso se obtiene Vapor de Baja Presión por los requerimientos específicos y por la presión a la que es suministrada el agua de en el Complejo Procesador de Gas; sin embargo, la potencia energética del vapor puede ser aumentada y se puede obtener además un vapor con mayor energía calorífica y mayor calidad sin gastar recursos adicionales gracias a las altas energías exotérmicas manejadas en el proceso.

Actualmente se obtiene vapor saturado a una presión de  $3.5 \text{ kg/cm}^2$ . Regularmente el vapor de baja presión se utiliza para calentamiento moderado, limpieza, esterilización y purga, presentando algunas ventajas energéticas debido a que mantiene un calentamiento continuo.

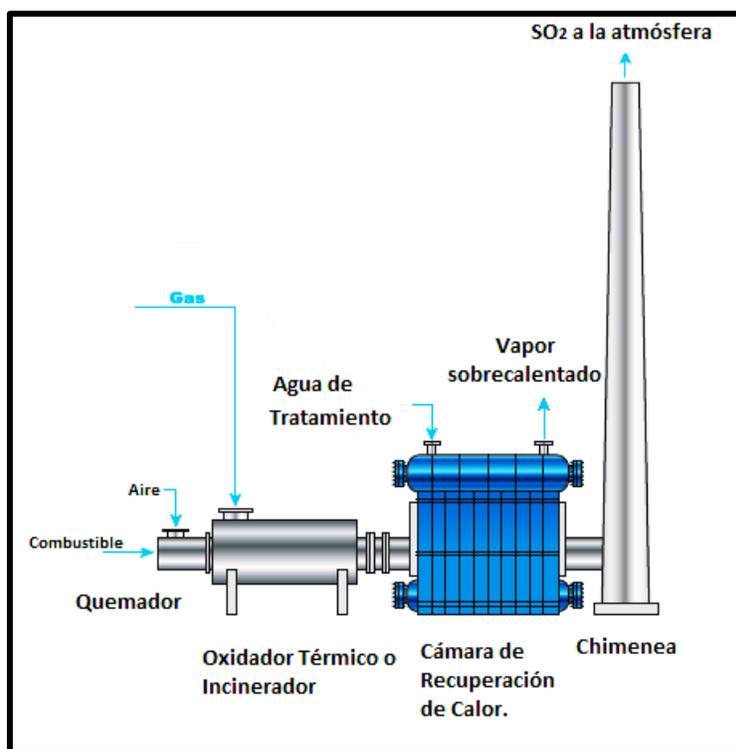
Sin embargo, desde el punto de vista energético el vapor sobrecalentado, además de ser utilizado para calentamiento, es utilizado para generación de electricidad, manteniendo mayores ventajas operativas; por ejemplo, no se generan condensados dentro de los equipos en operaciones normales, minimizando así el riesgo a daños ocasionados por la erosión.

Por ello y aprovechando el potencial energético de la Unidad Recuperadora de Azufre, se recomienda que el vapor se genere sobrecalentado, con el fin de no condensar gotas de agua durante el traslado de vapor hacia el cabezal, pues podría generar erosión en las tuberías por condensación del vapor y por la velocidad a la que viaja en la tubería. El vapor sobrecalentado requiere mantener una velocidad continua y podría requerir materiales más resistentes para la construcción de equipos.

El vapor obtenido se envía hacia el Complejo Procesador de Gas y a las plantas aledañas que lo requieran, lo que puede generar ingresos económicos mayores si es sobrecalentado. Adicionalmente, si se aumenta la presión de vapor se generaría de igual

forma un mayor ingreso pues el costo por Vapor de Baja Presión es de aproximadamente **2.003 x10-6 USD/BTU**, mientras que el Vapor de Media Presión tiene un costo aproximado de **2.319 x10-6 USD/BTU**<sup>35</sup>, lo que indica que a mayor cantidad de calor, mayor costo por kg de servicio industrial, cifras que en términos mayores sugieren un mayor ingreso por **Vapor de Media Presión**.

Por ello y con el fin de optimizar recursos y aumentar la eficiencia energética en el balance de vapor, se recomienda incluir una etapa de recuperación de calor en el incinerador, para aprovechar la energía generada en el quemador y poder sobrecalentar el vapor obtenido en la Unidad Recuperadora de Azufre. Esta cámara recuperadora de Calor se esquematiza en la **Figura IV.5**.



**Figura IV. 5 Arreglo propuesto de una cámara de Recuperación de Calor en el Incinerador.**

Se requeriría entonces de un mayor suministro de agua tratada pero se tendrá la ventaja de obtener un vapor sobresaturado. Esto permite implementar una propuesta integral al reutilizar y aprovechar las altas energías exotérmicas obtenidas en el incinerador para así optimizar el vapor que se suministra al complejo, sin necesidad de tener algún otro equipo de intercambio térmico.

<sup>35</sup> Cifras Obtenidas de programa *Aspen Capital Cost Estimator*, Versión 2012.



Adicionalmente, el implementar un atemperador de vapor ayuda a reducir la temperatura en la línea de vapor con el fin de obtenerlo a las características que se requieran para su venta. La regulación del atemperador se hace con una válvula de control en la línea de agua utilizando la señal de la temperatura en la descarga.

El incinerador en una Unidad Recuperadora de Azufre es de suma importancia, pues determina la cantidad de  $\text{SO}_2$  que debe emitirse a la atmósfera, teniendo como base en este caso la NOM-137-SEMARNAT-2013.

Bajo esta premisa se verificó el diseño del incinerador y la elevación de la chimenea para la liberación de  $\text{SO}_2$ , que depende principalmente del tamaño de la Unidad Claus, el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas ácido y la ubicación geográfica. En este caso, la chimenea existente es de 30 m de altura, por lo que es suficiente para la capacidad de la planta y no se requiere cambio.

#### **10. Incluir un control en el suministro de Aire en la Etapa de Incineración.**

Para poder llevar a cabo una combustión eficiente del  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y de todos los productos remanentes del proceso Claus se requiere un quemador el cual maneja gas combustible y aire para mantener una temperatura alta y poder asegurar la combustión, con el fin de cumplir con el valor de emisiones a la atmósfera requerido de no mayor a 10 ppm.

El incinerador existente está diseñado para funcionar con una presión inferior a la atmosférica, implementando el uso del eductor que tiene la función de mantener la concentración en el proceso de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2$  menor al 3%. El eductor succiona y envía los vapores de éstos compuestos hacia el quemador haciendo combustión de los mismos a través del flujo de aire controlado por amortiguadores a una concentración de Oxígeno entre 2-3%. Sin embargo, en el paquete entregado por el licenciador no hay un control de gas combustible, teniendo un posible exceso de gasto del servicio. Adicionalmente *Process Optimization LTD* propuso el uso de un indicador de temperatura en la chimenea la cual se debe mantener a un valor no mayor a  $600^\circ\text{C}$ , conforme a la NOM-137-SEMARNAT-2013 anexa.

El implementar un control de temperatura en la chimenea no mantiene un nivel de prevención alto. Una medida preventiva de aumento de la temperatura se tendría que tomar, tomando como consideración la actualización de la ingeniería, en la parte de la Unidad Recuperadora de Calor, en donde se debería registrar la temperatura para



manejar un control en el suministro de gas para el incinerador térmico. Este Controlador Indicador de Temperatura (TIC) enviaría una señal a una válvula para apertura del suministro de gas combustible, en caso de que disminuya la temperatura, o cierre de la misma, en caso de un aumento considerable en la temperatura de combustión.

Asimismo, permitiría conocer la temperatura de trabajo en la parte de recuperación térmica lo que permitiría predecir si se está llevando a cabo la combustión y si se está obteniendo el vapor a las condiciones requeridas. Adicionalmente, se podría conocer la temperatura de suministro a la chimenea, la cual debe cuidarse continuamente.

Adicionalmente el analizador implementado en la chimenea de incineración enviará la concentración emitida de  $\text{SO}_2$  hacia el control de suministro de aire en la etapa térmica, en caso de que aumente o disminuya, para la posible corrección en la entrada del proceso; no se recomienda la medición en otro punto pues es más efectiva la medición de los productos de incineración finales para su posible corrección inmediata, siendo esto posible por el tiempo de residencia del gas en todo el proceso, el cual es de 3 a 5 segundos.

#### **4.1.1 Alternativas de Comercialización y Almacenamiento.**

El azufre es recuperado de los procesos de endulzamiento del gas natural amargo y de los derivados del petróleo, siendo entonces un producto residual de los procesos más utilizados en la industria petrolera. La producción diaria de azufre en la industria de gas y de refinación asciende a 3,500 toneladas, lo que conduce a una indeseable vinculación del desempeño de las operaciones petroleras principales con la continuidad y logística de los procesos de obtención y de mercado de azufre.

Durante mucho tiempo, México se enfocó en centralizar el comercio de azufre hacia Tampa, Florida en donde se compra en estado líquido. Sin embargo, el mercado de azufre líquido ha sufrido bajas significativas por los riesgos que el almacenamiento y comercialización en estado líquido representa debido a que, cuando el azufre se comercializa en estado líquido, se debe tener almacenado y calentado con vapor para mantenerse a un rango de temperatura entre 130-140°C en fosas de almacenamiento que normalmente están diseñadas para una capacidad máxima de 3 días de almacenaje.



Por ello, si el azufre líquido no es exportado antes del límite de almacenamiento de la fosa, ésta llegaría a su límite máximo de volumen por lo que se tendría que disminuir o **parar** la producción de la Unidad Recuperadora de Azufre y por ende, se tendrían que parar los procesos antecesores a ésta unidad. Es por ello que muchas veces, para evitar **paros no programados** se tiraba todo el azufre en los patios de las plantas de operación, conduciendo así a la contaminación de todo el azufre que pudiese venderse y a la contaminación de los suelos y del aire atmosférico.

Adicionalmente, el traslado de azufre en fase líquida tal y como se realiza actualmente, es muy costoso y riesgoso pues, según la literatura internacional, se han registrado alrededor de 28 mil accidentes en el mundo que han segado vidas y provocado severos problemas ambientales. Esta suma de costos asociados a la extracción, transporte con calentamiento, operación y riesgos hacen poco rentable la comercialización de azufre líquido, especialmente con los precios actuales que oscilan alrededor de 40<sup>36</sup> dólares la tonelada de azufre.

Sin embargo, han aumentado los países comercializadores de azufre siendo las principales subregiones productoras y exportadoras: América del Norte, Europa Occidental, Asia, Europa del Este y Asia Central.

Existen dos mercados independientes de azufre: **líquido y sólido**. Para el azufre líquido hay tres mercados: Estados Unidos, Europa Occidental y Japón. **El resto del mundo demanda azufre sólido**.

Actualmente Petróleos Mexicanos exporta en su mayoría azufre líquido, lo cual sabiendo que la mayoría del mercado demanda azufre sólido, representa un atraso tecnológico-comercial limitando así el mercado de exportación e inhibiendo la posible comercialización y ganancia por venta de azufre.

Por ello, se han estudiado las ventajas que representa el manejar azufre sólido. Una de ellas es que se abriría el mercado de exportación hacia los principales compradores de azufre (China) sin tener aumento en los costos de transportación. Otra ventaja es el no tener que manejar calentamiento en su transportación, pues una vez solidificado se almacena en costales que pueden ser o no vendidos sin representar algún riesgo potencial a los trabajadores cercanos al área de almacenamiento. Por todo esto, la solidificación de azufre líquido, a través de la aplicación de una tecnología de solidificación controlada, permitiría el manejo del azufre sólido de una manera fácil y segura que garantizaría la mayor preservación de la calidad del producto sólido.

<sup>36</sup> Datos de Pemex Gas y Petroquímica Básica, 2015.



Sin embargo, se debe permitir al mismo tiempo la comercialización de azufre líquido, para poder garantizar la continuidad de las operaciones de los Centros Procesadores de Gas y de las Refinerías, teniendo así una mayor seguridad en la producción, recuperación, manejo, transporte y almacenamiento de azufre al mismo tiempo que se permitiría diversificar los esquemas de comercialización con la incursión en nuevos mercados de azufre sólido en adición al mercado de azufre líquido.

#### 4.1.2 Propuesta para Solidificación de Azufre.

La tendencia mundial ha sido negociar y especificar las operaciones mercantiles modernas del azufre, en su estado sólido como partículas. Para ello, se transforma el azufre líquido a sólido, satisfaciendo los requisitos del proceso de producción, de la seguridad y de la protección al medio ambiente, obteniendo un producto física y químicamente estable y de tamaño uniforme, siendo más accesible su transportación, almacenaje y aprovechamiento. Analizando las ventajas que representa la comercialización y almacenamiento de azufre en sus dos estados físicos, se propone adecuar la Unidad Recuperadora de Azufre ubicada en el Centro Procesador de Gas de Matapionche, Veracruz, para poder abrir el mercado de azufre y producir no sólo en estado líquido, sino también producir y comercializar azufre sólido. Para poder permitir abrir el mercado de azufre sólido, se deben estudiar algunas tecnologías existentes para la solidificación y/o granulación de azufre.

A continuación se realiza una breve descripción del proceso de cada una de las tecnologías encontradas para finalmente poder seleccionar y proponer una alternativa óptima para solidificación.

##### ◆ **Banda Transportadora y Granuladora de Azufre a partir de enfriamiento.**

Este proceso es el más utilizado para granular azufre porque no requiere muchos servicios y aprovecha la baja temperatura del punto de fusión del azufre (116°C), lo que hace el proceso muy costeable.

Existen varias patentes, entre ellas la tecnología **SANDVIK STEEL BELT**; el proceso propuesto por ésta compañía consiste básicamente en que un cabezal giratorio carga el azufre líquido a la banda transportadora que se mueve a una velocidad uniforme usando un distribuidor especial que está en función de la viscosidad del azufre. La temperatura de la banda transportadora es controlada por medio de un sistema de pulverización de agua, manteniéndose fría para que de esta manera permita al azufre ser solidificado y granulado

rápidamente mientras que es transportado. Adicionalmente, las principales características técnicas de éste proceso son:

- **Capacidad Máxima de la Banda Transportadora:** 6,000 kg/h. Se pueden utilizar granuladores en paralelo para aumentar la capacidad.
- **Temperatura de alimentación de Azufre:** mayor o igual a 320°C.
- **Tasa de producción:** mayor o igual a 95%.
- **Consumo de energía:** +/- 8kW.
- **Especificaciones del Agua de Enfriamiento:** Temperatura igual o menor a 30°C, flujo igual o menor a 20 m<sup>3</sup>/h (88 GPM).
- **Diámetro de la partícula de azufre obtenida:** 3-6 mm con un espesor de 1-2 mm.
- **Temperatura del Producto:** 50-65°C.
- **Humedad del Azufre sólido:** igual o menor a 0.5%.
- **Ángulo de Reposo<sup>37</sup>:** 30°.

