

Una Técnica para Incorporar la Presencia de Reacciones Limitadas Cinéticamente en el Cálculo del Equilibrio Químico.

Víctor Martínez Ortiz^{1*}, Esteban Burgos Vázquez² y Ricardo Macías Salinas¹

Resumen

En el presente trabajo se describe una técnica mediante la cual es posible incluir en el cálculo del equilibrio químico mediante la minimización de la energía libre de Gibbs, la influencia de reacciones limitadas cinéticamente. Esto se logra mediante la inclusión de un conjunto extra de restricciones en el proceso de optimización. La técnica descrita aquí ha sido empleada exitosamente en el simulador *WinClaus* del proceso de recuperación de azufre para la simulación de los hornos de reacción, la caldera y los convertidores catalíticos.

Palabras clave

Claus, azufre, simulación, equilibrio químico, cinética.

Introducción

El proceso *Claus* es el medio típico empleado para disponer de manera segura del azufre en forma de H_2S contenido en las corrientes de gas ácido. El proceso *Claus*, mostrado en la figura 1, cuenta con una etapa -o varias- de reacción a alta temperatura y varias etapas catalíticas a baja temperatura entre las cuales se insertan condensadores donde se recupera azufre elemental en forma líquida, más detalles sobre el proceso pueden encontrarse en la literatura^[2].

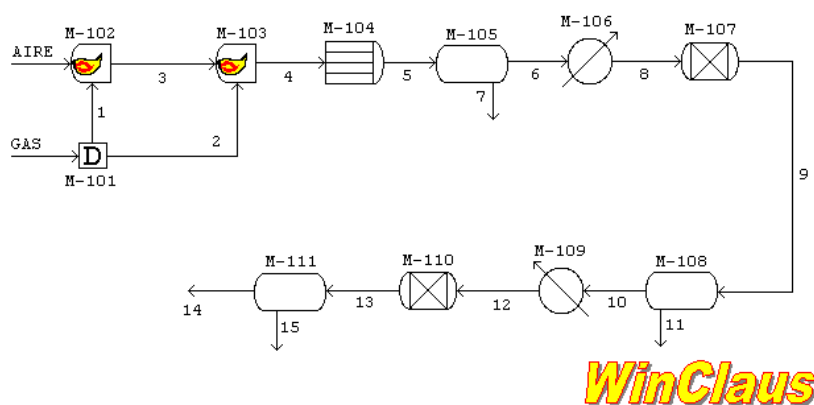


Figura 1. Diagrama del proceso *Claus*

La química del proceso *Claus* se caracteriza por la ocurrencia de muchas reacciones entre muchas especies químicas. Por ello, la forma *clásica* de calcular las composiciones en los reactores es mediante la minimización de la energía libre de Gibbs, en donde se supone que todas las reacciones alcanzan el equilibrio termodinámico. En la realidad, el proceso *Claus*

¹ Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Termodinámica, México D.F., gibbs48@hotmail.com

² Instituto Mexicano del Petróleo, México D.F., eburgos@imp.mx

no opera en el equilibrio termodinámico, lo que se refleja en una diferencia significativa entre los valores calculados y los reportados en operación. Esta diferencia crea cierta incertidumbre en la predicción del azufre recuperado y en la composición de los gases de cola^[5].

La diferencia más importante entre lo calculado con el equilibrio químico y lo reportado en planta ocurre en el horno de reacción y los convertidores catalíticos para COS, CS₂, CO y H₂, debido a que las reacciones mediante las cuales se consumen o producen estas especies presentan limitaciones cinéticas. La cantidad producida o consumida de estas especies tiene efecto tanto en la recuperación de azufre como en los requerimientos de aire en la planta. En la caldera existe también diferencia entre lo calculado y lo reportado en planta para las especies H₂S y H₂, ya que durante el proceso de enfriamiento el H₂ reacciona con el azufre elemental en fase vapor para formar nuevamente H₂S, con lo que disminuye la producción de azufre elemental.

Con el fin de modelar la existencia de reacciones limitadas cinéticamente, o reacciones lentas, se recurre a una minimización *modificada* de la energía libre de Gibbs, caracterizada por adicionar un conjunto extra de restricciones además del balance de masa durante el proceso de optimación.

