



## Indice.

Sección		Página
	<b>Indice</b>	i
	<b>Resumen</b>	v
	<b>Nomenclatura</b>	vii
	<b>Lista de tablas</b>	ix
	<b>Lista de figuras</b>	xi
	<b>Introducción</b>	xiii
	<b>Capítulo 1. Antecedentes.</b>	
<b>1.1</b>	<b>El Proceso Claus de recuperación de azufre.</b>	1
<b>1.2</b>	<b>Química del proceso Claus.</b>	2
<b>1.3</b>	<b>Descripción del proceso.</b>	6
1.3.1	Proceso en flujo directo.	6
1.3.2	Proceso en flujo dividido.	8
1.3.3	Métodos adicionales de recalentamiento.	8
1.3.4	Procesos para tratar gases ácidos con concentración baja de H <sub>2</sub> S.	10
1.3.5	Procesamiento de gas ácido con amoníaco.	10
1.3.5.1	Eliminación de amoníaco por proceso en flujo dividido.	11
1.3.5.2	Quemadores de alta intensidad para eliminar NH <sub>3</sub> .	12
1.3.6	Control del proceso.	13
<b>1.4</b>	<b>Modificaciones al proceso Claus.</b>	13
1.4.1	Procesos Claus basados en oxígeno	13
1.4.1.1	El proceso <i>COPE</i> .	15
1.4.1.2	El proceso <i>Lurgi OxyClaus</i> .	16
1.4.1.3	El proceso <i>BOC Gases SURE</i> .	17
<b>1.5</b>	<b>Procesos de tratamiento de gases de cola.</b>	18
1.5.1	Procesos abajo del punto de rocío.	19
1.5.1.1	El proceso <i>Sulfreen</i> .	19
1.5.1.2	El proceso <i>AMOCO CBA (Cold bed adsorption)</i> .	21
1.5.1.3	El proceso <i>MCRC</i> .	24
1.5.2	Procesos de oxidación directa de H <sub>2</sub> S a azufre elemental.	26
1.5.2.1	El proceso <i>SuperClaus</i> .	26
1.5.2.2	El proceso <i>Selectox</i> .	29
1.5.3	Procesos de reducción de SO <sub>2</sub> y recuperación de H <sub>2</sub> S.	30
1.5.3.1	El proceso <i>Shell Claus Off-Gas (SCOT)</i> .	31
<b>1.6</b>	<b>Simuladores comerciales del proceso Claus.</b>	33
<b>1.7</b>	<b>Simuladores del proceso Claus dentro del IMP.</b>	34
1.7.1	El simulador <i>EQQUSS</i> .	34



Sección	Página
1.7.2	El <i>simulador Claus</i> . 36
<b>1.8</b>	<b>Sobre el objetivo de este trabajo.</b> 38
	<b>Capítulo 2. Simulación del proceso de recuperación de azufre</b>
<b>2.1</b>	<b>Resolución con el método modular.</b> 39
<b>2.2</b>	<b>Unidades que componen al proceso de recuperación de azufre.</b> 40
2.2.1	El horno de reacción y la caldera 40
2.2.1.1	Antecedentes. 40
2.2.1.2	Importancia de H <sub>2</sub> , CO, COS y CS <sub>2</sub> . 41
2.2.1.3	Simulación calculando sólo el equilibrio químico. 42
2.2.1.4	Limitaciones cinéticas en el horno de reacción. 43
2.2.1.5	Correlaciones empíricas. 45
2.2.1.6	Estudios cinéticos en el horno de reacción 47
2.2.1.7	Simulación del horno de reacción. 48
2.2.1.8	Simulación de la caldera. 48
2.2.2	Simulación de los convertidores catalíticos. 49
2.2.3	Simulación de los condensadores de azufre. 51
<b>2.3</b>	<b>Herramienta de análisis: módulos de análisis y control.</b> 54
2.3.1	Módulos de análisis 54
2.3.2	Módulos de control. 54
	<b>Capítulo 3.Descripción del programa</b>
<b>3.1</b>	<b>Lo nuevo en ésta versión.</b> 55
<b>3.2</b>	<b>Estructura interna del programa.</b> 57
3.2.1	Rutinas encargadas de la interfaz de usuario. 57
3.2.2	Rutinas encargadas de efectuar la simulación. 58
3.2.3	Manejo de errores. 58
	<b>Capítulo 4.Simulación y discusión de resultados.</b>
<b>4.1</b>	<b>Modificaciones hechas en las unidades de proceso.</b> 61
<b>4.2</b>	<b>Caso 1.</b> 62
4.2.1	Información disponible. 62
4.2.2	Resultados. 63
<b>4.3.</b>	<b>Simulación del horno de reacción con y sin las limitaciones cinéticas.</b> 64
4.3.1.	Simulación del horno de reacción. 65
4.3.2	Simulación de la caldera. 66
4.3.3	Simulación de los convertidores catalíticos. 67
4.3.4	Efecto de las limitaciones cinéticas en la cantidad de aire suministrada. 69
<b>4.4</b>	<b>Caso 2.</b> 71