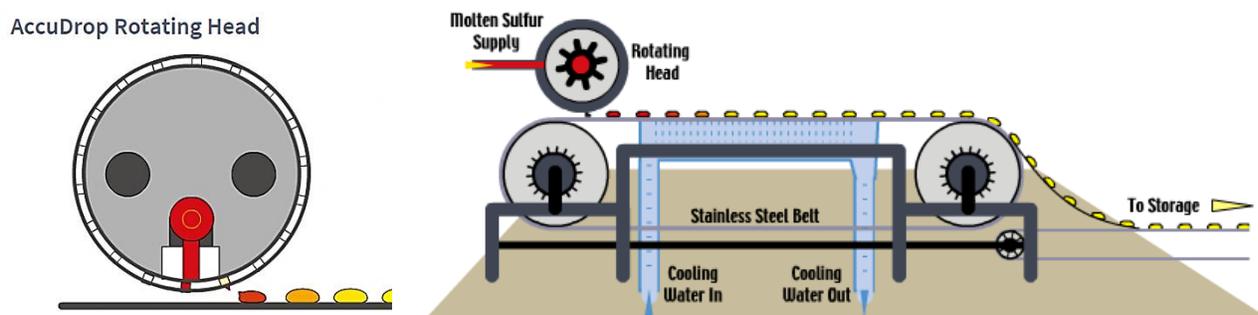


Figura IV. 6 Banda Solidificadora de Azufre.

#### ◆ Proceso de Granulación con Torre Enfriado por Aire.

Este proceso consiste en que el azufre fundido cae desde la parte superior de la una torre distribuyéndose a lo largo de la misma y enfriándose por medio de boquillas rociadoras; adicionalmente desde el fondo de la torre se suministra aire; entonces, el azufre líquido se enfría y se solidifica por el aire que sube a contracorriente. El azufre sólido se recoge en la parte inferior de la torre.

<sup>37</sup> Ángulo de Reposo: Ángulo formado cuando se acumula azufre a granel sobre el suelo, quedando apilado en forma de cono.

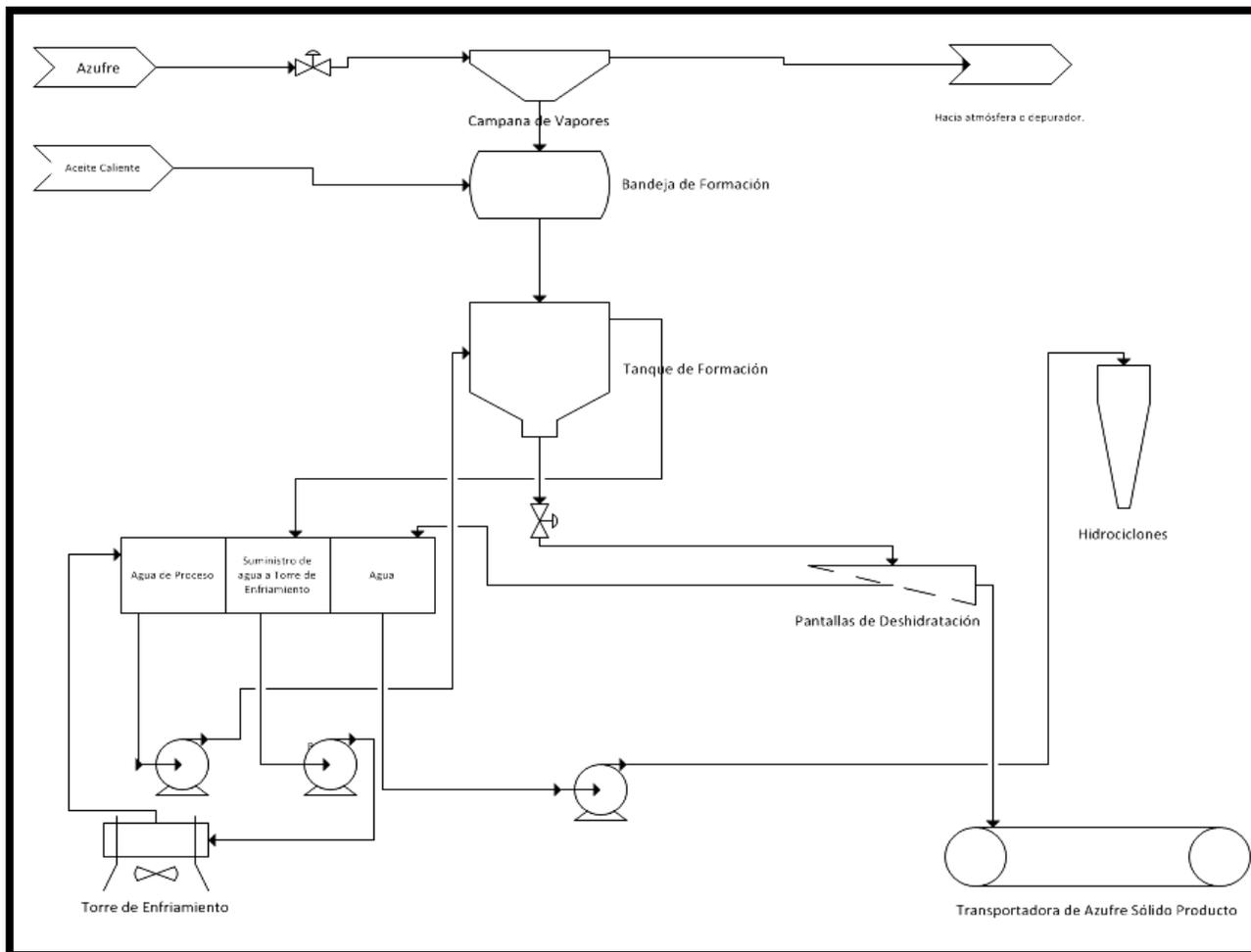


◆ **Proceso de Granulación con Torre Enfriado por Agua.**

El proceso consiste básicamente en que el azufre líquido se filtra y se transporta a un tanque de almacenamiento, donde se mantiene a una temperatura de entre 130° a 140°C con aceite caliente. Después es enviado a un tanque de almacenamiento que es bañado con agua para formar partículas de azufre. El azufre fino que no puede ser utilizado como producto final se retorna a la fosa de azufre, y después de ser condensado, se transporta nuevamente por una bomba hacia el tanque del azufre líquido.

Sin embargo, en el proceso existen ciertas desventajas, como una baja conductividad térmica y un alto calor específico, por lo que es necesario mantener los gránulos de azufre en suspensión hasta que se endurezcan, además de que produce esferas de tamaño uniforme. Tiene la ventaja de que la pequeña cantidad de humedad adherida a la superficie de los gránulos durante el proceso asegura que no habrá polvo de azufre mínimo eliminando el potencial de incendio o explosión.

Las características técnicas del producto son: el **gránulo estándar del azufre** producido es de 1 a 6 mm de diámetro, con 2.0% en contenido de agua, 1.100 kg/m<sup>3</sup> en **densidad a granel** y 32° en el **ángulo de reposo**.



**Figura IV. 7 Proceso de Granulación Enfriado por Agua.**

Si bien cada una de las tecnologías analizadas en este apartado produce azufre sólido, tiene diferentes especificaciones tanto de sus servicios como de sus productos, los cuales difieren principalmente en calidad, cantidad de humedad, tamaño de la partícula y en la cantidad de servicios utilizados, así como el impacto ambiental que representa cada una de éstas tecnologías.

Para poder implementar un tren de solidificación se deberá especificar las características del producto requerido tales como la forma y tamaño, el contenido de humedad, densidad, compactación y ángulo de reposo del azufre.



Asimismo, se tendrá que conocer la cantidad de producción requerida, así como el factor de servicio y el porcentaje de sobre diseño considerado. Se debe tomar en cuenta además las características y consumos garantizados de servicios auxiliares y las características y cantidades de efluentes que se generen incluyendo vapores contaminados.

Estudiando éstas 3 tecnologías y tomando en cuenta todos éstos parámetros para su selección se podría recomendar la implementación de una **Banda Transportadora y Granuladora de Azufre a partir de enfriamiento.**

Esta tecnología tiene mayores ventajas, por ejemplo, da la opción de manejar producciones grandes de azufre lo cual está bien en caso de que llegue a aumentar la producción de azufre sólido; además, el costo de los servicios es mínimo pues se recircula el agua sin tener tanta pérdida por evaporación debido a que el agua se maneja a una temperatura aproximada de 30°C.

Esta Banda Transportadora y Granuladora de Azufre deberá ser adicional a la línea de distribución líquida existente. Todo el azufre recuperado, tanto líquido como sólido, se tendría que enviar a la Terminal Marítima de Distribución de Azufre (TMDA), ubicada en Coatzacoalcos, Veracruz. Actualmente esta planta cuenta con una capacidad de producción mínima de 360 mil toneladas anuales, lo que representa el tener la capacidad necesaria para la exportación de todo el azufre que envíen para exportación.

El ampliar el negocio de azufre hacia la solidificación representaría optimizar la logística del azufre fortaleciendo la orientación de los clientes hacia los nuevos mercados y superando la limitación de exportación hacia el mercado de Tampa, Florida. Asimismo, los ahorros por el menor consumo energético y por operar de forma competitiva permitirán obtener favorables beneficios de los ingresos por venta.

Para ampliar el mercado de azufre se tendrían que estudiar y conocer nuevos horizontes. Por ejemplo, en los últimos años el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) ha puesto su atención a un programa de desarrollo tecnológico<sup>38</sup> para dar valor agregado al azufre, en la agricultura, construcción e industria energética. Se ha estudiado entonces que se puede promover el mercado de los fertilizantes nacionales pues actualmente basan su estructura en Ácido Fosfórico y Fosfatos de Amonio. Con ello se fortalecería el mercado de fertilizantes a través del abasto efectivo del azufre para fomentar el desarrollo del campo mexicano.

---

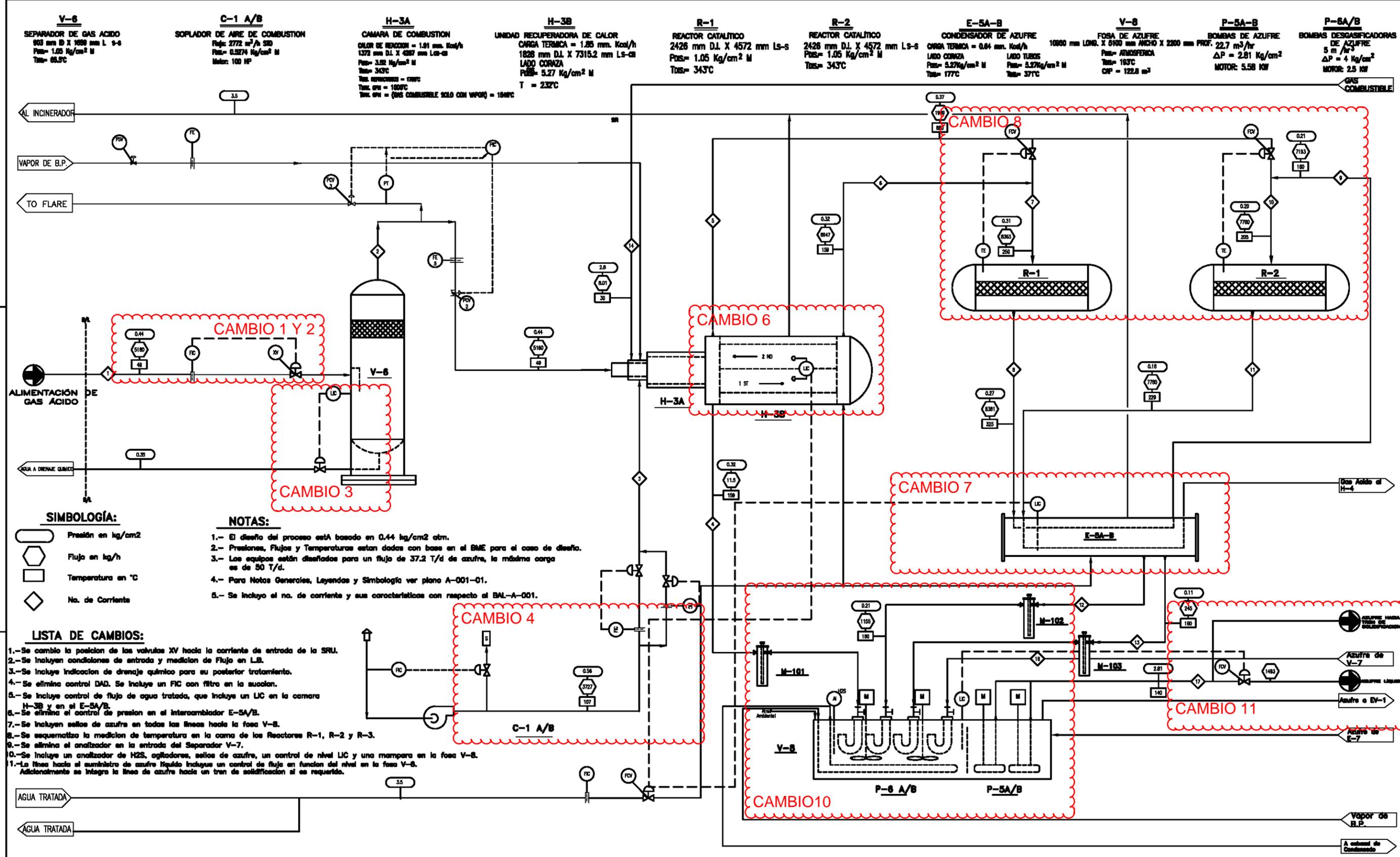
<sup>38</sup> Gerencia de Comunicación Social y Relaciones Públicas, IMP: "Tecnologías del IMP dan valor agregado al azufre" *La Revista de la Industria Petrolera, PetroQuiMex*, 2005.