En el horno de reacción, la conversión de las reacciones limitadas cinéticamente se calcula por medio de dos procedimientos: los nomogramas de Fischer^[1] o más correctamente su ajuste^[2] y las correlaciones *Western Research*^[3].

En los convertidores catalíticos, las conversiones de las reacciones con limitaciones se calculan mediante ecuaciones cinéticas^[5], empleadas para modelar la hidrólisis de COS y CS₂ producidos en el horno de reacción. La hidrólisis sólo tiene conversión significativa en el primer convertidor catalítico.

En la caldera se emplea el concepto de *temperatura de bloqueo*^[2], con el fin de modelar el hecho de que ciertas reacciones sólo ocurren de manera significativa hasta cierta temperatura durante el proceso de enfriamiento.

Cálculo del equilibrio químico

El problema de calcular el equilibrio químico se reduce a encontrar el mínimo de la siguiente función^[4]

$$G = \sum_{i=1}^M n_i \mu_i \quad (1)$$

donde μ_i es el potencial químico, definido de la siguiente forma para gases ideales

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{n_i}{n_t} \quad (2)$$

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln P \quad (3)$$

la minimización está sujeta a la restricción del balance de masa

$$\sum_{i=1}^M a_{ki} n_i = b_k \quad k=1,2,\dots, N \quad (4)$$

en donde el término a_{ki} corresponde al número de átomos del elemento k en la especie química i –a la matriz \mathbf{a} también se le conoce como la matriz atómica-, b_k es la abundancia del elemento k , M es el número de especies presentes en el sistema y N es el número de elementos. La minimización restringida se efectúa empleando el método de los multiplicadores de Lagrange. Para el conjunto de ecuaciones 1 y 4, la función lagrangiana se define como sigue

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^M n_i m_i + \sum_{k=1}^N \lambda_k \left(b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i \right) \quad (5)$$

se procede entonces a minimizar respecto a n_i , vigilando que las restricciones impuestas por la ecuación 4 se cumplan

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} \right)_{\lambda, n_{j \neq i}} = m_i - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{ki} = 0 \quad i=1,2,\dots, M \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_k} \right)_{n, \lambda_{j \neq k}} = b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i = 0 \quad k=1,2,\dots, N \quad (7)$$

para resolver las ecuaciones 6 y 7 Smith y Missen^[4] proponen resolver el siguiente sistema de ecuaciones no lineales en donde δ_{k1} es la función delta de Kronecker

$$\sum_{i=1}^{M'} b_{ki} s_i \prod_{l=1}^N q^{a_{li}} = \delta_{k1} \quad k=1,2,\dots, N \quad (8)$$

donde se han hecho las siguientes definiciones

$$s_i = \exp\left(\frac{-m_i^*}{RT}\right) \quad (9)$$

$$z_k = \exp\left(\frac{\lambda_k}{RT}\right) \quad (10)$$

el término M corresponde al número de especies que participan en el equilibrio químico, el número de moles totales es la suma lo que se produce o consume por las reacciones químicas más el número de moles de inertes n_z

$$n_t = n_z + \sum_{i=1}^{M'} n_i \quad (11)$$

se hacen además las siguientes definiciones

$$r_k = \frac{b_k}{b_1} \quad k = 2, 3, \dots, N \quad (12)$$

$$r_1 = \frac{n_z}{b_1} \quad (13)$$

$$b_{k1} = 1 + r_1 a_{1i} \quad (14)$$

$$b_{ki} = a_{ki} - r_k a_{1i} \quad k=2, 3, \dots, N \quad (15)$$

$$a_{1i} = a_{1i} \quad (16)$$

$$a_{li} = b_{li} \quad l = 2, 3, \dots, N \quad (17)$$

$$q_l = z_1 \prod_{l=2}^N z_l^{r_l} \quad (18)$$

$$q_l = z_l \quad l = 2, 3, \dots, N \quad (19)$$

una vez resuelto el sistema de ecuaciones 8, las fracciones mol en el equilibrio y los moles totales se calculan de la siguiente forma

$$x_i = S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad (20)$$

$$n_t = \frac{b_1}{\sum_{i=1}^{M'} a_{1i} x_i} \quad (21)$$

el sistema de ecuaciones puede resolverse empleando el método de Newton, en cuyo caso es preferible resolver el sistema en $\ln q_l$, esto con el fin de asegurar que los q_l sean positivos y en caso de hacerse muy pequeños o muy grandes, no provoquen errores numéricos. Los elementos de la matriz jacobiana son

