

# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química  
e Industrias Extractivas

DISEÑO DE UN CONVERTIDOR DE CLAUS.

## Tesis Profesional

Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL

p r e s e n t a

TOMAS ESPARTACO GUILLERMO DAVILA GUERRERO

México, D. F.

1984





T.-26

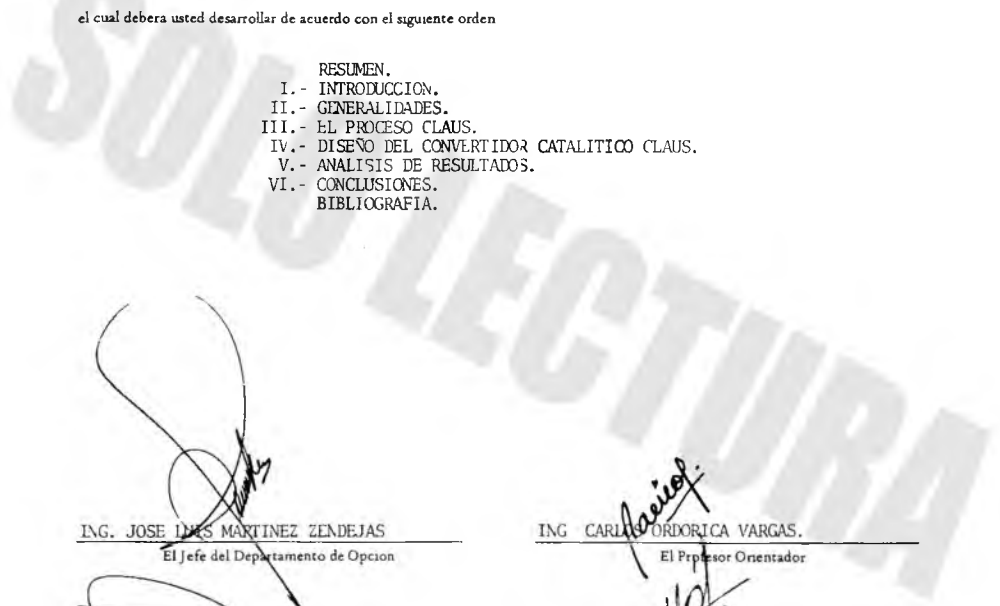
**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DIVISION DE SISTEMAS DE TITULACION

Mexico, D F 7 de Febrero de 1984

C. TOMAS ESPARTACO GUILLERMO DAVILA GUERRERO.  
Pasante de Ingeniero QUIMICO INDUSTRIAL. 1973-1982  
Presente

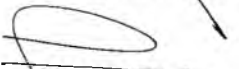
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional en la opcion TESIS TRADICIONAL INDIVIDUAL.  
es propuesto por el C. ING. CARLOS ORDORICA VARGAS, quien sera el responsable  
de la calidad de trabajo que usted presente, refenda al tema " DISEÑO DE UN CONVERTIDOR DE CLAUS."  
el cual debera usted desarrollar de acuerdo con el siguiente orden


- RESUMEN.
- I. - INTRODUCCION.
- II. - GENERALIDADES.
- III. - EL PROCESO CLAUS.
- IV. - DISEÑO DEL CONVERTIDOR CATALITICO CLAUS.
- V. - ANALISIS DE RESULTADOS.
- VI. - CONCLUSIONES.
- BIBLIOGRAFIA.



  
\_\_\_\_\_  
ING. JOSE LUIS MARTINEZ ZENDEJAS  
El Jefe del Departamento de Opcion

  
\_\_\_\_\_  
ING. CARLOS ORDORICA VARGAS.  
El Profesor Orientador

  
\_\_\_\_\_  
ING. LIDRO BERRUM NAMBU.  
El Jefe de la Division de  
Sistemas de Titulacion

  
\_\_\_\_\_  
ING. HILARIO GARACHANA.  
El Director de la Escuela

mrg'

A mi madre

Porque siempre me dió todo  
cuanto estuvo a su alcance  
que además de vida me ha -  
dado amor, educación y apo  
yo. A ella que siempre ha  
deseado para todos sus hi-  
jos, lo mejor.

A mi hijo Gerardo

Quien ha sido como una luz -  
de ternura y cariño, alicien  
te para poder terminar mi ca  
rrera y buscar nuevas metas.