---

## 4.2 DOCUMENTOS INVOLUCRADOS EN LA PROPUESTA DE MEJORA TECNOLÓGICA.

### 4.2.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO.



**V-6**  
SEPARADOR DE GAS ACIDO  
903 mm Ø X 1690 mm L. 1-4  
PDS= 1.05 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 65.3°C

**C-1 A/B**  
SOPLADOR DE AIRE DE COMBUSTION  
Flujo: 2772 m<sup>3</sup>/h STD  
PDS= 0.5274 Kg/cm<sup>2</sup> M  
Motor: 100 HP

**H-3A**  
CAMARA DE COMBUSTION  
CARGA DE REACCION = 1.91 mm. Kcal/h  
1373 mm D.L. X 4307 mm L.S-Ø  
PDS= 3.52 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 343°C  
TDS REACCION = 180°C  
TDS SW = 180°C  
TDS SW = (SIN COMBUSTIBLE SOLO CON VAPOR) = 184°C

**H-3B**  
UNIDAD RECUPERADORA DE CALOR  
CARGA TERMICA = 1.85 mm. Kcal/h  
1828 mm D.L. X 7315.2 mm L.S-Ø  
LADO CORAZA  
PDS= 5.27 Kg/cm<sup>2</sup> M  
T = 232°C

**R-1**  
REACTOR CATALITICO  
2426 mm D.L. X 4572 mm L.S-Ø  
PDS= 1.05 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 343°C

**R-2**  
REACTOR CATALITICO  
2426 mm D.L. X 4572 mm L.S-Ø  
PDS= 1.05 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 343°C

**E-5A-B**  
CONDENSADOR DE AZUFRE  
CARGA TERMICA = 0.84 mm. Kcal/h  
LADO CORAZA LADO TUBOS  
PDS= 5.27 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 177°C  
PDS= 5.27 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 371°C

**V-8**  
FOSA DE AZUFRE  
10850 mm LONG. X 5100 mm ANCHO X 2200 mm PROF.  
PDS= ATMOSFERICA  
TDS= 183°C  
CAF = 122.8 m<sup>3</sup>

**P-5A-B**  
BOMBAS DE AZUFRE  
22.7 m<sup>3</sup>/hr  
ΔP = 2.81 Kg/cm<sup>2</sup>  
MOTOR: 5.58 KW

**P-6A/B**  
BOMBAS DESGASIFICADORAS DE AZUFRE  
5 m<sup>3</sup>/hr  
ΔP = 4 Kg/cm<sup>2</sup>  
MOTOR: 2.5 KW

**SIMBOLOGÍA:**  
 Presión en kg/cm<sup>2</sup>  
 Flujo en kg/h  
 Temperatura en °C  
 No. de Corrientes

**NOTAS:**  
 1.- El diseño del proceso está basado en 0.44 kg/cm<sup>2</sup> atm.  
 2.- Presiones, Flujos y Temperaturas están dadas con base en el BME para el caso de diseño.  
 3.- Los equipos están diseñados para un flujo de 37.2 T/d de azufre, la máxima carga es de 50 T/d.  
 4.- Para Notas Generales, Leyendas y Simbología ver plano A-001-01.  
 5.- Se incluyó el no. de corriente y sus características con respecto al BAL-A-001.

**LISTA DE CAMBIOS:**  
 1.- Se cambia la posición de las válvulas XV hacia la corriente de entrada de la SRU.  
 2.- Se incluyen condiciones de entrada y medidor de Flujo en L.B.  
 3.- Se incluye indicación de drenaje químico para su posterior tratamiento.  
 4.- Se elimina control DAD. Se incluye un FIC con filtro en la succión.  
 5.- Se incluye control de flujo de agua tratada, que incluye un LIC en la cámara H-3B y en el E-5A/B.  
 6.- Se elimina el control de presión en el intercambiador E-5A/B.  
 7.- Se incluyen sellos de azufre en todas las líneas hacia la fosa V-8.  
 8.- Se esquematiza la medición de temperatura en la cama de los Reactores R-1, R-2 y R-3.  
 9.- Se elimina el analizador en la entrada del Separador V-7.  
 10.- Se incluye un analizador de H<sub>2</sub>S, agitadores, sellos de azufre, un control de nivel LIC y una mampara en la fosa V-8.  
 11.- La línea hacia el suministro de azufre líquido incluye un control de flujo en función del nivel en la fosa V-8. Adicionalmente se integra la línea de azufre hacia un tran de solidificación si es requerido.

NO.	FECHA	REVISIÓN	REVISOR	REVISADO POR	COMENTARIOS

DR. ALBERTO BARRA GIL INGENIERO EN QUÍMICA DR. ALBERTO ALVARO P. INGENIERO EN QUÍMICA DR. RAFAEL MARTÍNEZ BARRA INGENIERO EN QUÍMICA	DR. ALBERTO BARRA GIL INGENIERO EN QUÍMICA DR. ALBERTO ALVARO P. INGENIERO EN QUÍMICA DR. RAFAEL MARTÍNEZ BARRA INGENIERO EN QUÍMICA	PROPUESTA DE MEJORA A LA INDUSTRIA BÁSICA DE UNA PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE EXISTENTE DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO MODIFICADO TÍTULO DE INGENIERIA QUÍMICA CURSO DE INGENIERIA DE PROCESOS DE UN SUPERIOR, VAL.	FOLIO N.º A-100-01 DE 0
---	---	---	-------------------------------

**H-4**  
RECALENTADOR  
CALOR DE REACCION = 0.084 mm. Kcal/h.  
813 mm D.I. X 4298 mm LS-CB  
PDS= 3.52 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 343°C  
TDS= REFRACIARIOS = 1750°C  
TANK OPN = 245°C (TEMP. DE CONTROL = 1700°C)

**R-3**  
REACTOR CATALITICO  
2273 mm. D.I. X 4572 mm L S-S  
PDS= 3.52 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 343°C

**E-7**  
CONDENSADOR DE AZUFRE  
CARGA TERMICA = 0.36 MM Kcal/h  
LADO CORAZA LADO TUBOS  
PDS= 5.27 Kg/cm<sup>2</sup> M PDS= 5.27 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 343°C TDS= 343°C

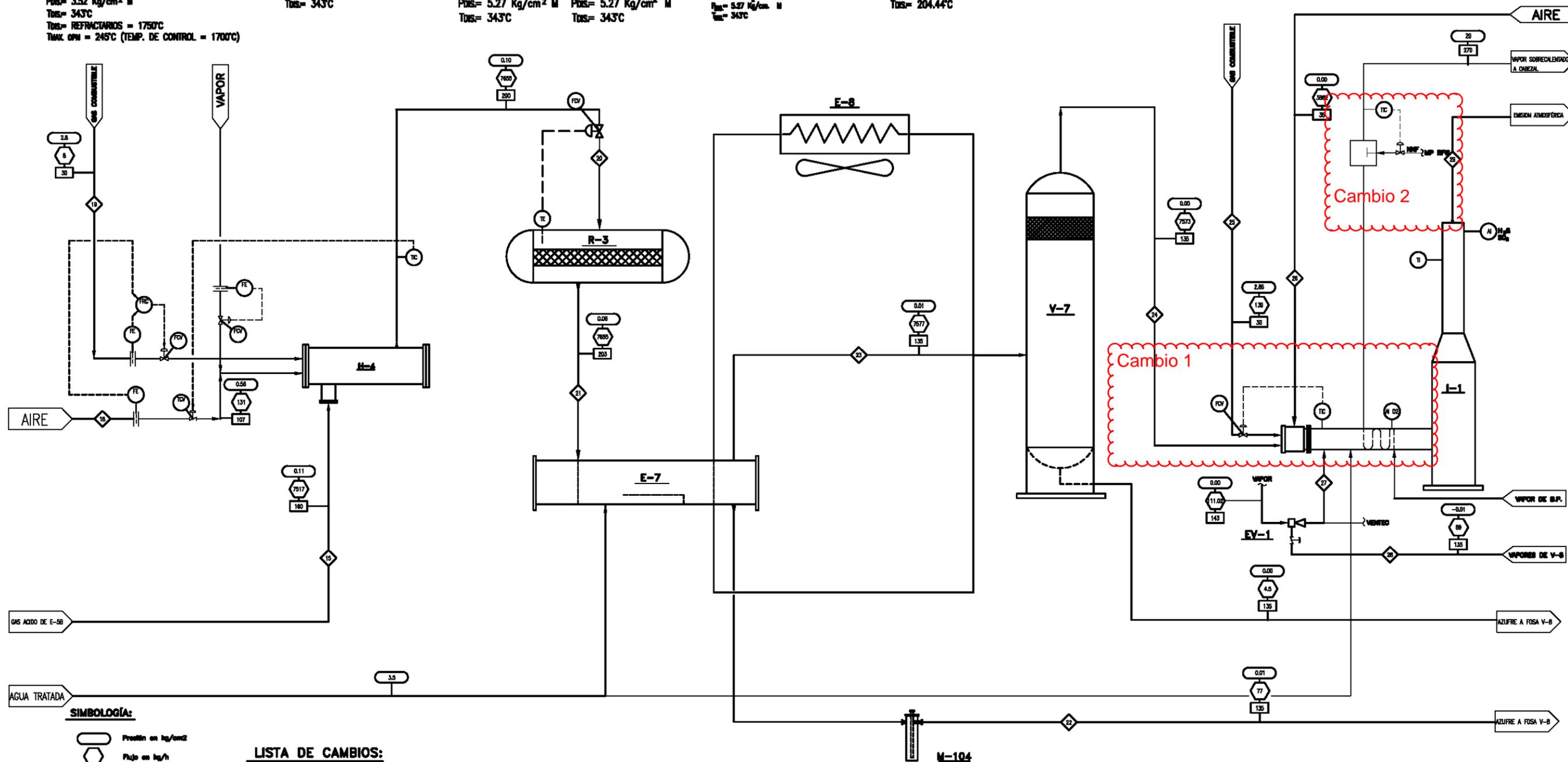
**E-8**  
CONDENSADOR DE VAPOR  
PRESION NOMINAL DE OPERACION = 1.38 Kg/cm<sup>2</sup>  
CARGA TERMICA = 0.36 mm. Kcal/h  
LADO TUBOS  
PDS= 5.27 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 343°C

**Y-7**  
SEPARADOR DE GAS DE COLA  
1203 mm D.E. X 3048 mm LS-S  
PDS= 1.054 Kg/cm<sup>2</sup> M  
TDS= 204.44°C

**EV-1**  
EDUCTOR DE SISTEMA DE BARRIDO

**I-1**  
INCINERADOR DE GAS DE COLA  
1524 mm DE CHIMENEA  
1829 mm DE BASE  
30478 mm ALTURA

**M-104**  
SELLO DE AZUFRE



**SIMBOLOGIA:**

- Presión en kg/cm<sup>2</sup>
- Flujo en kg/h
- Temperatura en °C
- No. de Control

**LISTA DE CAMBIOS:**

- 1.- Se incluye una cámara de recuperación de calor en la etapa de incineración para obtener Vapor sobrecalentado; incluye un control de flujo de suministro de gas combustible y un control de aire.
- 2.- Se incluye un atemperador de vapor en la línea de salida del vapor sobrecalentado.

**NOTAS:**

- 1.- El diseño del proceso está basado en 0.44 kg/cm<sup>2</sup> abs.
- 2.- Presiones, Flujos y Temperaturas están dados con base en el SISE para el caso de diseño.
- 3.- Las unidades están diseñadas para un flujo de 37.2 T/d de azufre, la máxima carga es de 50 T/d.
- 4.- Para Notas Generales, Legendas y Simbología ver plano A-001-01.

FECHA	REVISIONES	ELABORADO POR	DISEÑADO POR	REVISADO POR	PROYECTO	FECHA	NO. CONTINUA
					PROYECTO DE MEJORA A LA INDUSTRIA BASICA DE UNA PLANTA DE RECLAMACION DE AZUFRE EXISTENTE		
					DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO MODIFICADO		
					FECHA: DICIEMBRE 2014		
					NO. CONTINUA		
					PROYECTO DE MEJORA A LA INDUSTRIA BASICA DE UNA PLANTA DE RECLAMACION DE AZUFRE EXISTENTE		
					DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO MODIFICADO		
					FECHA: DICIEMBRE 2014		
					NO. CONTINUA		
					PROYECTO DE MEJORA A LA INDUSTRIA BASICA DE UNA PLANTA DE RECLAMACION DE AZUFRE EXISTENTE		
					DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO MODIFICADO		
					FECHA: DICIEMBRE 2014		
					NO. CONTINUA		



#### 4.2.2. SUMARIO DE SERVICIOS AUXILIARES.

Para esta propuesta de mejora el Balance de Servicios Auxiliares que presenta la compañía **Process Optimization LTD** no se modifica. Es decir, las propuestas de mejora tecnológica no presenta un aumento o consumo de servicios auxiliares, pues no se incluyeron servicios adicionales. Sin embargo se incluyeron 2 equipos adicionales a la Ingeniería existente y en los cuales el requerimiento de servicios se describe a continuación:

- ◆ En la propuesta de mejora se incluye una Unidad Recuperadora de Calor en el incinerador de la Chimenea I-1, para poder sobrecalentar el vapor saturado que se obtuvo en las etapas de proceso anteriores, por lo que el balance de vapor a la entrada y a la salida es el mismo.
- ◆ Adicionalmente, se incluye un atemperador de vapor en el cabezal de suministro hacia el Complejo Procesador de Gas, el cual, de ser requerido, adecuará el vapor sobrecalentado a las condiciones requeridas a través de Agua de Enfriamiento. Este atemperador se utilizará sólo si el vapor está a una temperatura mayor a la requerida, es decir, el agua de enfriamiento está regularmente fuera de operación.