Sección		Página
4.4.1	Información disponible.	71
4.4.2	Resultados.	73
<b>4.5</b>	<b>Caso 3.</b>	74
4.5.1	Datos de entrada.	74
4.5.2	Resultados.	75
<b>4.6</b>	<b>Caso 4.</b>	77
4.6.1	Datos de entrada.	77
4.6.2	Resultados	78
<b>4.7</b>	<b>Comparación entre <i>WinClaus</i> y un simulador comercial.</b>	80
	<b>Conclusiones y recomendaciones.</b>	
	<b>Conclusiones.</b>	83
	<b>Recomendaciones.</b>	84
	<b>Bibliografía.</b>	85
	<b>Apéndice A. Cálculo del equilibrio químico</b>	
<b>A.1</b>	<b>Cálculo del equilibrio químico.</b>	A-1
<b>A.2</b>	<b>Estimación de valores iniciales.</b>	A-6
<b>A.3</b>	<b>Cálculo del equilibrio químico con reacciones limitadas cinéticamente.</b>	A-7
	<b>Apéndice B. Una vista rápida de <i>WinClaus</i>.</b>	
<b>B.1</b>	<b>Simular una planta Claus con <i>WinClaus</i>.</b>	B-1







## **Resumen.**

El presente trabajo tuvo como fin el continuar con el desarrollo iniciado hace varios años, de un programa para simular el proceso de recuperación de azufre. Se obtuvo así, una versión mejorada del programa, no sólo en el aspecto visual, sino también, lo más importante, en su estructura interna, mejorando de manera sustancial tanto su modularidad como sus procedimientos de cálculo.

La aportación más importante de este trabajo, es el ahondamiento que se hizo en la representación de los fenómenos que ocurren en las unidades de proceso tales como el horno de reacción, la caldera y los convertidores catalíticos mediante la inclusión en el cálculo del equilibrio químico de la influencia de reacciones lentas –llamadas en el texto reacciones *limitadas cinéticamente*- con lo que se busca representar de manera más fiel la operación real de la planta de recuperación de azufre.

La inclusión de reacciones limitadas cinéticamente en el cálculo del equilibrio químico también tiene influencia en el cálculo de la cantidad óptima de aire que se debe suministrar, lo que es de suma importancia en la operación de las plantas recuperadoras de azufre.

Con las modificaciones al programa propuestas en el presente trabajo se simularon cuatro plantas de recuperación de azufre y se hizo una comparación con un simulador de procesos comercial. El programa predice de manera aceptable la información tomada como base en el estudio. La comparación con el simulador comercial es también buena.

Adicionalmente, se ha detallado una técnica mediante la cual es posible incluir dentro de la minimización de la energía libre de Gibbs, la influencia de reacciones lentas, esto gracias a la adición de un conjunto extra de restricciones en el proceso de optimación que lleva al cálculo de las composiciones en el equilibrio.







