

**WinClaus:**  
**Simulador del Proceso de Recuperación de Azufre**

**Burgos Vázquez, Esteban**

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152,  
07730, Ciudad de México, eburgos@www.imp.mx

**Martínez Ortiz, Víctor**

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional  
Autónoma de México.

**Resumen.**

Se presenta el simulador *WinClaus*, versión mejorada de un programa del Instituto Mexicano de Petróleo para la simulación del proceso de recuperación de azufre. En esta nueva versión se profundiza en la representación de los fenómenos que ocurren en las unidades de proceso, incluyendo *limitaciones cinéticas* en el cálculo del equilibrio químico. Esta incorporación influye en la cantidad óptima de aire alimentado y en la recuperación de azufre en el proceso.

Adicionalmente, se presenta una técnica mediante la cual se incluyen las limitaciones cinéticas dentro de la minimización de la energía libre de Gibbs, mediante la adición de un conjunto extra de restricciones durante el proceso de optimación para calcular las composiciones en el equilibrio.

También se incorporan módulos para análisis y control orientados a mejorar la operación. Se analiza un caso de estudio con la nueva versión del simulador, además de comparar otro caso con un simulador de procesos comercial. El programa predice de manera aceptable ambos casos.

**Palabras Clave:** Simulación, Claus, Recuperación de Azufre, Limitaciones cinéticas.

**Abstract.**

In this work the *WinClaus* simulator is described. This simulator is an updated version of an IMP program for sulphur recovery. In this new version the performance of the unit operation models are improved. *Kinetic limitations* in the chemical equilibrium calculations are included. Kinetic limitations modify the optimal air feed flow needed and sulphur recovery.

The technic for including kinetic limitations in the minimization of the Gibbs free energy is described. A constraint set is added to the optimization to calculate the equilibrium compositions.

New analysis and control modules are included to improve plant performance. A study case is solved using this new simulator

version. Other evaluation were done with a comercial process simulator. The results are similar in both cases.

**Keywords:** Simulation, Claus, Sulphur recovery, Kinetic limitations

### **Introducción.**

El proceso de recuperación de azufre, conocido comúnmente como proceso Claus, es el mas ampliamente utilizado a escala comercial con el fin de recuperar azufre a partir de gas ácido proveniente del *endulzado de gases*, compuesto principalmente de  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  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 se desarrolló en años pasados un programa con el fin de modelar el proceso Claus. Este programa ha tenido una serie de modificaciones con el fin de adecuarse a las necesidades del momento.

*WinClaus*, cumple con el objetivo de continuar con el desarrollo del programa que simula el 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. También se actualizó su interfaz de usuario, haciendo del programa una aplicación de *Windows*.

Los simuladores del proceso Claus, recurren a una minimización de la energía libre de Gibbs para calcular las conversiones en el equilibrio, y con ello la recuperación de azufre<sup>[6]</sup>. En la realidad, el proceso Claus 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<sup>[6]</sup>.

La diferencia mas importante entre lo calculado con el equilibrio químico y lo reportado en planta ocurre en el horno de reacción y los convertidores catalíticos para  $COS$ ,  $CS_2$ ,  $CO$  y  $H_2$ , 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  $H_2S$  y  $H_2$  ya que durante el proceso de enfriamiento el  $H_2$  reacciona con el

azufre elemental en fase vapor para formar 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 adicionar un conjunto extra de restricciones además del balance de masa durante el proceso de optimación.

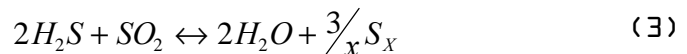
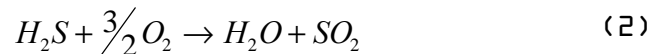
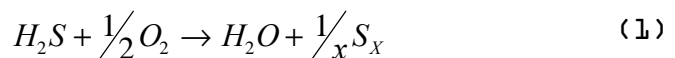
En el horno de reacción, la conversión de las reacciones limitadas cinéticamente se calcula por medio de dos procedimientos: el ajuste a los nomogramas de Fischer<sup>[3]</sup> y las correlaciones *Western Research*<sup>[5]</sup>.

En los convertidores catalíticos, las conversiones de las reacciones con limitaciones se calculan mediante ecuaciones cinéticas, empleadas para modelar la hidrólisis de COS y  $CS_2$  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, con el fin de modelar el hecho de que ciertas reacciones sólo ocurren de manera significativa hasta cierta temperatura durante el proceso de enfriamiento.

### **Química del proceso Claus.**

Las reacciones básicas que ocurren en el proceso Claus se representan en las ecuaciones 1 a 3. Las dos primeras ocurren principalmente en la etapa térmica -horno de reacción- y la tercera principalmente en la etapa catalítica -convertidores catalíticos.