#### 4.2.3 REQUERIMIENTOS DE CATALIZADORES.

Las plantas de recuperación de azufre más actuales deben operar a muy alta eficiencia por lo que se requieren catalizadores de alto rendimiento. La alta macroporosidad es un requerimiento especial para poder superar las limitaciones difusionales y obtener la velocidad adecuada de reacción. La alta macroporosidad se considera para diámetros mayores de 70 a 75 nm (700-750Å).

La naturaleza química del catalizador es determinante pues en comparación con la alúmina, sulfatos de óxido de titanio son menos propensos a la sulfatación, debido a la unión débil que el titanio forma con el ion sulfato.

Para poder llevar a cabo una buena selección de los catalizadores que se utilizarán, a las condiciones de la reacción y de los equipos de proceso, se consultó varias patentes de catalizador, con el fin de elegir con precisión el más adecuado con respecto a las necesidades de la planta y al costo de operación.



*Axens* es una compañía que ha desarrollado y producido catalizadores Claus desde 1970. A la fecha ha evolucionado en la investigación de una variedad de catalizadores para la recuperación de azufre, adsorbentes y soportes para camas catalíticas.

Los catalizadores propuestos para esta Unidad de Recuperación de Azufre son:

- ◆ Para el Reactor R-1 y el R-2, se propuso reemplazar la alúmina activada  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con catalizador nuevo además de incluir una cama de  $\text{TiO}_2$ , esto con el fin de asegurar una alta eficiencia de hidrólisis para la conversión de COS y  $\text{CS}_2$ .
- ◆ Para el R-3 todo el catalizador será de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los proveedores y los productos propuestos son:

- ◆ Titania,  $\text{TiO}_2$ .

*Axens CRS-31.*

- ◆ Alúmina Activada.

*Alcoa (BASF) DD-431.*

*Porocel, Maxcel 727.*

Las cantidades aproximadas requeridas para cada reactor se estimaron como:

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$
<b>REACTOR 1 (R-1)</b>	6.7 m <sup>3</sup>	6.7 m <sup>3</sup>
<b>REACTOR 2 (R-2)</b>	6.7 m <sup>3</sup>	6.7 m <sup>3</sup>
<b>REACTOR 3 (R-3)</b>	13.4 m <sup>3</sup>	
<b>TOTAL</b>	<b>33.5 m<sup>3</sup></b>	<b>20.1 m<sup>3</sup></b>

Estas cantidades fueron verificadas con respecto al volumen total del reactor, el cual es de

$$V = \pi r^2 * h = \pi * (1.30m)^2 * 4.57 m = 24.26 m^3$$



El volumen propuesto de cama catalítica cubriría la mitad del reactor.

Tanto para el R-1 como para el R-2, la capa de catalizador corresponde a la mitad de catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y a la mitad de catalizador  $\text{TiO}_2$ , para con ello, asegurar la eliminación de compuestos secundarios y asegurar la conversión teórica definida.

Para el R-3 se definió que sólo se requiere la cama catalítica con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Notas:

1. El consumo del catalizador depende totalmente de las condiciones de operación en la Planta Recuperadora de Azufre.
2. La altura del catalizador para cada reactor es de aproximadamente  $0.035\text{m}^{39}$ .

---

<sup>39</sup> Este valor fue definido durante la Ingeniería Básica desarrollada por *Process Optimization LTD*, y debe ser la adecuada, con respecto a la cinética de la reacción.



## 4.2.6 PROPIEDADES DE SUSTANCIAS QUÍMICAS Y MEDIDAS DE SEGURIDAD.

### ÁCIDO SULFHÍDRICO, H<sub>2</sub>S.

El H<sub>2</sub>S es uno de los gases más peligrosos en el ámbito de la industria del gas y del petróleo. Es un gas que acecha sigilosamente porque es incoloro. Puede percibirse por su olor a concentraciones muy bajas, pero su distintivo olor a huevo podrido sólo se aprecia en concentraciones altas. El H<sub>2</sub>S insensibiliza los nervios del olfato a partir de una concentración de 100 ppm. Su inhalación a concentraciones más altas, de 1000 ppm, puede provocar la muerte de manera inmediata.

El H<sub>2</sub>S es más pesado que el aire y por eso se acumula en las zonas más bajas y en las zonas de trabajo cerca del suelo. El H<sub>2</sub>S se auto-inflama a una temperatura de 270°C. Es posible que reacciones fuertes provoquen combustión espontánea, explosiones y detonaciones en caso de contacto con peróxido, bromato, amoníaco y otras sustancias químicas. El H<sub>2</sub>S combinado con aire y humedad puede corroer metales (como tuberías, depósitos, buques, etc.) debido a la formación de Ácido Sulfúrico.

La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA), indica que los límites permitidos de exposición para el H<sub>2</sub>S es de 10 ppm para un día de trabajo de ocho horas; además permite un límite de exposición a corto plazo ligeramente superior de 15 ppm durante no más de 15 minutos. Esto es debido a que las concentraciones de 20 ppm a 150 ppm causan irritación en los ojos. Se cree que la irritación de los tejidos húmedos (vivos) es causada por la reacción del Sodio con el Ácido Sulfhídrico, formando Sulfuros.

Además, actúa directamente sobre el sistema nervioso central, provocando parálisis de centros respiratorios, debido a que se une a la metahemoglobina de una forma similar a los cianuros. Es a través del torrente sanguíneo que reacciona con algunas enzimas, lo que provoca inhibición de la respiración celular, parálisis pulmonar y la muerte.

En general, el H<sub>2</sub>S puede provocar en la salud de las personas daños en los pulmones y el sistema nervioso central e irritaciones en la piel y en la membrana mucosa. Los primeros síntomas de intoxicación, de manera general son: náusea, vómito, diarrea, irritación de la piel, lagrimeo, falta de olfato, fotofobia, ansiedad, agitación, confusión, falta de coordinación, problemas sensoriales, incluso pequeñas dosis de H<sub>2</sub>S pueden repercutir en la salud si la exposición es continua durante horas o días.

TABLA IV. 2 Propiedades Físicas y Químicas del H<sub>2</sub>S.

Temperatura de Ebullición (°C):	-118.97	Estado físico:	Gas Incoloro/Olor a Huevo podrido.
Temperatura de Fusión (°C):	-88.5	Velocidad de Evaporación:	No Aplica
Temperatura de Inflamación (°C):	-181.5	Solubilidad en agua:	0.40%
Temperatura de Autoignición (°C):	260	Presión de Vapor (mm Hg/ 20°C):	96
Densidad de Vapor:	1.42	Porcentaje de Volatilidad:	No Aplica
pH:	No Aplica	Límite de Inflamabilidad o explosividad:	Inferior 4/superior 44
Peso Molecular (g/g mol):	37.86	Gravedad específica:	0.65

TABLA IV. 3 Efectos del H<sub>2</sub>S en función de la concentración.

EXPOSICIÓN (ppm)	EFFECTOS A LA SALUD
0.008-0.02	Se percibe olor a huevo podrido.
20	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Olor a huevo podrido.</li> <li>➤ Tolerancia durante algunas horas sin daño.</li> </ul>
20-50	Irritación ocular.
60	Exposición prolongada puede causar conjuntivitis y dolor de ojos.
150+	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Irritación del tracto respiratorio superior.</li> <li>➤ Sensación de pérdida del olfato.</li> </ul>
250	Edema pulmonar con riesgo de muerte.
500	Muy peligroso, se debe evacuar mucho antes de llegar a este nivel. <b>Puede generar:</b> dolor de cabeza, desvanecimiento, excitación, paso tambaleante, diarrea, micción dolorosa y bronquitis.
1000-2000	<b>Intoxicación aguda:</b> Los síntomas incluyen respiración agitada, angustia, náusea y vómito. Puede ser rápidamente seguido de pérdida de conciencia, coma y paro respiratorio.
2000+	Pérdida inmediata de conciencia y alta probabilidad de muerte.



Es importante proteger a los trabajadores mediante equipos de protección respiratoria ya sea líneas de aire o equipos de respiración autónoma.

Es recomendable usar equipo de protección ocular o en casos donde las concentraciones sean mayores usar máscaras completas en conjunto con el equipo de respiración autónoma. Además es indispensable contar con equipos fijos o portátiles que realicen monitoreos atmosféricos y que cuenten con sensores de explosividad y detectores de flama.

Este compuesto es extremadamente tóxico y causa de una gran cantidad de muertes, no solo en áreas de trabajo abiertas, sino también en áreas de acumulación natural como cisternas, drenajes, ductos o tanques de almacenamiento. Es por ello que se necesita contar con sistemas de monitoreo para espacios confinados, que incluyan sondas para cubrir la totalidad de la altura o área del espacio a ingresar, además de equipos de respiración que protejan al trabajador mientras permanezca laborando.

El procedimiento a seguir para mantener un buen protocolo de seguridad en caso de manejar  $H_2S$  en los procesos químicos son:

- 1. Identificar las fuentes potenciales de peligro.** Los lugares donde puede aparecer el  $H_2S$  son tuberías, pozos y válvulas.
- 2. Utilizar equipos de protección personal.** Se debe tener a la mano protección respiratoria, gafas de seguridad, trajes de protección, entre otros. Es necesario contar con equipos autónomos de respiración para cada trabajador.
- 3. Haga mediciones para los niveles de seguridad.** Es indispensable contar con equipos fijos o portátiles que realicen monitoreos atmosféricos y que cuenten con sensores de explosividad y detectores de flama.
- 4. Debe haber ventilación.**



## ANHÍDRIDO SULFUROSO (SO<sub>2</sub>)

El Anhídrido Sulfuroso tiene un olor sofocante y es un gas venenoso y corrosivo. Este gas no se encuentra como gas puro en la planta, pero sí está presente en las siguientes secciones:

- ◆ Gases de los Reactores R-1 y R-2.
- ◆ Gases de la chimenea I-1.
- ◆ Gases de la Fosa de Recuperación de Azufre V-8.

El Anhídrido Sulfuroso puede estar presente en el reactor y en los gases de la chimenea en concentraciones tan altas como de 10,000 ppm y en los vapores puede llegar hasta las 100,000 ppm.

Una persona percibe concentraciones de 0.3 a 1.0 ppm por su olor. De 6 a 12 ppm causa irritación inmediata a la nariz y a la garganta. A concentraciones de 20 ppm causa irritación ocular. Para una exposición de 30 a 50 minutos, la concentración máxima permisible es de 50 ppm a 100 ppm.

**TABLA IV. 4 Propiedades Físicas y Químicas del SO<sub>2</sub>.**

<b>Temperatura de Ebullición (°C):</b>	-10	<b>Estado físico:</b>	Gas Incoloro/Olor picante
<b>Temperatura de Fusión (°C):</b>	-72.7	<b>Velocidad de Evaporación:</b>	No Aplica
<b>Temperatura de Inflamación (°C):</b>	No disponible	<b>Solubilidad en agua:</b>	No disponible
<b>Temperatura de Autoignición (°C):</b>	No disponible	<b>Presión de Vapor (mm Hg/ 20°C):</b>	2.538
<b>Densidad de Vapor:</b>	2.26	<b>Porcentaje de Volatilidad:</b>	No Aplica
<b>pH:</b>	No disponible	<b>Límite de Inflamabilidad o explosividad:</b>	Inferior 4/superior 44
<b>Peso Molecular (g/g mol):</b>	64.06	<b>Gravedad específica:</b>	No disponible



Este gas afecta principalmente al sistema tracto respiratorio superior y a los bronquios. Las concentraciones de 400 a 500 ppm son de peligro inmediato para la vida, pues puede causar edema de los pulmones y parálisis del sistema respiratorio. Por ello, la máxima concentración permisible para un trabajador en un turno de 8 horas de trabajo, es de **10 ppm**, según las normas nacionales e internacionales.

Si se tiene contacto con este gas se debe retirar de la exposición, tener reposo absoluto, oxigenoterapia, oxígeno humidificado 3 a 4 L/min; se suspenderá si la respiración es adecuada y no hay signos de congestión pulmonar. Se recomiendan ejercicios respiratorios para ejercitar el diafragma.

### **AZUFRE, S<sub>2</sub>.**

Para que el Azufre se conserve líquido, debe estar a una temperatura mayor de **120°C**. A estas condiciones, no es un material difícil y riesgoso de manejar, pero algunas de sus propiedades pueden causar riesgos. Por ejemplo, si a una persona le cae Azufre, sufrirá una quemadura grave debido a que la temperatura normal de manejo es de **146°C**.

La viscosidad del azufre es característica, pues cuando la temperatura sube arriba de **150°C**, la viscosidad aumenta y el líquido se convierte en un material oscuro y pegajoso, imposible de ser bombeado. Por ello, en el proceso se usa vapor para controlar su temperatura.

Las fosas de almacenamiento tienen una combinación de riesgos. Por ejemplo, el H<sub>2</sub>S es muy soluble en el Azufre líquido. Esto significa que éste gas siempre se encontrará en los vapores sobre la superficie del Azufre líquido.

La presencia de Ácido Sulfhídrico, SO<sub>2</sub> y otros gases del Azufre causan con el tiempo daños debidos a la corrosión en el interior de la cubierta de la fosa de almacenamiento. Este es generalmente un proceso muy lento, que tiene su mayor efecto sobre el metal que sobresale del nivel del piso. Algunas veces este metal se enfría lo suficientemente para que se condense vapor de agua y entonces comienza la corrosión.

Además, el área alrededor de la fosa de recuperación es un camino peligroso para las personas y el transporte de equipo. Por ello, en los tanques debe ponerse una cerca y avisos de atención para alejar a los visitantes de ésta área.



TABLA IV. 5 Propiedades Físicas y Químicas del Azufre Líquido.