## Nomenclatura.

### **Letras latinas.**

a	Constante de la tabla 2.2.4.
A	Fracción mol de $H_2S$ en gas ácido (base seca).
A	Término definido en la ecuación A.2.3.
$A_1$	Factor preexponencial en ecuación 2.2.3.
$A_2$	Factor preexponencial en ecuación 2.2.4.
$a_{ki}$	Elemento de la matriz atómica.
b	Constante de la tabla 2.2.4.
B	Término definido en la ecuación A.2.4.
$b_k$	Elemento del vector de abundancias.
c	Constante de la tabla 2.2.4.
$c_{ki}$	Elemento de la matriz extendida.
d	Constante de la tabla 2.2.4.
$E_1$	Energía de activación en ecuación 2.2.3.
$E_2$	Energía de activación en ecuación 2.2.4.
$f_a$	Fracción arrastrada.
$f_v$	Fracción de la alimentación en fase vapor.
g	Energía libre de Gibbs molar de la mezcla.
G	Energía libre de Gibbs total de la mezcla.
<b>G</b>	Flujo de gas seco en figura 2.2.2.
H	Entalpía.
$k_1$	Constante de la ecuación 2.2.5.
$k_2$	Constante de la ecuación 2.2.6.
L	Lagrangiano de la función.
L	Longitud del reactor.
M	Número de especies químicas en el sistema.
N	Número de elementos químicos en el sistema.
$N'$	Número elementos químicos y restricciones adicionales.
$n_i$	Moles de la especie i.
P	Presión en unidades absolutas.
p	Presión parcial.
$p^\circ$	Presión de vapor.
Q	Calor.
R	Relación establecida en tabla 2.2.3
r	Término definido en la ecuación A.1.9.
T	Temperatura en unidades absolutas.
t	Temperatura en unidades no absolutas.
t	Tiempo de residencia en ecuaciones 2.2.5 y 2.2.6.
$V_a$	Velocidad lineal aparente.
X	Conversión.



x	Fracción mol.
X	Por ciento en volumen.
y	Fracción hueca disponible en el lecho catalítico.
y	Fracción mol.
Y	Fracción remanente.
Y	Humedad absoluta en 2.2.9.
Z	Profundidad adimensional de lecho catalítico.
z	Profundidad del lecho catalítico.

### **Letras griegas.**

$\lambda$	Calor latente de vaporización.
$\delta$	Delta de Kronecker.
$\alpha$	Índice cinético en la ecuación 2.2.7.
$\alpha$	Índice térmico en la ecuación 2.2.2.
$\lambda$	Multiplicador lagrangiano.
$\mu_i$	Potencial químico de la especie i
$\sigma$	Término definido en la ecuación A.1.9.
$\beta$	Término definido en las ecuaciones A.1.27 y A.1.28.
$\alpha$	Término definido en las ecuaciones A.1.34 y A.1.35.
$\theta$	Término definido en las ecuaciones A.1.36 y A.1.37.

### **Subíndices.**

e	Entrada.
i	Contador.
j	Contador.
k	Contador.
l	Contador.
l	Líquido.
s	Saturación.
v	Vapor.







## Lista de tablas.

	Tabla	Página
1.2.1	Reacciones laterales en el proceso Claus.	4
1.2.2	Mas reacciones laterales en el proceso Claus.	5
1.2.3	Reacciones laterales en el proceso Claus que involucran a COS y CS <sub>2</sub> .	5
1.3.1	Criterios para la selección de configuración del proceso <i>Claus</i> .	6
2.2.1	Ajuste a los nomogramas de Fischer para COS y CS <sub>2</sub> .	46
2.2.2	Ajuste a los nomogramas de Fischer para H <sub>2</sub> y CO.	46
2.2.3	Las correlaciones <i>Western Research</i> .	47
2.2.4	Ecuación de presión de vapor de Miesen y Bennet	52
4.2.1	Información de diseño para el caso 1.	63
4.2.2	Información sobre la corriente de gas ácido alimentado a la planta del caso 1.	63
4.2.3	Comparación entre información de diseño y resultados de la simulación para el caso 1.	63
4.2.4	Comparación entre diseño y simulación para la recuperación de azufre y gas de cola en el caso 1.	63
4.2.5	Composición calculada del gas de cola para el caso 1.	64
4.3.1	Comparación en la producción de especies limitadas cinéticamente en el horno de reacción.	66
4.3.2	Conversión de COS y CS <sub>2</sub> en el primer convertidor catalítico.	68
4.4.1.	Información de la corriente de aire de gas ácido alimentado a la planta del caso 2.	72
4.4.2	Fracciones de división de las corrientes de aire de gas ácido.	72
4.4.3	Análisis del gas ácido alimentado a la planta.	72
4.4.4	Condiciones de operación del caso 2.	73
4.4.5	Comparación de temperaturas entre diseño y simulación para el caso 2.	73
4.4.6	Comparación entre diseño y simulación para recuperación de azufre y gas de cola en el caso 2.	73
4.4.7	Composición calculada de los gases de cola del caso 2.	73
4.5.1	Condiciones de operación del caso 3.	75
4.5.2	Corrientes alimentadas a la planta del caso 3.	75
4.5.3	Comparación de temperaturas en diseño y simulación para el caso 3.	76
4.5.4	Comparación entre diseño y simulación para la recuperación de azufre y gas de cola en el caso 3.	76