La disociación del azufre en la fase vapor complica el equilibrio químico existente. Se ha encontrado que el azufre en fase vapor puede contener a las especies  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $S_7$  y  $S_8$  mas cantidades insignificantes pero detectables de  $S_9$  y  $S_{10}$ <sup>[11]</sup>.

### **Descripción del proceso.**

Existen dos configuraciones básicas para operar el proceso Claus, el *procesamiento en flujo directo* y el *procesamiento en flujo dividido*<sup>[4]</sup>. En el procesamiento en flujo directo -usado con gases ácidos de concentración alta de  $H_2S$ - la totalidad del gas ácido se alimenta directamente al horno de reacción. En el procesamiento en flujo dividido -usado con gases ácidos de

concentración baja de  $\text{H}_2\text{S}$ - se alimenta una tercera parte o más de la corriente de gas ácido al horno de reacción.

El efluente del horno de reacción se enfría en una caldera donde se genera vapor típicamente de alta presión. Posteriormente la corriente se enfría en un primer condensador donde se genera vapor de baja presión y se recupera azufre.

Los gases que salen del primer condensador son recalentados hasta una temperatura de operación con un medio de calentamiento o bien mediante algún otro procedimiento -tal como quemadores en línea o calentamiento mezclando con gas caliente-, antes de alimentarse al primer convertidor catalítico en donde se produce una cantidad extra de azufre por la reacción entre  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ . Es importante que la temperatura de la mezcla que sale del convertidor catalítico sea superior a la temperatura de rocío del azufre, con el fin de evitar que éste se deposite sobre el catalizador y lo desactive. Los gases que salen del convertidor catalítico son nuevamente enfriados y el azufre condensado. La secuencia reacción-condensación se puede repetir una, dos o tres veces más.

La corriente gaseosa efluente del último condensador o *gases de cola*, contiene cantidades apreciables de compuestos de azufre y pequeñas cantidades de azufre en forma de vapor o líquido arrastrado. Los gases de cola se incineran antes de enviarse a la atmósfera. Adicionalmente los gases de cola se pueden someter a un proceso adicional para recuperar una mayor cantidad de azufre.

### El horno de reacción y la caldera

El horno de reacción es un quemador conectado a una cámara de combustión en el que los gases ácidos son oxidados. En la figura 1 se muestra un esquema simplificado de la unidad comprendida por el horno de reacción y la caldera con algunas temperaturas de operación típicas<sup>[5]</sup>.

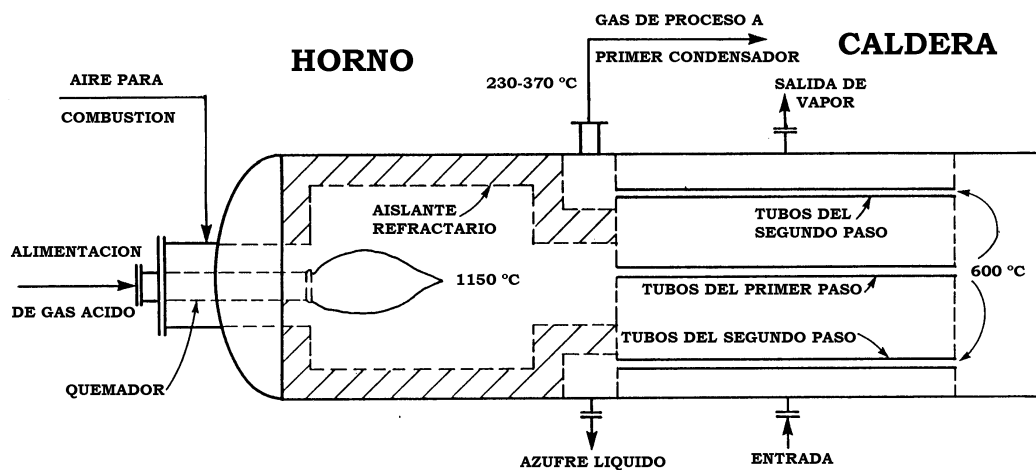


Figura 1. El horno de reacción y caldera de una planta Claus.

En el horno de reacción se oxida una tercera parte del  $\text{H}_2\text{S}$  alimentado a  $\text{SO}_2$ , necesario en las etapas catalíticas posteriores; además se eliminan los contaminantes que se encuentren presentes -tales como  $\text{NH}_3$  e hidrocarburos. En la etapa térmica, se producen cantidades significativas de azufre elemental en forma de  $\text{S}_2$ .