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_k}{\partial \ln q_i} &= \sum_{i=1}^{M'} b_{ki} a_{li} S_i \prod_{l=1}^N q_l^{a_{li}} \\ &= \sum_{i=1}^{M'} b_{ki} a_{li} x_i \end{aligned} \quad (22)$$

Estimación de valores iniciales.

Para asignar valores iniciales a las N incógnitas de las ecuaciones 8, se hacen las siguientes definiciones^[2]

$$A_i = \ln x_i - \ln S_i \quad i=1,2,\dots,N \quad (23)$$

$$B_l = \ln z_l \quad l=1,2,\dots,N \quad (24)$$

con lo que se tiene el sistema lineal

$$A_i = \sum_{l=1}^N a_{li} B_l \quad i=1,2,\dots,N \quad (25)$$

de cuya solución se calcula z_l y por tanto q_l . Es necesario estimar los valores de x_i en el equilibrio para sustituirlos en la ecuación 23. Como el sistema dado por la ecuación 4 tiene N incógnitas, se requieren estimar solo N valores de x_i de las M especies que componen el sistema, siempre y cuando la ecuación 25 describa un sistema de ecuaciones linealmente independiente.

Cálculo del equilibrio químico con reacciones limitadas cinéticamente.

El objetivo también es minimizar la ecuación 1 vigilando que se cumpla el balance de materia establecido por la ecuación 4. Aquí se busca que el número de moles de las especies que participan en reacciones con limitaciones cinéticas sea *fijo*, esto debido a que se calculan por medio de algún procedimiento alterno. Propiamente lo que se desea es conocer la distribución de las demás especies a un valor determinado de moles de las especies que participan en reacciones limitadas cinéticamente. Esto se logra mediante la imposición de un conjunto extra de restricciones semejantes a la ecuación 4^[5]

$$n_m = b_m \quad m = 1,2,\dots,L \quad (26)$$

donde L es el número de especies químicas que participan en las reacciones con limitaciones cinéticas. En este caso b_m no representa la abundancia del elemento, sino la abundancia de la especie m . Se tienen entonces L multiplicadores de Lagrange adicionales con lo que la función lagrangiana toma la forma siguiente

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^M n_i \ln x_i + \sum_{k=1}^N \lambda_k \left(b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i \right) + \sum_{j=1}^L \mu_j (b_j - n_j) \quad (27)$$

la ecuación 27 se reduce a la ecuación 5 si definimos una matriz con elementos c_{ki} tal que cumpla con los siguientes requisitos

- $c_{ki} = a_{ki}$ si k es menor o igual que N para todo valor de i .
- $c_{ki} = 1$ si k es mayor que N y si i es la especie restringida por l_k .
- $c_{ki} = 0$ si k es mayor que N y si i no es la especie restringida por l_k .

con esto se tienen dos ecuaciones idénticas a 6 y 7

$$m_l - \sum_{k=1}^{N+L} l_k c_{ki} = 0 \quad k=1,2,3,\dots,N,N+1,\dots,N+L \quad (28)$$

$$b_k - \sum_{i=1}^M c_{ki} n_i = 0 \quad (29)$$

que se resuelven tal como se describió antes, reemplazando sólo a_{ki} por c_{ki} . Los estimados iniciales de q_l se establecen con el mismo procedimiento descrito antes.