	Tabla	Página
4.5.5	Comparación entre la composición del gas de cola en diseño y en simulación para el caso 3.	76
4.6.1	Corrientes de gas ácido y aire alimentadas a la planta del caso 4.	78
4.6.2	Información de operación para el caso 4.	78
4.6.3	Temperaturas de operación calculadas para el caso 4.	79
4.6.4	Comparación entre diseño y simulación para la recuperación de azufre y el gas de cola en el caso 4.	79
4.6.5	Comparación entre la composición del gas de cola en diseño y en simulación para el caso 4.	79
4.7.1	Resultados de la simulación.	80
4.7.2	Comparación de temperaturas de salida de los convertidores catalíticos.	80
4.7.3	Composición calculada de los gases de cola.	81
4.7.4	Cargas térmicas calculadas en la simulación.	81





## **Lista de figuras.**

Figura	Página
1.1.1 El proceso <i>Claus</i>	1
1.1.2 El proceso <i>Claus modificado</i>	2
1.2.1 Variación en la conversión de $H_2S$ a azufre elemental con la temperatura para $H_2S$ puro a 1 atm.	3
1.3.1 Diagrama de flujo típico del Proceso Claus con dos etapas catalíticas con procesamiento en flujo directo	7
1.3.2 Métodos alternativos de recalentamiento	9
1.3.3 Horno de reacción con flujo dividido diseñado para tratar gas ácido con $NH_3$	11
1.3.4 El quemador <i>Duiker</i> de alta intensidad para eliminar $NH_3$	12
1.4.1 Efecto del enriquecimiento de aire en la temperatura del horno e incremento porcentual en la capacidad de la planta Claus	15
1.4.2 El proceso <i>COPE</i> para recuperación de azufre	16
1.4.3 Quemador y horno de reacción <i>Lurgi OxyClaus</i>	16
1.4.4 El proceso <i>BOS gases SURE</i> de doble combustión.	18
1.5.1 El proceso <i>Sulfreen</i> con dos (o tres) reactores.	20
1.5.2 El proceso <i>CBA</i> durante la regeneración	22
1.5.3 El proceso <i>CBA</i> durante el enfriamiento	23
1.5.4 El proceso <i>MCRC</i> con tres convertidores incluyendo la unidad Claus	25
1.5.5 Los procesos <i>SuperClaus 99</i> y <i>SuperClaus 99.5</i>	28
1.5.6 Diagrama esquemático del proceso <i>BSR/Selectox</i>	30
1.5.7 Diagrama de proceso <i>SCOT</i>	31
1.6.1 Instantáneas del simulador <i>TSweet®</i> durante su ejecución (BR&E 1996)	33
1.7.1 Instantáneas de una versión del simulador <i>EQQUSS</i> durante su ejecución	35
1.7.2 Instantáneas del <i>simulador Claus</i> durante su ejecución	36
1.7.3 Modificación en la temperatura límite de la región térmica.	38
2.1.1 Representación de un módulo.	39
2.2.1 Arreglo típico del horno de reacción y caldera para una planta Claus.	41
2.2.2 Balance de materia en el condensador.	53
3.2.1 Estructura de la interfaz de usuario.	57
3.2.2 Estructura interna del programa	58
3.2.3 Ejemplo aplicación del manejo de errores.	59
4.2.1 Diagrama de flujo del caso 1	62