#### **Importancia de $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{COS}$ y $\text{CS}_2$ .**

El  $\text{H}_2$  y el  $\text{CO}$  generalmente eran considerados sin importancia dentro de la simulación de las plantas de recuperación de azufre. El  $\text{H}_2$  se forma en el horno de reacción a partir de la disociación de  $\text{H}_2\text{S}$ , por lo que ya no se requiere  $\text{O}_2$  para oxidarlo. El  $\text{CO}$  se produce en el horno de reacción directamente a partir de la descomposición  $\text{CO}_2$ , liberando  $\text{O}_2$ . De ahí se concluye que el aire necesario en el proceso Claus no se puede calcular sólo considerando la composición del gas ácido. La demanda real de aire cae entre dos límites, un máximo representado por la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación de 1/3 del  $\text{H}_2\text{S}$  mas hidrocarburos, y un mínimo, dado por la cantidad de aire necesaria para mantener una relación 2:1 entre el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{SO}_2$  a la salida del horno de reacción, sobre la base del cálculo del equilibrio químico.

También es importante la producción de  $\text{COS}$  y  $\text{CS}_2$  en el horno de reacción, ya que estos compuestos una vez formados sólo pueden hidrolizarse en el primer convertidor catalítico, después todo este azufre no se recupera y va directamente a la atmósfera en forma de  $\text{SO}_2$ .

De las unidades en la planta Claus, el horno de reacción es el más difícil de modelar y diseñar, ya que presenta diferencias significativas entre la simulación y la operación, además el horno de reacción es la unidad más importante de todo el proceso, ya que afecta los balances de materia y energía globales.

#### **Simulación calculando únicamente el equilibrio químico.**

La forma clásica de calcular las composiciones de los productos y las temperaturas de operación en la planta Claus se basa en el cálculo del equilibrio químico mediante una minimización de la energía libre de Gibbs. El objetivo es hallar el número de moles que hagan mínima la siguiente relación:

$$g = \sum_{i=1}^M n_i \mu_i \quad (4)$$

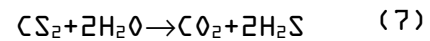
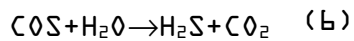
Donde  $M$  representa el número de especies en el sistema y  $\mu_i$  el potencial químico. La minimización de la energía libre de Gibbs está restringida por el balance de materia.

En esta ecuación el coeficiente  $a_{ki}$  corresponde al número de átomos del elemento  $k$  en la especie  $i$ ,  $b_k$  es la abundancia del elemento  $k$  y  $N$  es el número de elementos presentes en el sistema. Así, la minimización de la energía libre de Gibbs es un problema de optimización restringida que puede ser resuelto por diferentes técnicas.

$$\sum_{i=1}^M a_{ki} n_i = b_k \quad k=1,2,\dots, N \quad (5)$$

#### **Panorama en el horno de reacción y la caldera.**

El cálculo de las composiciones en el equilibrio predice cantidades significativas de  $H_2$  y  $CO$  en el horno de reacción, mayores que las observadas en planta. Hasta los estudios de *Western Research*, que obtuvo muestras de los productos que salen del horno de reacción, todas las muestras con la que se contó se tomaron del efluente de la caldera. Estas muestras se consideraban representativas del horno de reacción salvo por algunas reacciones rápidamente bloqueadas en la caldera<sup>[5]</sup>. Basados en el hecho de que en la caldera la corriente gaseosa se enfría bruscamente en un tiempo corto, existe una alta probabilidad de que el  $H_2$  y el  $S_2$  reaccionen para formar nuevamente  $H_2S$ .



El cálculo del equilibrio químico muestra que se producen cantidades insignificantes de  $COS$  y  $CS_2$  en el horno de reacción. Esto es lógico, ya que si se provee del tiempo de residencia suficiente, las reacciones de hidrólisis -que son más lentas que la combustión- alcanzarán altas conversiones de  $COS$  y  $CS_2$  a  $H_2S$ . Las cantidades significativas de  $COS$  que se detectan en el efluente de la caldera se deben a que la mayor parte de este de forma de manera posterior, y a que las reacciones de hidrólisis son lentas y generalmente se bloquean en la caldera antes de alcanzar una conversión significativa. Las reacciones de hidrólisis de  $COS$  y  $CS_2$  se muestran a continuación.

La producción de  $CS_2$  se relaciona con la presencia de hidrocarburos en la alimentación. Esta suposición se respalda por la producción comercial de  $CS_2$  a partir de hidrocarburos saturados y azufre elemental. En el horno de reacción, el  $CS_2$  es relativamente fácil de formar y de hidrolizar, en tanto que el  $COS$  es lento en su formación y muy difícil de hidrolizar una vez formado. Básicamente la formación de  $COS$  y  $CS_2$  se relaciona con la composición del gas ácido, la temperatura de la flama y el los tiempo de residencia<sup>[5]</sup>.