<b>Temperatura de Ebullición (°C):</b>	444.6	<b>Estado físico:</b>	Amarillo ámbar con olor a huevo podrido
<b>Temperatura de Fusión (°C):</b>	112.8	<b>Velocidad de Evaporación:</b>	Desconocida
<b>Temperatura de Inflamación (°C):</b>	207.22	<b>Solubilidad en agua:</b>	Insoluble
<b>Temperatura de Autoignición (°C):</b>	232.22	<b>Presión de Vapor (mm Hg/ 20°C):</b>	Despreciable
<b>Densidad de Vapor:</b>	No disponible	<b>Porcentaje de Volatilidad:</b>	No volátil
<b>pH:</b>	No disponible	<b>Límite de Inflamabilidad o explosividad:</b>	No disponible
<b>Peso Molecular (g):</b>	256.48	<b>Gravedad específica:</b>	No disponible

Los polvos y humos actúan como irritante en la piel y en forma líquida ocurren quemaduras severas provocando ocasionalmente úlceras. La inhalación a altas concentraciones puede causar paros respiratorios, estado de coma y la muerte. A bajas concentraciones causa irritación de nariz y garganta, así como irritación catarral de la mucosa nasal.

Como prevención la fosa de almacenamiento de azufre líquido deberá estar provista con un drenaje con suficiente capacidad para descargar a un colector o a un sitio seguro en caso de derrame. Deberá contar además con un sistema remoto de medición, válvulas de venteo de emergencia y válvulas de presión. Los trabajadores se deben proteger con un equipo de aire autónomo, ropa de trabajo, lentes y botas de seguridad, guantes de carnaza, mangueras, boquillas, cascos, entre otros.



---

## CAPÍTULO V

# RESULTADOS Y BENEFICIOS ESPERADOS EN LA INGENIERÍA



## 5.1 RESULTADOS Y BENEFICIOS DE LA PROPUESTA DE MEJORA TECNOLÓGICA.

A través del análisis realizado en el paquete de diseño del Proceso, se pudo encontrar oportunidades de mejora que se pueden implementar en la Ingeniería Básica, con el fin de obtener azufre a condiciones de operación más seguras y más eficientes, considerando en todo momento la tecnología para cumplir con las necesidades de obtención de azufre actuales y futuras.

El análisis que se realizó tuvo como antecedente el último paquete de Ingeniería diseñado para ésta planta, para con ello verificar y mejorar posibles limitaciones o áreas en el proceso, teniendo como resultado el rediseñar la línea de alimentación a la planta modificando el diámetro, mejorar el análisis de  $H_2S$  en las corrientes principales de medición del proceso, cambiar el tipo de quemador por uno de tecnología más reciente, incluir ferrules de entrada cóncava en la unidad recuperadora de calor, mejorar la conversión a través de la inclusión de una cama de  $TiO_2$  en el segundo reactor, incluir mayor seguridad y un sistema de desgasificación más confiable en la fosa de recuperación y en las líneas de azufre condensado, incluir una etapa de recuperación de calor en el incinerador para poder obtener vapor sobrecalentado y finalmente, incluir un control de suministro de aire en la etapa de incineración.

El incorporar un mejor control del aire y el gas ácido, el incluir analizadores en puntos clave necesarios para el buen control del proceso, y la sustitución de catalizadores más selectivos permitirá un nivel elevado de conversión aumentando la eficiencia de recuperación en el proceso. Esto resultará en beneficios de reducción de costos operativos, tomando como principales consideraciones la vida del catalizador y la reducción de daños al material refractario por las altas temperaturas.

Además, al tener principal énfasis en disminuir los riesgos por manejo de productos sulfurosos, hubo ciertas modificaciones a la ingeniería; por ejemplo, el modernizar la fosa de recuperación de azufre líquido permite eliminar una fuente secundaria de emisiones de  $SO_2$  a la atmósfera, permitiendo reducir significativamente el peligro de intoxicación por  $H_2S$  a los trabajadores dentro de las instalaciones de la Unidad Recuperadora de Azufre.

De igual forma, se espera que al incluir un tren de solidificación de azufre se mantengan bajos riesgos tanto de intoxicación como de manejo del producto por el operador.



Asimismo se debe buscar en todo momento asegurar y cumplir la sustentabilidad operativa y financiera a mediano y largo plazo, obteniendo niveles de eficiencia por encima de los estándares internacionales, desarrollando una infraestructura necesaria para aumentar la confiabilidad de la planta, rendimientos de operación y las mejores prácticas de operación.

Se espera que los cambios propuestos a la ingeniería tengan como resultado significativo:

- ◆ Aumentar la fiabilidad del proceso.
- ◆ Aumentar la seguridad operativa de la planta y la seguridad de la población.
- ◆ Fomentar la protección al medio ambiente.

Estas propuestas de mejora al paquete de diseño del proceso permitirán realizar modificaciones las cuales tendrán la flexibilidad de incrementar la eficiencia de recuperación, para con ello poder implementar cambios en la norma que pudiesen demandar la necesidad de obtener eficiencias más altas. Los cambios implementados podrán permitir que las plantas puedan operar a una confiabilidad cercana al 99%.

Se habla de seguridad operativa y de la población debido a que aliviarán la presión política asociada con el turismo del Estado de Veracruz al reducir las emisiones de  $\text{SO}_2$  de la Unidad Recuperadora de Azufre a la atmósfera, las cuales impactan a las poblaciones aledañas, para con ello demostrar a la población que se cumple y se sobrepasan los requerimientos de la norma **NOM-137-SEMARNAT-2013**, dando por entendido el compromiso y las políticas a la calidad de aire, su limpieza y las iniciativas por mejorar la salud de la población. Se contribuirá además el aumentar y conservar la calidad del aire en la atmósfera, para que con ello se elimine una fuente global de lluvia ácida en el país.



## 5.2 INVERSIÓN ECONÓMICA Y BENEFICIOS DE LA INGENIERÍA.

El realizar una evaluación de la inversión económica para la Unidad de Recuperación de Azufre implica el tomar en cuenta que la importancia en la ejecución de la ingeniería y la consecuente construcción de ésta planta, surge de la necesidad de cumplir con los requerimientos ambientales de reducir la emisión de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera.

Por ello no es tan cierto el hablar de rentabilidad económica ni de indicadores financieros para poder realizar una evaluación económica, pues en general, las Plantas Recuperadoras de Azufre son construidas con un enfoque ambiental y social.

Sin embargo, el conocer la inversión económica es de suma importancia para un Ingeniero Químico, debido a que, gracias a éste procedimiento, puede predecir los costos tanto de los equipos nuevos que se requieren, como de los servicios y en general, puede estimar el costo total por la integración de todos los elementos que conllevan una actualización de la Ingeniería en una planta existente. Para ello, se emplea la información obtenida durante la Ingeniería Básica, la cual nos ayuda a tener una visión global sobre la importancia de la Unidad Recuperadora de Azufre, tanto para el Complejo Procesador de Gas como para el país.

En este trabajo se realizó el análisis de la inversión económica para la propuesta de Ingeniería realizada, a través del Software, *Aspen Icarus Process Evaluator, versión 2012*.

Este software facilita el costeo de los equipos a través de la cuantificación de los diferentes materiales que se utilizan de acuerdo a los arreglos típicos, basándose en un archivo de Normas de Diseño apropiadas y en las prácticas de ingeniería que mejores resultados han tenido en el ámbito mundial. Involucra además los materiales y los datos específicos para cada equipo.

En resumen, la metodología se describe en los siguientes pasos:

- ◆ Se elige el equipo a costear y se verifica su hoja de datos.
- ◆ Se capturan los valores técnicos críticos en donde se especifican las condiciones de operación del equipo, tales como presión, temperatura, tipo de fluido, capacidades, material de construcción, espesores, boquillas, entre otros.
- ◆ Se genera un reporte por cada equipo evaluado, en el cual se especifica el costo ponderado del equipo a esas condiciones de operación.



Para las especificaciones de los equipos se tomaron como referencia las Hojas de Datos de equipos principales de la Ingeniería entregada por el licenciador, tales como el quemador principal, la cámara de combustión, el tercer reactor catalítico, los sellos de azufre y el condensador de azufre a la salida del generador de vapor. Además, se incluyó la Unidad Recuperadora de Calor del incinerador, así como un atemperador de vapor. A continuación se muestra la tabla de los precios estimados en dólares por el software:

**TABLA V. 1 Costo en dólares de los equipos involucrados en la actualización de la Unidad Recuperadora de Azufre.**

EQUIPO	CANTIDAD	COSTO (USD)
Quemador Principal	1	238,900
Refractario Cámara de Combustión	1	166,600
Sopladores	2	630,300
Reactor Catalítico nuevo	1	796,800
Condensador de azufre nuevo	1	42,200
Recalentador nuevo	1	245,300
<b>Unidad de Recuperación de Calor en el incinerador</b>	1	881,033
Motor Soloaire	1	101,800
Eductor de vapor	1	23,800
Sellos de Azufre	4	129,890
<b>Atemperador de Vapor</b>	1	9,673
<b>Total (USD)</b>	<b>15</b>	<b>3, 266,296</b>

El costo de inversión de los equipos y materiales incorpora y desglosa los costos correspondientes a: tubería, obra civil, estructuras, instrumentación, obra eléctrica, aislamiento y pintura, los que provienen de un archivo de precios unitarios que es actualizado periódicamente por la compañía que desarrolló este software.

Además del costo de los equipos, se puede estimar un costo total por obra de Ingeniería, la cual engloba los costos variables. Los fletes, gastos de aduana, seguros, maniobras y refaccionamiento se toman en cuenta para los equipos que regularmente son importados.

El estudio de mecánica de suelos es de suma importancia para una planta ya construida, debido a que te permite conocer las propiedades del suelo que ha estado expuesto a la maquinaria existente por mucho tiempo, con el fin de saber si es posible instalar los nuevos equipos en la planta. La asistencia técnica especializada se refiere a la compañía que desarrolla la ingeniería y la construcción en la planta, la cual es de suma importancia para la correcta integración de las áreas nuevas en las existentes.



Se incluyen además los costos por compra de la carga nueva del catalizador, tanto del  $\text{TiO}_2$  como del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El estimado de inversión considera además la administración del proyecto, los permisos y las pruebas para la puesta en marcha, las cuales son de suma importancia en el desarrollo del proyecto de ejecución de ingeniería.

En resumen, los datos por costo total de cada uno de estos conceptos antes mencionados son:

<b>COSTOS VARIABLES CONSIDERADOS EN LA INVERSIÓN</b>	<b>COSTO (USD)</b>
Fletes, gastos de aduana, seguros, maniobras y refaccionamiento.	677,702
Renta de maquinaria	282,900
Ingeniería de detalle y Estudio de Mecánica de Suelos.	902,093
Asistencia técnica especializada	600,000
Administración del Proyecto	945,746
Permisos	284,635
Carga inicial del catalizador Claus de los Reactores 1 y 2	118,166
Carga inicial del catalizador Claus del Reactor 3	59,084
Testigo social	31,423
Pruebas y puesta en marcha	569,270
<b>TOTAL (USD)</b>	<b>18,025,060</b>

Como se puede observar, el desarrollo de la Ingeniería Básica es una parte mínima, en comparación con la inversión requerida para la ejecución y la construcción de la Unidad Recuperadora de Azufre.

De la misma manera, se puede considerar que el ingreso por venta de producto es muy pequeño, en comparación con el costo de la inversión total de la planta, pues el único producto que se obtiene es azufre. El importe por ventas anuales, en función del precio actual por tonelada de azufre, se muestra a continuación:



TABLA V. 2 Ingreso total Anual por Venta de Azufre.

<b>AZUFRE (kg/h)</b>	<b>1493</b>
<b>TONELADAS (año)</b>	<b>13,081.6</b>
<b>IMPORTE (U.S. \$/ TON)</b>	<b>150</b>
<b>TOTAL VENTA ANUAL (U.S)</b>	<b>1,962,240</b>

Por la gran inversión que se requiere para la ejecución de la Ingeniería de la Unidad Recuperadora de Azufre, se debe tomar en cuenta que el principal beneficio se visualiza en la disminución del impacto ambiental por emisiones de SO<sub>2</sub> a la atmósfera.

Existe un programa para la disminución de la Lluvia Ácida en el Título IV de las enmiendas a la *Ley del Aire Limpio de 1990*, publicado por la *United States Environmental Protection Agency, EPA*. La meta general del programa es lograr beneficios importantes para el medio ambiente y la salud pública mediante reducciones de las emisiones de SO<sub>2</sub> y de óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>), los principales causantes de la lluvia ácida.

Adicionalmente, la comisión de ilícitos ambientales en materia forestal, de impacto ambiental, recursos marinos, vida silvestre y zona federal marítimo terrestre, pueden sancionar las violaciones a los preceptos de la *Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA)*, sus reglamentos y las disposiciones que de ella emanen, pudiendo ser multas y en su mayor caso, clausuras temporales o definitivas.

En caso de que se haya sancionado y se genere un mayor efecto negativo al medio ambiente sin tener respuesta por parte de la compañía sancionada, puede haber arresto, decomiso del producto y la suspensión de las licencias, permisos y autorizaciones.

Cabe resaltar que las multas tienen un costo equivalente de 20,000 a 50,000 días de salario mínimo, con base en el Distrito Federal como entidad.

En resumen, el no llevar a cabo la ejecución de éste proyecto tendría consecuencias, principalmente en materia social y ambiental, tales como:

- ◆ La producción en el Complejo Procesador de Gas tendría que disminuir para poder cumplir con las especificaciones ambientales, afectando significativamente la funcionalidad del complejo y la obtención de productos de mucho valor económico para el país.



- ◆ Se tendría un no cumplimiento con la Normatividad Ambiental nacional y por ende, mundial, referida a las emisiones de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera, lo cual representa un riesgo para PEMEX al tener que pagar los costos por emisión, y al estado al tener una concentración mayor de  $\text{SO}_2$  en su atmósfera, poniendo en riesgo la salud de la población y las instalaciones propias adyacentes.
- ◆ El sistema propuesto no cumpliría con la USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) lo que representaría una multa adicional, con respecto a las legislaciones internacionales de Regulación Federal Norteamericana (CFR).
- ◆ El azufre, debido al tamaño de su partícula, forma lo que se llaman partículas suspendidas, las cuales forman una mezcla compleja de materiales sólidos y líquidos, que presentan propiedades de partículas finas; por ejemplo, tienen periodos de vida en la atmósfera de días a semanas, viajan distancias de 100 km o más, y tienden a ser específicamente homogéneas en áreas urbanas. Se debe evitar a toda costa que se trasladen a las zonas fronterizas, pues cambian las regulaciones ambientales por lo que se puede generar una multa por el traslado de contaminantes.



## CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este trabajo se planteó el revisar y analizar el paquete de diseño de la Ingeniería Básica de una Unidad Recuperadora de Azufre existente, hecha por un licenciador. Esta ingeniería surgió principalmente por una adecuación de la planta a la nueva capacidad de la planta endulzadora que suministra la corriente de entrada, además de que se busca cumplir con el requerimiento de la norma NOM-137-SEMARNAT-2013 para disminuir la contaminación atmosférica por emisión de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera. Para ello, fue indispensable conocer, a través del estudio de los fundamentos teóricos, el funcionamiento del Proceso Claus como principal proceso de recuperación de azufre, además de conocer sus principales equipos de proceso y el comportamiento termodinámico de los mismos.

Adicionalmente, se analizó a detalle la documentación entregada por el licenciador, hecho que representó la aplicación de los conocimientos de Ingeniería de Proceso esencial para un Ingeniero Químico, para con ello, poder verificar el paquete de Ingeniería Básica de diseño en esta planta Recuperadora de Azufre existente teniendo como principal elemento los diagramas de flujo de proceso, los cuales permiten observar de una manera más sencilla la funcionalidad de la planta y cada una de las modificaciones realizadas por el licenciador.

Con el análisis del paquete de Diseño del Proceso se pudieron encontrar áreas de oportunidad que se reflejan en las mejoras propuestas en este trabajo y que se plasman en el desarrollo de un Diagrama de Flujo de Proceso. Se buscó además que estas propuestas representaran mejoras y que principalmente, se garantizara la funcionalidad y la fiabilidad en la planta. El realizar cambios en el proceso asegurará un funcionamiento continuo tanto de la Unidad Recuperadora de Azufre, como del Complejo Procesador de Gas, para con ello evitar paros no programados.

Finalmente, se buscó conocer la importancia técnica y la viabilidad de inversión, hecho que representó el encontrar que la planta de Recuperación de Azufre por sí sola no es factible pues sus ingresos por venta de productos no alcanzan a cubrir el costo de la inversión; sin embargo, al no actualizarse el proceso de ésta planta, se generarán grandes pérdidas al complejo procesador de gas que finalmente se reflejan en las sanciones que PEMEX debe pagar por incumplimiento con la normativa ambiental. Es decir, el adecuar los cambios a la ingeniería de la Unidad Recuperadora de Azufre representaría un beneficio ecológico y social al fomentar la seguridad industrial, la protección ambiental y la salud.



---

## ANEXO I

### **NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-137-SEMARNAT-2013, CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.- COMPLEJOS PROCESADORES DE GAS.- CONTROL DE EMISIONES DE COMPUESTOS DE AZUFRE.**

#### **1. OBJETIVO**

Esta Norma Oficial Mexicana establece las especificaciones y los requisitos de control de emisiones de compuestos de azufre en los Complejos Procesadores de Gas, así como los métodos de prueba para verificar el cumplimiento de la misma.

#### **2. CAMPO DE APLICACIÓN.**

La presente Norma es de observancia obligatoria en los Complejos Procesadores de Gas donde operen planta desulfuradoras de gas amargo o de condensados amargos, ubicados en el territorio nacional.

#### **3. REFERENCIAS**

NOM-001-SECRE-2010. Especificaciones del gas natural. Publicadas en el Diario Oficial de la Federación el 19 de Marzo del 2010.

NMX-AA-009-SCFI-1993. Contaminación Atmosférica.-Fuentes Fijas.-Determinación de flujo de gases en un conducto por medio de tubo Pitot. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de Diciembre de 1993.

NMX-AA-023-1986, Protección al ambiente.- Contaminación Atmosférica.-Terminología.- Declaratoria de Vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de Julio de 1986.

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

NMX-AA-055-1979, Determinación de bióxido de azufre en gases que fluyen por un conducto. Declaratoria de Vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de Septiembre de 1979.



NMX-AA-056-1980, Contaminación Atmosférica.-Fuentes fijas.-Determinación de Bióxido de Azufre, Trióxido de Azufre y neblinas de Ácido Sulfúrico en los gases que fluyen por un conducto. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de Noviembre de 1992.

#### 4. DEFINICIONES

**4.1 Azufre recuperado, SR:** Cantidad de azufre elemental que se obtiene en las plantas recuperadoras de Azufre; esta cantidad de azufre es equivalente a la que dejará de ser emitida a la atmósfera en forma de compuestos de azufre.

**4.2 Azufre total, SIN:** Es la suma de la cantidad de azufre contenida en el gas y en los condensados amargos que se procesan en los Complejos Procesadores de Gas, cuantificada en los separadores de gas amargo a la entrada de la planta endulzadora correspondiente.

**4.3 Capacidad de diseño del sistema o de la Planta Recuperadora de Azufre:** Es la capacidad a la que se encuentra operando el sistema de recuperación de azufre. Se expresa en toneladas métricas de azufre alimentado por día.

**4.4 Capacidad real del sistema o de la Planta Recuperadora de Azufre:** Es la capacidad a la que se encuentra operando el sistema de recuperación de azufre. Se expresa en toneladas métricas de azufre alimentado por día.

**4.5 Carga de Azufre a la planta Recuperadora (ST):** Cantidad de Azufre que se extrae al gas amargo o a los condensados amargos y se alimenta a la planta recuperadora de azufre. A esta corriente se le denomina gas ácido.

**4.6 Compuestos de Azufre:** Para efectos de esta norma son, el ácido sulfhídrico  $H_2S$ , bióxido de azufre ( $SO_2$ ), sulfuro de carbonilo (COS) y bisulfuro de carbonilo ( $CS_2$ ).

**4.7 Condensados amargos:** Hidrocarburos asociados al gas amargo que pasan del estado líquido por efecto de la variación de la presión y temperatura del fluido; contienen ácido sulfúrico ( $H_2S$ ) y bióxido de carbono ( $CO_2$ ).

**4.8 Condiciones de Referencia:** Son los valores de referencia  $1.00 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  y  $20^\circ\text{C}$  en base húmeda.

**4.9 Emisión másica de bióxido de azufre (E ( $SO_2$ )) del sistema de recuperación de azufre:** Cantidad de bióxido de azufre que se emite por la chimenea del oxidador térmico, cuya



corriente de alimentación proviene de las plantas recuperadoras de azufre; se expresa en toneladas métricas por día.

**4.10 Emisión de Azufre en quemadores:** Cantidad de compuestos de azufre emitida a través de quemadores de campo; se expresa como bióxido de azufre.

**4.11 Emisión total de azufre del Complejo Procesador de Gas:** Cantidad de compuestos de azufre que no fue posible recuperar y que se emite a la atmósfera a través de los oxidadores térmicos de los sistemas o plantas recuperadoras de azufre y de los quemadores de campo; se expresa como azufre elemental en toneladas métricas por día.

**4.12 Equipo para el Monitoreo Continuo de Emisiones a la Atmósfera (EMCE):** El equipo completo requerido para la toma de muestra en la chimenea del sistema de oxidación térmica o equivalente, su acondicionamiento, análisis y conexión a sistemas de adquisición de datos que proporcionen un registro permanente de las emisiones a la atmósfera de bióxido de azufre en unidades de masa por unidad de tiempo.

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

**4.14 Gas amargo:** Mezcla gaseosa de hidrocarburos proveniente de los yacimientos de petróleo gas, que contiene ácido sulfúrico ( $H_2S$ ), en concentración igual o superior a la señalada por la normatividad vigente, así como bióxido de carbono ( $CO_2$ ), agua y nitrógeno ( $N_2$ ) como impurezas.

**4.15 Gas de cola:** Mezcla de gases que contiene el remanente de compuestos de azufre que no fue posible retener en las plantas recuperadoras de azufre.

**4.16 Oxidador Térmico de gas de cola:** Equipo de combustión a fuego directo cuya función es la oxidación a bióxido de azufre de los compuestos de azufre contenidos en el gas de cola.

**4.17 Planta Desulfuradora o planta endulzadora de gas y condensados amargos:** Instalación para tratamiento de gas amargo o condensados amargos en la que se extraen las impurezas de ácido sulfhídrico y bióxido de carbono; se obtiene gas dulce o condensados dulces.

**4.18 Sistema o planta recuperadora de azufre:** Instalación industrial para convertir el ácido sulfhídrico y otros compuestos de azufre del gas ácido a azufre elemental; se utilizan comúnmente para el control de emisiones de compuestos de azufre de los procesos de desulfuración de hidrocarburos.



**4.19 Quemadores de Campo:** Dispositivos de seguridad que se utilizan para efectuar la combustión de los gases o líquidos de desfogue de las plantas de proceso durante las operaciones de arranque, situaciones de emergencia o paros programados; incluyen quemadores de fosa y quemadores elevados.

**4.20 Sistema de Control de emisiones:** Etapa de tratamiento del gas ácido proveniente de la planta desulfuradora, cuyo objetivo es reducir las emisiones de compuestos de azufre a la atmósfera; típicamente consta de una planta recuperadora de azufre, un oxidador térmico del gas de cola y un equipo para el Monitoreo Continuo de Emisiones a la atmósfera (EMCE).

## 5. ESPECIFICACIONES

**5.1** Todas las corrientes de gas ácido en los procesos de desulfurización efectuados en los Complejos Procesadores de Gas deben ser tratadas con el fin de controlar y reducir la emisión de contaminantes a la atmósfera, excepto los casos señalados en el numeral 7.4.

**5.2** La eficiencia mínima de control de emisiones de bióxido de azufre a la atmósfera que deben cumplir mensualmente las plantas recuperadoras de azufre en condiciones normales de operación, es el promedio mensual que se establece en la Tabla 1 de esta norma. La eficiencia mensual promedio se calculará en los primeros 5 días naturales del mes calendario siguiente al mes de emisión.

Dicha eficiencia se expresa en por ciento de recuperación de azufre y es función de la capacidad real del sistema o de la planta recuperadora de azufre por día (X) y de la concentración promedio de H<sub>2</sub>S a condiciones de presión y temperatura de referencia en base seca, en el gas ácido de entrada al sistema o a las plantas recuperadoras (Y).

**Tabla 1. Eficiencia mínima de control de Emisiones (O de recuperación de Azufre)**

Concentración (% mol de H <sub>2</sub> S en base seca, en el gas ácido), Y	Capacidad real del Sistema o de la Planta recuperadora de Azufre (toneladas por día) X*	
	5 a 300 t/d	>300 t/d
> 20	$n_m = 85.35 X^{0.0144} Y^{0.0128}$	$n_m = 97.5\%$
10-20	$n_m = 90.8\%$	$n_m = 90.8\%$



\*El valor de capacidad real del sistema o de la planta recuperadora de azufre se calculará conforme al apartado 7.2 al valor  $S_T$ .

**5.3** El promedio mensual de la emisión total de azufre a la atmósfera del Complejo Procesador de Gas en toneladas por día, no debe exceder el 5% del azufre total  $S_{IN}$ , cuando la capacidad de diseño del sistema o planta recuperadora de azufre sea menor de 300 toneladas por día. Este porcentaje será determinado con la suma total del azufre emitido y la suma total del azufre que entra al Complejo Procesador de Gas y será cuantificado diariamente a fin de obtener el promedio mensual del porcentaje total de emisión de azufre para efectos de verificación. Estos parámetros se determinan con el método de cálculo establecido en el numeral 7.6.

**5.4** En el oxidador térmico se deberá mantener una temperatura de oxidación igual o mayor a 650°C para garantizar una eficiencia de conversión de compuestos de azufre a bióxido de azufre igual o mayor a 98%.

## 6. REQUISITOS

**6.1** Durante la operación de las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos se debe llevar una bitácora de operación y mantenimiento de dichas plantas, así como del sistema de control de emisiones a la atmósfera. La bitácora debe permanecer en el Complejo Procesador de Gas por un periodo mínimo de cinco años y puede ser almacenada y desplegada en forma electrónica. En la bitácora debe registrarse como mínimo la siguiente información:

**6.1.1 Control de Operación:** fecha, responsable de la bitácora, determinación cada 24 horas de:

- El flujo volumétrico de gas amargo (en millones de pies cúbicos por día, MMPCD) a condiciones de referencia y el flujo volumétrico de condensados amargos (en barriles por día, BPD) que entra al Complejo Procesador de Gas para su procesamiento, medidos en la entrada de la planta endulzadora, y antes de la derivación de los quemadores de fosa, así como la concentración promedio diario en % mol de  $H_2S$  a condiciones de referencia (Ver diagrama 1);
- El flujo volumétrico de gas ácido alimentado a la planta recuperadora de azufre, en millones de pies cúbicos por día, MMPCD, a condiciones de referencia, y la concentración promedio diaria en % mol de  $H_2S$  en base húmeda y para la aplicación de la tabla 1 en base seca (Ver diagrama 1),



- El flujo volumétrico de gas de cola (en millones de pies cúbicos por día, MMPCD) y la concentración promedio de % mol diaria de compuestos de azufre en el gas de cola (Ver diagrama 1),
- El peso de azufre recuperado, en toneladas métricas por día, calculado a partir de la medición del nivel de azufre en las fosas de almacenamiento, que incluya el azufre extraído en el mismo periodo ( $S_R$ ) (Ver diagrama Anexo),
- Memoria de cálculo y determinación de eficiencia de la planta recuperadora de azufre,
- Contingencias presentadas en el Complejo Procesador de Gas de acuerdo a lo estipulado en el numeral 7.4 y 7.6 y
- Temperatura del oxidador térmico.