	Figura	Página
4.3.1	Producción de COS en el horno de reacción.	65
4.3.2	Producción de H <sub>2</sub> en el horno de reacción.	66
4.3.3	Eficiencia en la producción de azufre elemental en el horno de reacción.	67
4.3.4	Efecto de la temperatura de operación y del tiempo de residencia en la conversión de COS.	68
4.3.5	Efecto de la temperatura de operación y del tiempo de residencia en la conversión de CS <sub>2</sub> .	69
4.3.6	Demanda de aire en la planta Claus.	69
4.3.7	Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación aire/gas ácido y la recuperación de azufre.	70
4.3.8	Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación aire/gas ácido y la relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> en los gases de cola.	71
4.3.9	Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> en los gases de cola y la recuperación de azufre.	71
4.4.1	Diagrama de flujo del caso 2.	72
4.5.1	Diagrama de flujo del caso 3.	74
4.6.1	Diagrama de flujo del caso 4.	77
B.1	Aspecto del editor de configuraciones de <i>WinClaus</i>	B-1
B.2	Aspecto del editor de corrientes de <i>WinClaus</i> .	B-2
B.3	Aspecto del editor de unidades <i>WinClaus</i> .	B-2
B.4	Aspecto de la hoja de balance de vapor de <i>WinClaus</i> .	B-3
B.5	Aspecto del cuadro de controles con los mensajes generados durante la ejecución.	B-3
B.6	Reporte de corrientes generado por <i>WinClaus</i> .	B-4
B.7	Reporte de módulos de <i>WinClaus</i> .	B-5
B.8	Reporte global de <i>WinClaus</i> .	B-5





## **Introducción.**

El proceso de recuperación de azufre, conocido comúnmente como proceso Claus, es el mas ampliamente usado a escala comercial con el fin de recuperar azufre a partir de gas ácido, compuesto principalmente de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e hidrocarburos ligeros. La importancia del proceso Claus radica en el control de emisiones de azufre a la atmósfera, de ahí el interés por modelarlo de manera adecuada.

En el Instituto Mexicano del Petróleo hace ya varios años se desarrolló un programa con el fin de modelar el proceso Claus. Dicho programa ha tenido una serie de modificaciones con el fin de adecuarse a las necesidades del momento.

El objetivo básico de este trabajo es continuar con el desarrollo del programa que simula al proceso de recuperación de azufre, mejorando sus procedimientos de cálculo, en especial lo concerniente al hecho de que muchas de las reacciones que ocurren en el proceso no alcanzan el equilibrio termodinámico. Debido a la popularización del ambiente de trabajo *Windows*, también es necesario actualizar la interfaz de usuario y hacer del programa una aplicación de *Windows* de 32 bits.

Los simuladores del proceso Claus, recurren a una minimización de la energía libre de Gibbs con el fin de calcular las composiciones en el equilibrio de las corrientes gaseosas, además de la recuperación de azufre<sup>[18]</sup>. La conversión en el equilibrio representa la máxima conversión alcanzada bajo ciertas condiciones de temperatura y presión independientemente del tiempo de reacción<sup>[15]</sup>. En la realidad el proceso Claus no opera en el equilibrio termodinámico, lo que tiene como consecuencia una diferencia entre los valores calculados y los registrados en operación. Esta diferencia crea una cierta incertidumbre en la predicción del azufre recuperado y en la composición de los gases de cola<sup>[18]</sup>.

La diferencia mas importante entre los valores calculados con el equilibrio químico y los valores reportados en planta ocurre en el horno de reacción y los convertidores catalíticos para  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ , debido a que las reacciones mediante las cuales se consumen o producen estas especies presentan limitaciones de tipo cinético. 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 los valores calculados y los reportados en planta para las especies  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2$  debido a que durante el proceso de enfriamiento



el  $H_2$  reacciona con el azufre elemental en fase vapor para dar nuevamente  $H_2S$ , con lo que disminuye la producción de azufre elemental.

Con el fin de modelar la existencia de reacciones limitadas cinéticamente, se recurre a una minimización *modificada* de la energía libre de Gibbs, caracterizada por el hecho de 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: el ajuste a los nomogramas de Fischer<sup>[3]</sup> y las correlaciones *Western Research*<sup>[11]</sup>, donde estas últimas predicen valores mas próximos a la operación. En los convertidores catalíticos, la conversión de las reacciones con limitaciones se calcula mediante ecuaciones cinéticas, empleadas para modelar la hidrólisis de COS y  $CS_2$  producidos en el horno de reacción, reacciones que sólo tienen conversión significativa en el primer convertidor catalítico.

En la caldera con el fin de modelar el hecho de que ciertas reacciones sólo ocurren de manera significativa hasta cierta temperatura durante el proceso de enfriamiento, se definen *temperaturas de bloqueo* para varias especies químicas.

La nueva versión del programa que simula al proceso de recuperación de azufre necesita escribirse en un lenguaje que permita un diseño visual de éste. El lenguaje de programación llamado *Delphi*, presenta las características idóneas para aplicarse en el proyecto.