### Modelos empíricos.

Los nomogramas de Fischer<sup>[3]</sup> permiten calcular el porcentaje en volumen de los compuestos en mayor proporción en el efluente del horno de reacción Claus. Estos nomogramas están en función de la composición de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con una concentración constante de 5.6% en volumen para H<sub>2</sub>O. En la elaboración de los nomogramas se asumen reacciones particulares en la formación de los diferentes productos.

Sames y Paskall de la empresa *Western Research*, elaboraron una serie de correlaciones empíricas que predicen las composiciones de CO, H<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub> y azufre -como S<sub>1</sub>- en el efluente de un horno de reacción cinéticamente limitado. Estas correlaciones son resultado del ajuste de datos de planta, en los que se muestra que el equilibrio no se alcanza en el horno de reacción<sup>[5]</sup>.

### Inclusión de las limitaciones cinéticas en la minimización de la energía libre de Gibbs.

Para modelar la existencia de reacciones limitadas cinéticamente, se adiciona un conjunto extra de restricciones en la minimización de la energía libre de Gibbs.

$$n_{COS} = b_{COS} \quad (8) \qquad n_{CO} = b_{CO} \quad (11)$$

$$n_{CS_2} = b_{CS_2} \quad (9) \qquad n_{H_2S} = b_{H_2S} \quad (12)$$

$$n_{H_2} = b_{H_2} \quad (10)$$

En las ecuaciones anteriores  $b_{COS}$ ,  $b_{CS_2}$ ,  $b_{H_2}$ ,  $b_{CO}$  y  $b_{H_2S}$  son las abundancias molares en el equilibrio, calculadas ya sea mediante ecuaciones cinéticas o correlaciones empíricas. Así se tiene una *minimización modificada* de la energía libre de Gibbs.

### Simulación del horno de reacción.

Para simular al horno de reacción se considera que se comporta como un reactor adiabático. Las composiciones en el equilibrio se calculan con la *minimización modificada* de la energía libre de Gibbs.

### Simulación de la caldera.

En la simulación de la caldera hace uso de tres parámetros con el fin representar la reacción entre las especies químicas debido al descenso en la temperatura. Estos parámetros son las *temperaturas de bloqueo*, e indican la temperatura en que el componente deja de reaccionar significativamente durante el proceso de enfriamiento. Se establecen temperaturas de bloqueo para tres componentes: H<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>S.

Los valores asignados a las temperaturas de bloqueo son producto de la experiencia, además sirven como parámetros de ajuste entre los datos de planta y los resultados de la simulación. En la

literatura<sup>[2]</sup> se recomiendan las siguientes temperaturas de bloqueo: 1038°C para H<sub>2</sub>, 1093°C para CO y 56°C debajo de la temperatura de entrada para H<sub>2</sub>S.

A pesar de que los estudios muestran que el COS se forma en la caldera y no en el horno de reacción, se considera que todo el COS y el CS<sub>2</sub> se forman en el horno de reacción y que no cambian dentro de la caldera. Esto, debido a que en la caldera se calcula el equilibrio químico que no predice la formación significativa de COS y CS<sub>2</sub> a bajas temperaturas. La única forma de representar la formación de COS y CS<sub>2</sub> es mediante las ecuaciones empleadas en el horno de reacción.

### **Simulación de los convertidores catalíticos.**

Una función importante de los convertidores catalíticos, específicamente del primero, es la hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub> formados en la etapa térmica. La conversión de estas reacciones se favorece termodinámicamente con las bajas temperaturas, pero se ha mostrado que la conversión es casi completa sólo a temperaturas cercanas a los 370°C<sup>[5]</sup>.

Para la simulación de los convertidores catalíticos, se considera que se comportan como reactores adiabáticos. Tal como en la etapa térmica, se recurre a una *minimización modificada* de la energía libre de Gibbs con el fin de representar las limitaciones cinéticas existentes en los convertidores catalíticos, relacionadas con la hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub>. Los modelos cinéticos empleados para representar la hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub>, son los propuestos por Kerr y Paskall<sup>[6]</sup>.

Las otras especies con limitaciones cinéticas, H<sub>2</sub> y CO, se mantienen constantes, ya que no se consumen ni producen de manera significativa. Sólo en el primer convertidor se hace uso de las ecuaciones cinéticas para modelar la hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub>, en el resto de los convertidores catalíticos las composiciones de estas especies se mantienen constantes.

### **Módulos de análisis y control.**

Esta unidad no forma parte del proceso de recuperación de azufre, es una extensión que se incluye en el modelo de la planta con el fin auxiliar en el análisis de sensibilidad de variable. En él, se selecciona una variable de la planta Claus y se varía dentro un intervalo con incrementos regulares. En este proceso se pueden monitorear otras variables de la planta con el fin de observar su comportamiento.