#### 6.1.2 Control de emisiones contaminantes de los siguientes parámetros:

- Concentración promedio diaria de bióxido de azufre y flujo volumétrico de los gases de salida del oxidador térmico (Ver diagrama Anexo),
- Emisión másica en toneladas por día de bióxido de azufre ( $E(SO_2)$ ) en el oxidador térmico (Ver diagrama 1)
- Volumen de gas amargo determinado por balance diario enviado al quemador de fosa expresado en MMPCD y, en su caso de condensados amargos expresados en BPD (Ver diagrama 1),
- Volumen de gas ácido determinado por balance diario enviado a quemador elevado en MMPCD y promedio de la composición en % mol de  $H_2S$  a condiciones de referencia (Ver diagrama 1),
- Fecha y hora de inicio y conclusión de envío de gas ácido, gas y condensados amargos a cada quemador.
- Memoria de cálculo de bióxido de azufre emitido a la atmósfera por día. Todas las mediciones se deben reportar en base húmeda a la presión y temperatura de las condiciones de referencia.
- Azufre total contenido en la carga de gas y condensados amargos procesados en el Complejo Procesador de Gas t/d ( $S_{IN}$ ) (Ver diagrama 1)
- Azufre total emitido por el Complejo Procesador de Gas en t/d ( $S_E$ ) (Ver diagrama 1) y
- Porcentaje diario y promedio mensual de emisión por Complejo Procesador de Gas ( $S_E * 100 / S_{IN}$ )



**6.1.3** Control de Mantenimiento: intervenciones a los equipos críticos de las plantas desulfuradoras y de las plantas recuperadoras de azufre: soplador, reactor térmico, condensadores, oxidador térmico y sistemas de control, cambios de catalizador.

**6.2** Instalar y mantener en buenas condiciones de operación, el EMCE de bióxido de azufre requerido en la chimenea del oxidador térmico.

**6.2.1** Estos equipos deben operar cuando menos el 90% del tiempo de operación del sistema o planta de recuperación de azufre y debe contar con un sistema de procesamiento de datos automático que registre un mínimo de 12 lecturas por hora, calcule el promedio diario de los parámetros indicados y genere un reporte diario con la fecha y la identificación del equipo, el tiempo de operación de la planta recuperadora de azufre y el tiempo de operación del EMCE.

**6.2.2** El método de medición continua de la concentración de bióxido de azufre de la emisión a la atmósfera por la chimenea del oxidador térmico debe utilizar el principio de medición de espectroscopia de absorción en el ultravioleta no dispersivo o un método equivalente de acuerdo a la tabla 2. El método para medir el flujo volumétrico de gases de forma continua debe ser por determinación de la presión diferencial en un tubo Pitot de acuerdo a la tabla 2, y siguiendo los procedimientos y cálculos especificados por el fabricante.

**6.2.3** Para la operación de éstas plantas deberán instalar y mantener en buenas condiciones Plataformas y Puertos de Muestreo de acuerdo a lo señalado en la Norma Mexicana NMX-AA-009-SCFI-1993, en cada una de las chimeneas de los oxidadores térmicos para la colocación permanente del EMCE de SO<sub>2</sub>. Para verificar que la respuesta del EMCE en la chimenea de cada oxidador térmico se encuentre dentro de una tolerancia de  $\pm 5\%$  con respecto al método de referencia, deben instalarse los puertos de muestreo adicionales necesarios, colocados 30 centímetros debajo de los requeridos en la NM-AA-009-SCFI-1993 y formando un ángulo de 45°, a los cuales se tendrá acceso desde la plataforma de muestreo.

**6.3** El responsable del Complejo Procesador de Gas deberá dar aviso anticipado a la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, del inicio o salida de operación de las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos, cuando a consecuencia de dichos eventos se envíe gas amargo o condensados amargos a los quemadores.

**6.4** El responsable del Complejo Procesador de Gas deberá dar aviso inmediato a la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales en caso de falla o salida de operación



de las Plantas Recuperadoras de Azufre o del sistema de control de emisiones así como en los casos previstos en el numeral 7.6, en términos del artículo 17 fracciones VII y VIII del Reglamento de la LGEEPA en materia de prevención y control de Contaminación a la Atmósfera, cuando se envíen corrientes de gas ácido, gas y condensados amargos a los quemadores elevados y de fosa, según corresponda.

## 7. MÉTODOS DE PRUEBA

**7.1** La eficiencia diaria del sistema de control de emisiones de bióxido de azufre ( $\eta$ ) se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\eta = 100 * (S_T - S_{GC})/S_T$$

En donde:

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

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

$S_{GC}$  es la cantidad de azufre en el gas de cola, en forma de  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ; se determina de acuerdo a lo establecido en el 7.3 y se expresa en toneladas métricas por día.

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

$$S_T \left( \frac{t}{d} \right) = 36.51 * F_{GA} * (\%mol_{bh}H_2S)/100$$

En donde:

$F_{GA}$  es el flujo de alimentación de gas ácido en base húmeda ( $F_{ga}$ ) en millones de pies cúbicos por día (MMPCD). Se determina con un medidor de gas ácido de carga colocado en la línea principal de alimentación a cada uno



de los sistemas de control de emisiones (plantas recuperadoras de azufre), la medición deberá ser compensada por presión, temperatura y por el peso molecular en condiciones de referencia. Como elemento primario de medición se puede utilizar un tubo Venturi, placas de orificio o equivalente, de acuerdo a la tabla 2 (Ver diagrama 1).

**% mol<sub>bh</sub> H<sub>2</sub>S** es la concentración base húmeda promedio de 24 horas de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) en el gas ácido a la entrada del sistema de control de emisiones; se determina mediante el análisis de cromatografía de gases con columna empacada y detector de conductividad térmica en base seca, efectuando las correcciones por el contenido de agua (Ver diagrama 1).

**7.3** Determinación de la cantidad de azufre en el gas de cola  $S_{GC}$ : La cantidad de azufre en toneladas por día contenido en el gas de cola en forma de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, se determina por la ecuación:

$$S_{GC} \left( \frac{t}{d} \right) = 0.032064 * \left( \frac{N_{2aire} \left( kg - \frac{mol}{d} \right)}{\% mol N_2} \right) * (\% mol H_2S + \% mol SO_2 + \% mol COS + 2 * (\% mol CS_2))$$

En donde: % mol H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> es la composición del gas de cola; se determina mediante análisis cromatográfico en base seca y se calcula su composición en base húmeda de acuerdo a la tabla 2 (Ver diagrama 1);

N<sub>2</sub> aire (kg mol/d) es el flujo molar de nitrógeno que entra a la planta recuperadora; es igual al flujo molar de nitrógeno en el gas de cola, se determina conforme a la ecuación siguiente:

$$N_{2aire} (kgmol/d) = F_{aire} (MMPCD) * \% mol N_2 (bh)_{aire} * 11.3877$$

En donde:

**% mol N<sub>2</sub> (bh)<sub>aire</sub>** para fines de esta norma se considera el valor teórico de 78% mol;

**F aire (MMPCD)** es el flujo total de aire en millones de pies cúbicos por día (MMPCD) que entra a la planta recuperadora, que se detecta de acuerdo a la tabla 2 (Ver diagrama 1)

**7.4** La eficiencia  $\eta$  calculada diariamente, se promedia mensualmente y se compara con el promedio mensual de la eficiencia mínima requerida señalada en la tabla 1,  $\eta_m$ .

$$\eta \geq \eta_m$$



Para la obtención de la eficiencia mínima de control de emisiones de bióxido de azufre a la atmósfera referida en el numeral 5.2, no se consideran los valores de las lecturas obtenidas durante las siguientes condiciones:

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

**7.5** Con fines de validación de las lecturas del EMCE, se compara el valor de la emisión másica de bióxido de azufre medido en la chimenea del oxidador térmico de cada planta recuperadora de azufre mediante el EMCE ( $E(SO_2)$ , t/d), con el valor obtenido de  $S_{GC}$ , la cantidad de azufre en el gas de cola y se debe cumplir la relación siguiente:

$$1.60 s_{GC} \leq E(SO_2) \leq 2.40(s_{GC})$$

**7.6** El azufre total emitido por el Complejo Procesador de Gas,  $S_E$ , en toneladas por día, se determina por la relación:

$$S_E = S_{IN} - S_R$$

Dónde:

$S_{IN}$  es el azufre total contenido en la carga de gas y condensados amargos que entran al Complejo Procesador de gas; se determina según el numeral 7.6.1 en t/d (Ver diagrama anexo)

$S_R$  es el azufre recuperado; se determina según el inciso 7.6.2 de esta norma, en t/d (Ver diagrama anexo)

El porcentaje de emisión total diario por complejo procesador de gas se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Emis. Tot. Diario} = \frac{S_E * 100}{S_{IN}}$$



Dónde:

$\eta$ : Número de días en el mes calendario.

**% Emis. Tot. Diario:** Es el porcentaje de emisión por complejo diario.

**Prom. Mes% Emis. Tot. Diario:** Es el promedio mensual del porcentaje de emisión por complejo diario.

Para la obtención del promedio mensual de la emisión total de azufre a la atmósfera señalado en el numeral 5.3, no se consideran los valores de las lecturas obtenidas durante las siguientes condiciones:

- Contingencias que impliquen la salida de operación del sistema de reducción de emisiones, operaciones de paro de la planta recuperadora, mantenimiento y cambios del catalizador, así como operaciones de estabilización durante el arranque de la planta, siempre que no excedan de 360 horas en un periodo de año calendario.
- Reparación mayor de las plantas recuperadoras de azufre, siempre que no excedan de 90 días naturales en un periodo de 2 años.
- En caso de paros o fallas en las plantas desulfuradoras y recuperadoras de azufre por causas no previstas en la presente norma.

**7.6.1** Para determinar el azufre total,  $S_{IN}$ , que ingresa al complejo procesador de gas, se procede de la siguiente manera: Se determina el flujo másico de gas y condensados amargos, así como el contenido de  $H_2S$ , base húmeda, en cada una de estas corrientes por el método de cromatografía de gases y/o equipos con elementos primarios sensibles (cintas impregnadas con acetato de plomo o infrarrojo) de acuerdo a lo señalado en la tabla 2, el valor de flujo másico se multiplica por el contenido de azufre (Ver diagrama 1).

**7.6.2** La cantidad de Azufre recuperado,  $S_R$ , se determina cada 24 horas por medición directa en la fosa de almacenamiento de azufre líquido, utilizando un sistema de medición de nivel electrónico o manual; se toma en cuenta la geometría de la fosa, la temperatura y la densidad de acuerdo a la tabla 2 de métodos de prueba y su frecuencia, para el cálculo en toneladas por día y se suma el total del peso del azufre extraído, en ese mismo periodo para su comercialización; este último se determina mediante básculas calibradas (Ver diagrama 1). Si en una planta desulfuradora se cuenta con varias plantas recuperadoras de azufre,  $S_R$  se sustituye por la suma de la cantidad de azufre recuperado en cada una de las diversas plantas.



**7.7** El azufre emitido (toneladas) se calcula diariamente mediante la ecuación del inciso 7.6 y se registra en bitácora; la emisión mensual promedio se calculará en los primeros cinco días naturales del mes calendario siguiente al mes de emisión, para compararse con lo establecido en el numeral 5.3.

**7.8** Los responsables deben informar en la sección correspondiente de la Cédula de Operación Anual lo siguiente:

**7.8.1** La emisión total anual de bióxido de azufre obtenida a partir de la relación  $(S_{IN}-S_R)*2$ , así como los valores analizados de  $S_{IN}$  y  $S_R$ .

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

## **8. Procedimiento para la evaluación de la conformidad.**

**8.1** La evaluación de la conformidad será realizada por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente o las unidades de verificación acreditadas y aprobadas en los términos de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización. La secretaría reconocerá únicamente los dictámenes emitidos por la unidad de verificación, misma que podrá auxiliarse con informes basados en resultados expedidos por laboratorios acreditados y aprobados de conformidad con las disposiciones de la ley en la materia a partir del 2016.

**8.2** La Procuraduría Federal de Protección al Ambiente o las unidades de verificación a cargo de la evaluación de la conformidad verificará que en la bitácora esté registrada toda la información requerida en los numerales 6.1.1, 6.1.2 y 6.1.3 de la presente Norma.

**8.3** La Procuraduría Federal de Protección al Ambiente o las unidades de verificación a cargo de la evaluación de la conformidad verificarán que los análisis, mediciones y cálculos se han llevado a cabo siguiendo lo establecido en la presente Norma.

**8.4** Se verificará la memoria de cálculo de la recuperación de azufre diaria y los promedios mensuales de porcentaje de emisión de azufre por complejo, así también se verificará que se cumple con lo establecido en los numerales 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4 de la presente Norma.



**8.5** Una vez concluida la verificación, la entidad a cargo de la evaluación de la conformidad levantará un acta con letra legible, sin tachaduras y asentando con toda claridad los hechos encontrados.

**8.6** Se verificará la instalación y operación de los EMCE, de acuerdo a lo establecido en el numeral 6.2; también se verificarán los avisos referidos en los numerales 6.3 y 6.4 si se dieron las condiciones referidas en dichos numerales.

## **9. GRADO DE CONCORDANCIA CON NORMAS Y LINEAMIENTOS INTERNACIONALES.**

Esta norma no coincide con ninguna norma o lineamiento internacional, por no existir al momento de la emisión de la misma.

## **10. BIBLIOGRAFÍA.**

**10.1** NMX-Z-013/1-1977, “Guía para la redacción, estructuración y presentación de las normas mexicanas”, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de octubre de 1977.

**10.2** Aviso por el que se da a conocer al público en general el Instructivo para obtener la Licencia Ambiental Única y el Formato de Solicitud de Licencia Ambiental Única para Establecimientos Industriales de Jurisdicción Federal y el Formato de Cédula de Operación Anual. Diario Oficial de la Federación, 18 de Enero de 1999.

**10.3** Code of Federal Regulation.- Title 40 CFR Part 60 Subpart LLL Standards of Performance for Onshore Natural Gas Processing: SO<sub>2</sub> Emissions (Código de Regulación Federal.-Título 40 CFR Parte 60 Subparte LLL Estándares de Desempeño para el procesamiento de gas natural en tierra.- Emisiones de SO<sub>2</sub>, Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

**10.4** Code of Federal Regulations, Tittle 40 CFR Part 60 Appendix A Method 1 Sample and Velocity Traverses for Stationary Sources. (Código de Regulación Federal. - Título 40 CFR Parte 60 Apéndice A Muestreo y pruebas de Velocidad en Fuentes Estacionarias.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).