A mis hermanos Rosa y Jesús

Porque con ellos aprendí -  
que lo que nos ha produci-  
do tristeza es lo que nos  
está produciendo alegría.

A mi abuelita Lupe

Por sus buenos consejos  
llenos de amor y expe--  
riencia

A mis amigos

Con quienes he vivido gran  
des momentos, porque en la  
amistad, todos los pensamu  
entos, todos los deseos, -  
todas las esperanzas nacen  
y se comparten con regosi-  
jo y sin alardes.

A mis maestros

Con profundo respeto y cariu  
ño, por compartir sus cono-  
cimientos, por dar su fé y  
su afecto, lo que los hace  
ser inolvidables.

# DISEÑO DE UN CONVERTIDOR DE CLAUS

## C O N T E N I D O

### RESUMEN

- I . INTRODUCCION
- II . GENERALIDADES
  - 2.1 DESCRIPCION DEL COMPLEJO PETROQUIMICO DE CACTUS.
    - 2.1.1 UNIDADES DE PROCESO QUE FORMAN EL COMPLEJO PETROQUIMICO DE CACTUS.
  - 2.2 SERVICIOS AUXILIARES
  - 2.3 QUEMADORES
- III . PROCESO CLAUS
  - 3.1 REACCIONES DEL PROCESO CLAUS
    - 3.1.1 REACCION TERMICA EN EL HORNO
    - 3.1.2 REACCION CATALITICA
    - 3.1.3 REACCIONES SECUNDARIAS
  - 3.2 DESCRIPCION DEL PROCESO
  - 3.3 LOS REACTORES CATALITICOS
    - 3.3.1 CATALISIS DE LA REACCION CLAUS
    - 3.3.2 DESACTIVACION DEL CATALIZADOR
      - 3.3.2.1 MECANISMOS INHERENTES
      - 3.3.2.2 MECANISMOS EXTERNOS
    - 3.3.3 DESACTIVACION POR SULFATACION
    - 3.3.4 ENVEJECIMIENTO TERMICO
    - 3.3.5 DESACTIVACION POR AZUFRE LIQUIDO
    - 3.3.6 DESACTIVACION POR DEPOSITOS DE -- CARBON
    - 3.3.7 ELIMINACION DE COS Y CS<sub>2</sub>
      - 3.3.7.1 DEPENDENCIA DE LA HIDROLISIS CON LA TEMPERATURA
- IV . DISEÑO DEL CONVERTIDOR CATALITICO CLAUS
  - 4.1 TIPOS DE REACTORES

- 4.2 CATALISIS HETEROGENEA
- 4.3 DISEÑO DEL REACTOR CATALITICO DE CLAUS
  - 4.3.1 BALANCE DE MATERIA
  - 4.3.2 BALANCE DE ENERGIA
  - 4.3.3 CALCULO DEL VOLUMEN DEL REACTOR
  - 4.3.4 CALCULO DE LA TEMPERATURA DE SALIDA DEL REACTOR

V . ANALISIS DE RESULTADOS

VI . CONCLUSIONES

GLOSARIO

BIBLIOGRAFIA

SOLO LECTURA

## RESUMEN

Hoy en día, en nuestra sociedad ha habido un notable incremento en los niveles de contaminación ambiental, uno de los graves problemas a los que la humanidad se enfrenta, lo que ha traído como consecuencia la imperiosa necesidad de combatir a ésta - a través de medios técnicos más eficientes.

Uno de los principales contaminantes resultantes de la industria petrolera, son los gases sulfurosos emitidos en el tratamiento del gas Natural.

Todo esto ha dado lugar a desarrollar las técnicas de recuperación de Azufre a partir de Gas Acido, mediante el proceso Claus que es el más utilizado industrialmente en la actualidad.

En el desenvolvimiento de éste trabajo se presenta la descripción del proceso Claus con diagramas y tablas, y se propone como alternativa el análisis de un convertidor Claus adicional para mejorar la eficiencia de dicho proceso. Se presentan las bases de diseño de reactores catalíticos para posteriormente calcular la alternativa propuesta, mencionando los principales puntos de las características de los catalizadores Claus así como las reacciones y problemas que en ellos se tiene. Finalmente se analizan los resultados logrados para así obtener las conclusiones pertinentes.