El módulo de control permite establecer el valor de una variable mediante la manipulación de otra perteneciente al modelo de la planta. Al igual que el módulo de análisis, existe una variable monitoreada cuyo valor se desea establecer y una variable



manipulada que se varía para llegar a este fin. El proceso es iterativo, para la solución se aplica el método de la secante.

### Validación del modelo propuesto.

Con el fin de validar el modelo propuesto, en donde se incluye el efecto de reacciones limitadas cinéticamente, se analiza el caso mostrado en la figura 2.

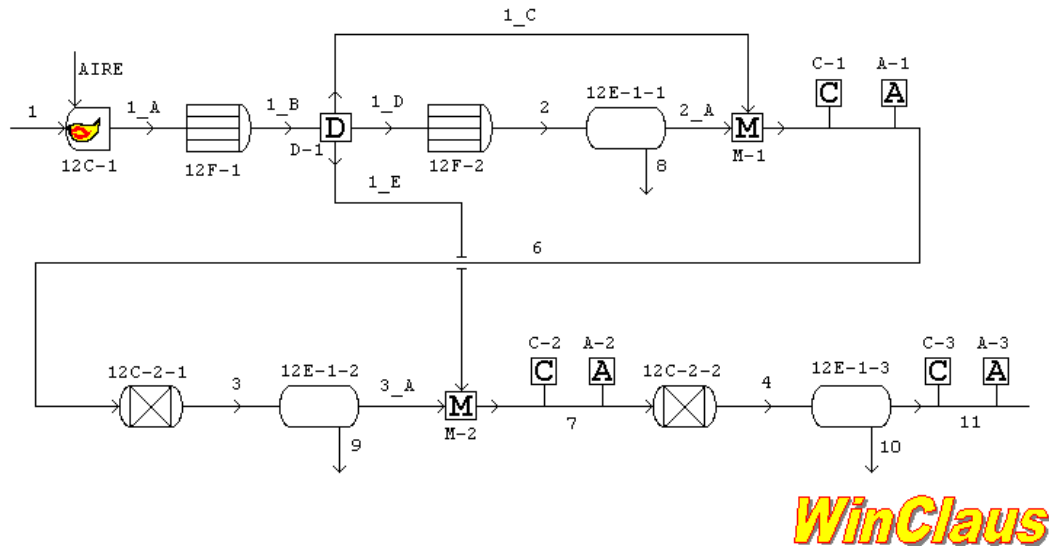


Figura 2. Diagrama de flujo del caso analizado

La planta es de procesamiento en flujo directo, sin recalentadores. Esta función se realiza extrayendo una porción de gas caliente del primer paso de la caldera para posteriormente mezclarlo con la corriente fría proveniente del condensador. Dentro de la información disponible no se precisa la cantidad de gas caliente que se debe extraer, sólo la temperatura final de la mezcla. Con este fin, en el modelo de la planta se incluyeron dos módulos de control -los módulos C-1 y C-2 -, que tienen el fin de calcular la cantidad que se debe desviar del primer paso de la caldera en función de la temperatura final de la mezcla.

No se precisa la cantidad de aire suministrada a la planta. Para el análisis se consideró que la cantidad de aire suministrada a la planta es la óptima -término que se definirá posteriormente. La cantidad óptima de aire se calcula mediante el módulo de control C-3 del diagrama de la figura.

Tabla 1. Información de diseño para el caso analizado

Equipo / Corriente	Temperatura (F)	Presión (psia)
Derivación de 1er paso caldera	1200.00	16.00
Salida de 2do paso de caldera	600.00	15.70
Condensador 1	375.00	15.20
Mezcla precalentada 1	415.00	15.20
Condensador 2	375.00	13.90
Mezcla precalentada 2	400.00	13.90
Condensador 3	310.00	12.60

Tabla 2. Características de la corriente de gas ácido

Componente:	% mol		
H <sub>2</sub> O (vapor)	4.4058	Peso molecular	33.30
H <sub>2</sub> S	94.5946	MMSCFD	2.460
HC	0.9996	Presión (psia)	18.20
Total (lbmol/h)	270.1	Temperatura (F)	100.0

## Resultados.

Los resultados obtenidos en la simulación, reflejan de manera adecuada la información de diseño.

Tabla 3. Recuperación de azufre y gas de cola.

Variable	Diseño	Simulación
Recuperación global de azufre	95.71%	95.64%
Relación aire/gas ácido	NR	2.19

Tabla 4. Comparación entre diseño y simulación.

Relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> en gases de cola	NR	1.99
--	----	------

NR: No reportada

Corriente	Diseño	Simulación
Mezcla precalentada 1	415.0°F	415.0°F
Mezcla precalentada 2	400.0°F	400.0°F
Salida de convertidor 1	547.0°F	547.6°F
Salida del convertidor 2	433.0°F	446.2°F
Fracción de 1_B desviada a 1_C	NR	0.03993
Fracción de 1_B desviada a 1_E	NR	0.02472

NR: No reportada

Tabla 5. Composición calculada del gas de cola.

Especie	% mol	Especie	% mol	Especie	% mol
H <sub>2</sub> S	0.7519	CS <sub>2</sub>	0.0096	CO <sub>2</sub>	0.5412
SO <sub>2</sub>	0.3760	S <sub>6</sub>	0.0008	COS	0.0436
H <sub>2</sub> O	33.2578	S <sub>8</sub>	0.0361	N <sub>2</sub>	61.6068
CO	0.1250	H <sub>2</sub>	3.2511		

En la simulación, se emplearon las correlaciones *Western Research* para el cálculo de la producción de COS, H<sub>2</sub> y CO en el horno de reacción. La cantidad producida de CS<sub>2</sub> se calcula con el ajuste a los nomogramas de Fischer. Para modelar el primer paso de la caldera, se seleccionaron las temperaturas de bloqueo que permiten un mejor ajuste entre la información de diseño y la simulada. En la simulación del segundo paso de la caldera, no se impuso ninguna temperatura de bloqueo, solo se redistribuyeron las especies de azufre. En la simulación del primer convertidor catalítico, se emplea la cinética de Kerr y Paskall para modelar la hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub>. La cantidad de CO y H<sub>2</sub> se mantuvo constante en los tres convertidores catalíticos.

#### **Simulación del horno de reacción.**

En la tabla 6 se muestra de manera detallada la producción de las especies limitadas cinéticamente en el horno de reacción y se compara con la producción obtenida considerando sólo el equilibrio químico. Se observa el comportamiento esperado: se produce una mayor cantidad de COS y CS<sub>2</sub> y una menor cantidad de H<sub>2</sub> y CO que cuando sólo se considera el equilibrio químico.

**Tabla 6. Producción de especies limitadas cinéticamente.**

Especies limitadas cinéticamente	Sólo el equilibrio químico (%mol)	Con limitaciones cinéticas (%mol)
COS	0.0060	0.0897
CS <sub>2</sub>	2.3237x10 <sup>-5</sup>	0.0138
H <sub>2</sub>	4.3851	1.6623
CO	0.2119	0.1110

#### **Simulación de los convertidores catalíticos.**

En la simulación del primer convertidor catalítico las especies limitadas cinéticamente son COS, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CO. El H<sub>2</sub> y el CO no se convierten de manera apreciable por lo que se mantienen constantes<sup>[6]</sup>. Para modelar la hidrólisis de COS y CS<sub>2</sub> se hace uso de la cinética de Kerr y Paskall<sup>[6]</sup>. La tabla 7 muestra las conversiones de COS y CS<sub>2</sub> en el primer convertidor catalítico de la planta analizada, y la comparación al considerar sólo el equilibrio químico. Se consideró que el tiempo de residencia en el convertidor es de 5 segundos, que es un valor típico<sup>[6]</sup>.

Tabla 7. Conversión de COS y CS<sub>2</sub> en el primer convertidor catalítico.

Equilibrio químico	% mol de COS	% mol de CS <sub>2</sub>	Temperatura (°C)
Entrada	0.0061	2.4498x10 <sup>-5</sup>	212.78
Salida	0.0001	≈ 0	317.70
Conversión (%)	99.0044	≈ 100	
Limitaciones cinéticas	% mol de COS	% mol de CS <sub>2</sub>	Temperatura (°C)
Entrada	0.0996	0.0153	212.78
Salida	0.0414	0.0093	286.44
Conversión (%)	59.0493	40.0866	

Una observación sobre los resultados mostrados en la tabla anterior está relacionada con la temperatura de operación del primer convertidor catalítico, esta es muy baja si se considera que tanto el COS como el CS<sub>2</sub> sufren una hidrólisis rápida a H<sub>2</sub>S a una temperatura entre 315 y 370°C. Usualmente la conversión de COS se espera en el intervalo entre 30 y 90%, en tanto que la conversión de CS<sub>2</sub> se espera entre 15 y 80%<sup>[6]</sup>.

#### Efecto de las limitaciones cinéticas en la cantidad de aire suministrada.

La inclusión de las limitaciones cinéticas tiene como fin predecir la cantidad de aire suministrada a la planta. La cantidad óptima de aire se encuentra entre la cantidad calculada sobre la base del análisis del gas ácido y el aire requerido para mantener una relación H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> de 2 en el efluente del horno de reacción. En las figuras 3 y 4, se muestra de manera mas detallada el efecto de considerar o no a las reacciones limitadas cinéticamente en la simulación de la planta Claus.