**10.5** Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part 60 Appendix A Method 6c Determination of Sulfur Dioxide from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure). (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice A Método 6c Determinación de Bióxido de Azufre de Fuentes Estacionarias, procedimiento de análisis instrumental.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

**10.6** Code of Federal Regulation, Title 40 CFR Part 60 Appendix B Performance Specification 2. - Specifications and test procedures for SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> continuous Emission Monitoring Systems in stationary sources. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60, Apéndice B, Especificaciones de desempeño 2. Especificaciones y métodos de prueba de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del Sistema de Monitoreo Continuo de Emisiones en Fuentes Estacionarias.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

**10.7** Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part 60 Appendix B Performance Specification 6. - Specifications and test procedures for continuous emission rate Monitoring System in stationary sources. (Código de Regulación Federal. - Título 40 CFR Parte 60 Apéndice B, Especificaciones de Desempeño 6.- Especificaciones y métodos de prueba para la tasa de emisión continua del Sistema de Monitoreo en Fuentes Estacionarias.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

**10.8** Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part 60 Appendix F.- Quality Assurance Procedures. Procedure 1 Quality Assurance Requirements for Gas Continuous Emission Monitoring Systems used for Compliance Determination. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice F, Procedimientos de calidad para los Sistemas de Monitoreo Continuo de Emisiones de Gas usadas para la determinación del Cumplimiento.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

**10.9** ASTM D1945-10 Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography (Método de prueba para el análisis del gas natural por cromatografía).

**10.10** ASTM D4468-11 Standard test method for total sulfur in gaseous fuels by hydrogenolysis and rateometric colorimetry (Método de prueba para determinar azufre total en combustibles gaseosos por hidrogenólisis y colorimetría).



## 11. OBSERVANCIA DE ESTA NORMA.

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente vigilará el cumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana. El incumplimiento será sancionado conforme a lo establecido en la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y los demás ordenamientos jurídicos aplicables.

### TRANSITORIOS

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

**SEGUNDO.-** Las plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos existentes y nuevas con capacidad de diseño de 50 a 100 toneladas por día, contarán con un plazo de tres años, contados a partir de la entrada en vigor de esta Norma, para cumplir con las especificaciones de la misma.

México, Distrito Federal, a los veintinueve días del mes de enero de dos mil catorce.- El Subsecretario de Fomento y Normatividad Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, **Cuauhtémoc Ochoa Fernández.-** Rúbrica.

**Tabla 2.- MÉTODOS DE PRUEBA Y FRECUENCIA DE MEDICIÓN.**

Parámetros	Método o norma de Referencia	Métodos análogos	Técnicas Analíticas Generales	Frecuencia	Referencia en numerales de la NOM
<b>GAS Y CONDENSADOS AMARGOS</b>					
<b>Flujo volumétrico de gas amargo y flujo volumétrico de condensados amargos</b>	NA	1. AGA reporte 1,2 y 3 2. NR 081, 083 y NRF 240 3. API 14 reporte 1,2 y 3.	1. Acumulado diario generado por el sistema de medición utilizado en el balance diario. 2. Placa de orificio.	Cada 24 horas Acumulado diario	6.1.1
<b>Flujo másico de gas amargo y flujo</b>	NA	NA	Determinado a partir del flujo	Cada 24 horas	7.6.1



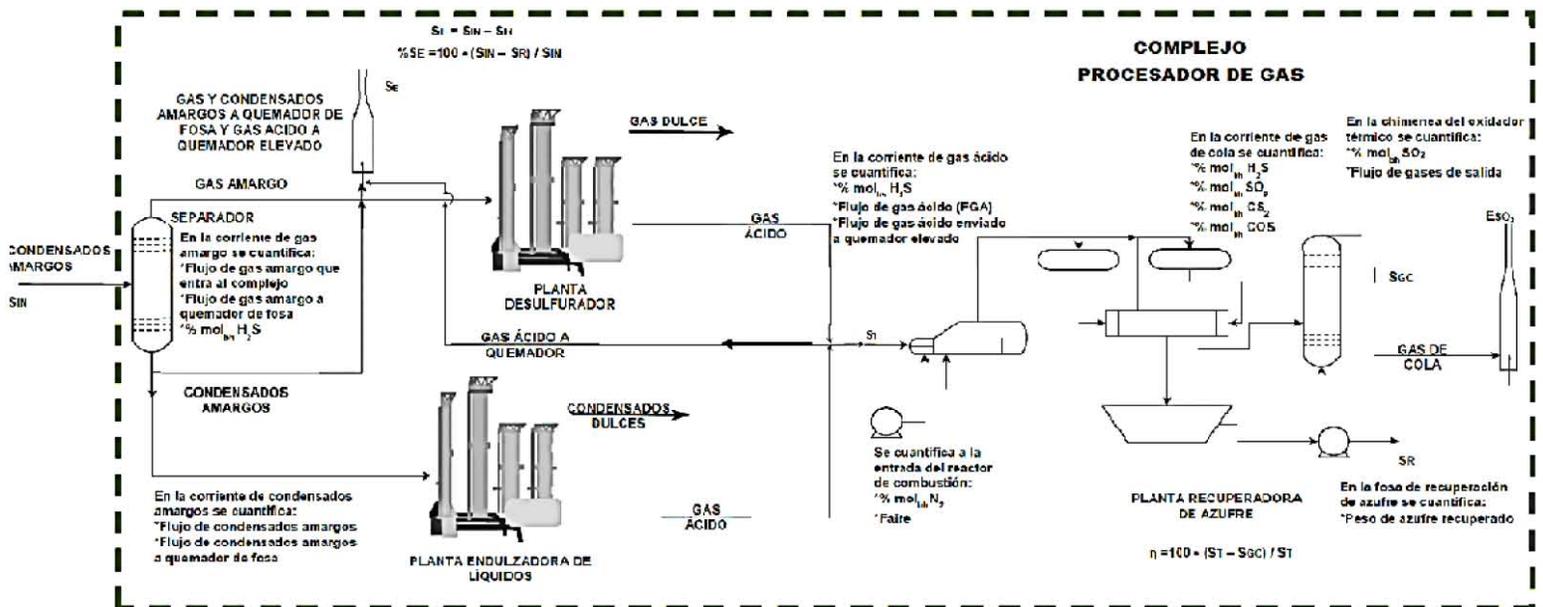
másico de condensados amargos			volumétrico de gas amargo con memoria de cálculo		
Concentración % mol de H <sub>2</sub> S en corriente de gas amargo y concentración % mol de H <sub>2</sub> S en corriente de condensados amargos en base húmeda	NA	1. ASTM D4468-11 2. ASTM D1945-10	1. Cromatografía de gases 2. Equipos elementos primarios sensibles 3. Infrarrojo	Cada 24 horas promedio diario	6.1.1 y 7.6.1
Flujo volumétrico de gas amargo y flujo volumétrico de condensados amargos enviados al quemador de fosa	NA	NA	Balace de materiales con memoria de cálculo	Cada 24 horas	6.1.2
<b>GAS ÁCIDO</b>					
Flujo volumétrico de gas ácido	NA	1. AGA reporte 3 2. ISO 5167	1. Tubo Pitot 2. Placa de orificio o equivalente	Cada 24 horas	6.1.1 y 7.2
Concentración % mol de H <sub>2</sub> S en corriente de gas ácido en base húmeda (1)	NA	ASTM D1945-10	Cromatografía de gases y conductividad térmica	Cada 24 horas promedio diario	5.2 (1), 6.1.1, 6.1.2 y 7.2
Flujo de gas ácido enviado al quemador elevado	NA	NA	Balace de materiales con memoria de cálculo	Cada 24 horas	6.1.2
<b>GAS DE COLA</b>					
Flujo de gas ácido	NA	1. AGA reporte 3 2. ISO 5167	Placa de orificio o equivalente	Cada 24 horas	6.1.1
Flujo total de aire que entra a la planta recuperadora	NA	1. ISO 5167	Placa de orificio o equivalente	Cada 24 horas	7.3
Concentración % mol de compuestos de azufre (H <sub>2</sub> S, COS, CS <sub>2</sub> y SO <sub>2</sub> ) en la corriente de gas de cola en base húmeda	NA	1. ASTM D4468-11 2. ASTM D1945-10	Cromatografía de gases (2)	Cada 24 horas promedio diario	6.1.1 y 7.3
Contenido de nitrógeno del aire	NA	NA	Constante equivalente a 79%	Cada 24 horas	7.3



en base húmeda % mol de nitrógeno			mol		
<b>AZUFRE RECUPERADO</b>					
Peso de azufre recuperado (t/d)	NA	NA	Báscula calibrada	Cada 24 horas	6.1.1 y 7.6.2
Medición directa nivel de azufre en fosas	NA	NA	Medición de nivel (dispositivo electrónico o manual)	Cada 24 horas	6.1.1 y 7.6.2
Densidad de azufre recuperado	NA	NA	Se calcula un factor de arranque de planta y se usa como constante se incluye en la memoria de cálculo	Cada 24 horas	7.6.2
Temperatura del azufre en fosas	NA	NA	Termopar calibrado	Cada 24 horas	7.6.2
<b>EMISIÓN DE BIÓXIDO DE AZUFRE</b>					
Flujo volumétrico de los gases a la salida del oxidador	NMX-AA- 009-SCFI- 1993	NA	Presión diferencial en un tubo pitot	Cada 24 horas	6.1.2 y 6.2.2
Concentración de bióxido de azufre en los gases a la salida del oxidador	1. NMX- AA- 055- 1979 2. NMX- AA- 056- 1980	Método 6c USEPA	Espectroscopia de absorción en ultravioleta no dispersivo o equivalente	Cada 24 horas promedio diario	6.1.2 y 6.2.2
Emisión másica de bióxido de azufre	NA	Método 6c USEPA	Determinada mediante las variables de flujo y concentración de bióxido de azufre en chimenea del oxidador se incluye memoria de cálculo.	Cada 24 horas promedio diario	6.1.2 y 7.5
Temperatura en la cámara de combustión del oxidador térmico	NA	Termopar		Cada 24 horas	



Diagrama 1.-CONTROL DE EMISIONES DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN LOS CENTROS PROCESADORES DE GAS.





---

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

- 1) Álvarez Uriarte Miguel, “*La Cuestión del Azufre*”, Revista del Banco de México, Vol. 534, No. 2, México, 1965.
- 2) Berben, P.H., Borsboom, “*Superclaus, the Answer to Claus Plant Limitations*,” 38<sup>th</sup> Chemical Engineering Conference, Canadá, 1988.
- 3) Calabrian Corporation, “*SUPER Process Doubles Claus Capacity*”, Sulphur Magazine, No. 348, Texas, 1999.
- 4) Carreón Martínez Fernando, Tesis “*Diagnóstico del Edo. De Operación y Propuesta de Mejora para la Planta Recuperadora de Azufre No. 2 de la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime en Salina Cruz, Oaxaca.*”, Facultad de Química, UNAM, México, 2010.
- 5) Gamson, B.W. and Elkins, R.H., “*Sulfur from Hydrogen Sulfide*”, Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 4, 1953.
- 6) Gene Goar, Arrington & Associates Inc., “*Tighter control of Claus Plants*”, The oil and Gas Journal, August, 1997.
- 7) H. Scott Fogler, “*Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*”, 4ta Edición, Pearson Educación, México, 2008.
- 8) McKetta, John J. y Cunningham, William A. “*Encyclopedia of Chemical Processing and Design*”, E.U.A., New York, 1982.
- 9) Norma Oficial Mexicana NOM-137-SEMARNAT-2013, “*Contaminación atmosférica. Complejos Procesadores de Gas. Control de emisiones de Compuestos de Azufre*”, Diario Oficial de la Federación, 2014.
- 10) Sampedro y Garibay Álvaro Ernesto, Tesis “*El azufre en México: Problemática Industrial. Propuestas de solución estratégicas y estructurales*”, Facultad de Química, UNAM, México, 2013.
- 11) Shuai, Xiaoshan “*New Correlations Predict Physical Properties of Elemental Sulfur*”, Oil and Gas Journal, October, 1995.
- 12) Sulfur Experts Western Research, “*Capability of the Modified Claus Process*”, Calgary, Alberta, Canada, 2007.



- 13) Wolfgang Nehb, Karel Vydra, Lurgi Öl, “*Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, Vol. A 25, Germany, 1994.
- 14) *Comprimo Solutions*, Jacobs.  
<http://www.jacobs.com/workwithus/products/comprimo/>, 09/Diciembre/ 2014.
- 15) *Nueva Área de Negocio para PEMEX*, Esther Zarate, Forbes México.  
<http://www.forbes.com.mx/azufre-nueva-area-de-negocio-en-pemex/>  
28/Octubre/2014.
- 16) *Pemex Gas y Petroquímica Básica*, PGPB, Organismos Subsidiarios, Azufre.  
<http://www.gas.pemex.com.mx/pgpb/Productos%20y%20Servicios/Azufre/>  
04 /Diciembre/2014.
- 17) *Safety for H<sub>2</sub>S*, Draeger.  
[http://www.draeger.com/sites/es\\_mx/Pages/Campaigns/Downstream\\_2/H2S.aspx?cid=fb-mx-2014-05-07-downstream2](http://www.draeger.com/sites/es_mx/Pages/Campaigns/Downstream_2/H2S.aspx?cid=fb-mx-2014-05-07-downstream2) ,20/Febrero/2015.
- 18) *Sanciones y Multas*, Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, PROFEPA.  
[http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/295/1/mx/sanciones\\_y-multas](http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/295/1/mx/sanciones_y-multas),  
03/Marzo/2015.
- 19) Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT.  
<http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/programas/informes/Documents/2012-2018/Cap%204.pdf> , 02/Marzo/2015.
- 20) *Technologies for Sulfur block pouring*, Devco, USA.  
<http://www.devcousa.com/technologies/sulfur-block-pouring/> 25/Febrero/2015.
- 21) *Technologies for Sulfur*, PetroSkills, John M. Campbell.  
<http://www.jmcampbell.com/public-courses.php> 06/Noviembre/2014.
- 22) *Técnicas de Solidificación de Azufre*, Enersul.  
<http://www.enersul.com/technical-solutions/forming> 24/Febrero/2015.
- 23) *The International Volcanic Health Hazard Network*, Durham University.  
[http://ivhhn.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=144](http://ivhhn.org/index.php?option=com_content&view=article&id=144)  
08/Noviembre/2014.