Aplicación de la técnica

La técnica descrita antes fue empleada en la simulación del proceso Claus, en donde las especies que participan en reacciones limitadas cinéticamente son COS, CS₂, H₂, CO y H₂S. Las restricciones adicionales que se imponen son las siguientes^[2,5]

$$\begin{aligned} n_{COS} &= b_{COS} & n_{CS_2} &= b_{CS_2} & n_{H_2} &= b_{H_2} \\ n_{CO} &= b_{CO} & n_{H_2S} &= b_{H_2S} \end{aligned} \quad (30)$$

con ello, la función lagrangiana queda definida de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \sum_{i=1}^M n_i m_l + \sum_{k=1}^N l_k \left(b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i \right) + l_{COS} (b_{COS} - n_{COS}) + l_{CS_2} (b_{CS_2} - n_{CS_2}) + \\ & + l_{H_2} (b_{H_2} - n_{H_2}) + l_{CO} (b_{CO} - n_{CO}) + l_{H_2S} (b_{H_2S} - n_{H_2S}) \end{aligned} \quad (31)$$

en la ecuación 31 b_{COS} , b_{CS_2} , b_{H_2} , b_{CO} y b_{H_2S} son las abundancias molares en el equilibrio para esas especies. El número de moles de las especies que participan en reacciones cinéticamente limitadas se calculan en el horno de reacción con el ajuste a los nomogramas de Fischer y las correlaciones *Western Research*, en la caldera con el concepto de temperatura de bloqueo y en los convertidores catalíticos con la cinética de Kerr y Paskall para la hidrólisis de COS y CS₂^[2].

Esta técnica fue incorporada en el simulador *WinClaus* del proceso de recuperación de azufre. Con el se han estudiado diversas configuraciones tales como proceso en flujo directo y en flujo dividido con diversos esquemas de recalentamiento como quemadores en línea y con extracción de una corriente de gas caliente del primer paso de la caldera.

En todos los casos se tiene una buena correspondencia entre los valores calculados y los reportados en las hojas de diseño, también se hizo una comparación con un simulador

comercial obteniéndose buenos resultados^[2]. En la etapa de validación de *WinClaus* falta hacer una comparación con datos tomados de planta.

La inclusión de la influencia de reacciones limitadas cinéticamente, permite predecir de forma más acertada la composición de los gases de cola y la cantidad de aire que debe alimentarse a la planta. Ambos parámetros son de suma importancia en la operación de la planta de recuperación de azufre, al predecir correctamente la composición de los gases de cola se puede tomar la decisión de añadir un tratamiento posterior o sólo enviar a incineración. Al predecir de forma correcta la cantidad de aire que debe alimentarse a la planta, es posible recuperar la máxima cantidad de azufre que permite el equilibrio químico.

Conclusiones

Se ha descrito en este trabajo una técnica mediante la cual se puede incluir en la minimización de la energía libre de Gibbs la influencia de reacciones limitadas cinéticamente, esto se logra mediante la inclusión de un conjunto extra de restricciones durante el proceso de optimización que lleva al cálculo de las composiciones en el equilibrio. Esta técnica ha sido probada exitosamente con la programación del simulador *WinClaus* del proceso de recuperación de azufre, mismo que se ha probado con diversas configuraciones del proceso obteniéndose buenos resultados al comparar los valores calculados con lo reportado en las hojas de diseño y un simulador comercial especializado. En la etapa de validación falta comparar los resultados calculados con *WinClaus* contra los datos medidos en planta.

Bibliografía

1. Fischer, H. *Burner/fire box design improves sulfur recovery*. Hydrocarbon Processing. Pag. 125-130, octubre de 1974.
2. Martínez Ortiz, Víctor. *Actualización y mejora de un programa para simular el proceso de recuperación de azufre*. Tesis de licenciatura, FES-C, Universidad Nacional Autónoma de México. México, 2000.
3. Monnery W. D., W. Y. Svreck y L. A. Behie. *Modeling the modified Claus process reaction furnace and implications on plant design and recovery*. Laurance Reid Gas Conditioning Conference. 1993.
4. Smith W. R., R. W. Missen. *Análisis del equilibrio químico en reacciones químicas. Teoría y Algoritmos*. Editorial Limusa. 1987.
5. Wen, T. C. *Improve Claus simulation by integrating kinetic limitations into equilibrium calculations*. Tesis doctoral, Universidad de Lamar, Estados Unidos, 1986.