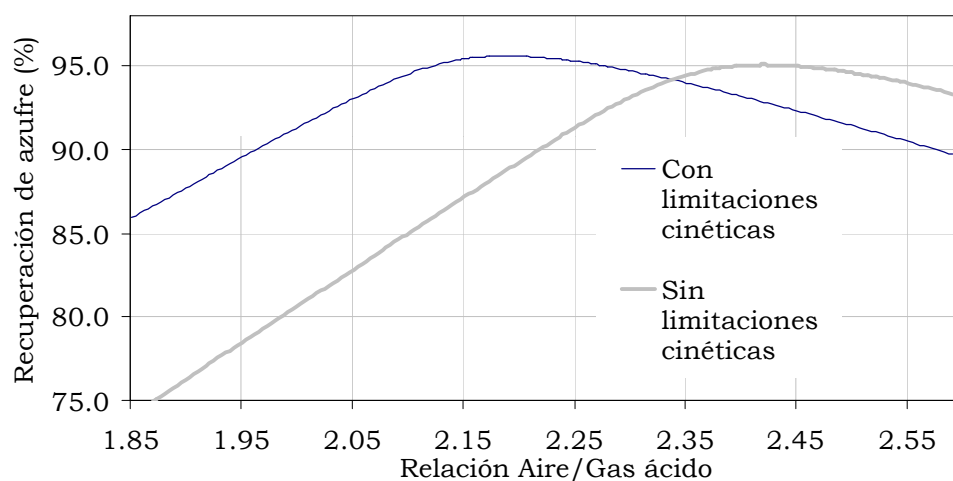


Figura 4. Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación aire/ gas ácido y la recuperación de azufre.

Así, la relación óptima aire/gas ácido para la planta analizada es de 2.20, relación estequiométrica aire/gas ácido es de 2.42, en tanto que la relación es igual a 2.17 si se quiere mantener una relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  de 2 en el efluente del horno de reacción.

La figura 4, demuestra un hecho importante, la máxima recuperación de azufre en la planta Claus se tiene cuando la relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  es 2 en los gases de cola. Cuando se habla de la cantidad óptima de aire, debe entenderse que se refiere a aquella que permite mantener una relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  de 2 en los gases de cola- tal como ocurrió en la planta analizada. Los gráficos mostrados aquí fueron generados con la ayuda de un módulo de análisis del programa *WinClaus*. Este varía la cantidad de aire alimentado en cierto intervalo mientras monitorea la recuperación de azufre y la relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  en los gases de cola.

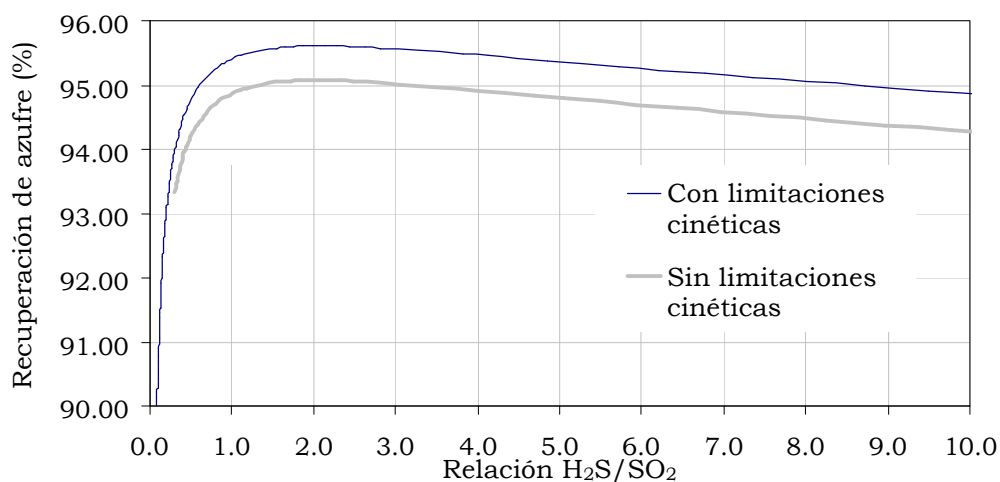


Figura 3. Efecto de las limitaciones cinéticas en la relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  en los gases de cola y la recuperación de azufre.

#### **Comparación entre *WinClaus* y un simulador comercial.**

Como parte final de la validación, se procedió a comparar los resultados con *WinClaus* con los obtenidos con el simulador comercial *TSweet*<sup>0</sup>, en el análisis de otro caso. Ambos simuladores partieron de la misma información inicial, especificando calcular la cantidad óptima de aire requerida por la planta. Los resultados dados por ambos programas se resumen en las tablas 8, 9, 10 y 11.

Tabla 8. Resultados de la simulación.

	<i>TSweet</i>	<i>WinClaus</i>
Relación Aire/Gas ácido *	2.567	2.568
Azufre recuperado en condensador 1	69.299%	66.793%
Azufre recuperado en condensador 2	16.026%	18.330%
Azufre recuperado en condensador 3	9.151%	9.353%
Azufre recuperado en condensador 4	2.675%	2.684%
Recuperación total de azufre	97.152%	97.160%
Relación H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub> en gases de cola	1.965	1.999

Tabla 9. Temperaturas de salida de los convertidores catalíticos.

	<i>TSweet</i>	<i>WinClaus</i>
Salida del convertidor 1	560.42°F	563.24°F
Salida del convertidor 2	427.62°F	429.44°F
Salida del convertidor 3	382.18°F	382.54°F

\* Base húmeda

Tabla 10. Composición calculada de los gases de cola.

	<i>TSweet</i> (% mol)	<i>WinClaus</i> % mol
H <sub>2</sub> S	0.3008	0.2972
SO <sub>2</sub>	0.1505	0.1513
H <sub>2</sub> O	37.0220	37.0136
CO	0.2518	0.2423
CO <sub>2</sub>	1.2740	1.3045
COS	0.0569	0.0164
CS <sub>2</sub>	0.0166	0.0357
S <sub>6</sub>	0.0015	0.0002
S <sub>8</sub>	0.0114	0.0128
H <sub>2</sub>	2.6844	2.6869
N <sub>2</sub>	58.2302	58.2390

Tabla 11. Cargas térmicas calculadas en la simulación (en BTU/h).

	<i>TSweet</i>	<i>WinClaus</i>		<i>TSweet</i>	<i>WinClaus</i>
Caldera	2.63E+07	2.10E+07	Condensador 4	9.74E+05	9.67E+05
Condensador 1	3.88E+06	3.31E+06	Recalentador 1	1.47E+06	1.25E+06
Condensador 2	2.32E+06	2.31E+06	Recalentador 2	4.84E+05	4.82E+05
Condensador 3	1.15E+06	1.13E+06	Recalentador 3	5.24E+05	5.22E+05

Para la simulación de los convertidores catalíticos, el simulador *TSweet*<sup>0</sup> no calcula las conversiones de COS y CS<sub>2</sub> con una ecuación cinética, las calcula con el equilibrio químico o bien las considera especies inertes. En este caso se respetó el valor dado por omisión de *TSweet*<sup>0</sup>, que es la exclusión del cálculo del

equilibrio químico, de ahí la diferencia en la composición de estas dos especies en los gases de cola. Por lo demás, los resultados dados por *WinClaus* y *TSweet*<sup>0</sup> son similares.

### **Conclusiones.**

Se aplicó una técnica para incluir la producción o consumo de especies químicas limitadas cinéticamente en el cálculo del equilibrio químico, mediante la minimización de la energía libre de Gibbs. Esta técnica se emplea en el cálculo del equilibrio químico tanto en el horno de reacción como en los convertidores catalíticos, con lo que se ha mejorado el programa que simula el proceso de recuperación de azufre. También se implantó el concepto de temperatura de bloqueo para la simulación de la caldera.

Se analizó una planta de recuperación de azufre, los resultados de la simulación se compararon con la información disponible, obteniéndose resultados aceptables. Se utilizó otra planta para comparar el desempeño del programa desarrollado con un simulador comercial obteniéndose también buenos resultados.

### **Bibliografía.**

1. Berkowitz, J., J. R. Marquart. *Equilibrium composition of sulfur vapor*. J. Chem. Phy. Vol. 39, No. 2, pag. 275-283, 1963.
2. BR&E. TSWEET, PROSIM. Manual de usuario, 1996.
3. Fischer, H. *Burner/fire box design improves Sulfur Recovery*. Hydrocarbon Processing. Pag. 125-130, octubre de 1974.
4. Kohl L. A. y R. B. Neilsen. *Gas purification*. Gulf Publishing Company. Pag. 670-730, 1997.
5. Monnery W. D., W. Y. Svrecek y L. A. Behie. *Modelling the modified Claus process reaction furnace and implications on plant design and recovery*. Laurance Reid Gas Conditioning Conference. 1993.
6. Wen, T. C. *Improve Claus simulation by integrating kinetic limitations into equilibrium calculations*. Tesis doctoral, Universidad de Lamar, Estados Unidos, 1986.