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

El gas natural y los derivados del petróleo, contienen concentraciones importantes de compuestos de azufre, que aparecen después de su combustión en forma de dióxido de azufre en los gases que descargan las chimeneas y escapes de motores de combustión al medio ambiente.

Este gas sulfuroso, en grandes cantidades, es el causante del decaimiento de la vegetación y de grandes daños por corrosión a toda clase de instalaciones metálicas, además de ser el causante de importantes trastornos pulmonares en los seres vivos.

Tomando en cuenta la gran expansión que se ha manifestado en el campo del tratamiento de gases naturales, surge entonces, la preocupación de remover y de recuperar el azufre elemental contenido en estos gases, que además resulta ser una materia de gran importancia para la fabricación de sustancias químicas valiosas como, germicidas, medicamentos, pólvora y ácido Sulfúrico entre otros.



Entonces, ésta necesidad de desulfurar el gas natural, es el motivo que ha obligado a la Ingeniería, a hacer un esfuerzo para - desarrollar la técnica de Claus para recuperar el azufre contenido en gases ácidos.

Actualmente, Petróleos Mexicanos produce, de sus yacimientos 107.6 millones de metros cúbicos al día de gas natural, la mayor - parte del tipo que se denomina Gas Amargo, es decir, que contiene impurezas de azufre, las cuales después de su separación, dan una producción de 1200 toneladas diarias de azufre (obtenidas mediante el proceso de Claus), que si no se recuperasen, representarían una descarga de 2400 toneladas diarias de bióxido de azufre a la atmósfera, ocasionando gran contaminación ambiental.

En el Complejo Petroquímico de Cactus, se procesa gas ácido para recuperar el azufre, mediante 12 unidades Claus, con dos reactores catalíticos por unidad, obteniéndose una producción de 1100 toneladas diarias de azufre.

Aunque se tiene una gran recuperación de azufre, también se tiene una gran contaminación del aire, ocasionada por los gases tóxicos remanentes emitidos a la atmósfera, gases que aún pueden ser recuperados y aprovechados mediante la adaptación de un tercer --- reactor catalítico en la unidad Claus.

Por lo expuesto anteriormente, el presente trabajo, ésta enfocado al diseño del tercer reactor catalítico, con el cual se pretende aumentar la producción de azufre y, principalmente, el mejorar la calidad del medio ambiente, emitiendo lo mínimo de gases -- sulfurosos.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES

En el Sureste de México, en los estados de Chiapas y Tabasco, se han tenido importantes descubrimientos de yacimientos petrolíferos que corresponden a la Era Mesozoica.

Estos descubrimientos, han traído consigo una serie de actividades tales como la perforación de pozos petroleros, así como el desarrollo de instalaciones de producción para el petróleo crudo y gas asociado, las cuales consisten fundamentalmente de líneas de recolección de pozos, baterías de separación de petróleo crudo, estaciones de compresión, gasoductos, oleoductos y sistemas de recuperación secundaria.

En las baterías de separación, el petróleo crudo es separado del gas asociado. Posteriormente, el petróleo crudo es tratado en plantas deshidratadoras y desaladoras, en donde se elimina el agua y la sal que contiene, para después ser enviado por oleoductos a las

refinerías para su fraccionamiento y tratamiento para la obtención de los productos comerciales como las Gasolinas, Querosinas, Diesel y Combustóleo.

El gas separado en las Baterías, es comprimido y enviado al Complejo Petroquímico de Cactus (CPQC), en donde es tratado para eliminar sus impurezas y fraccionarlo posteriormente.

En este Complejo Petroquímico, se obtiene Azufre, Metano, (que es el principal componente del Gas Natural), Etano, Propano, Butano y Gasolina Natural.

## 2.1. DESCRIPCIÓN DEL COMPLEJO PETROQUÍMICO DE CACTUS.

El objetivo de éste complejo petroquímico, es el aprovechamiento de los hidrocarburos contenidos en el gas asociado, que se separa del crudo en los campos.

Para lograr dicho objetivo, son necesarias dos operaciones; la primera es eliminar las impurezas que son el  $H_2S$  y el  $CO_2$  (denominado Gas Acido), y la segunda, el fraccionamiento del gas y líquidos condensados en sus diferentes componentes.

El Complejo se encuentra localizado en el estado de Chiapas, municipio de Reforma, a una distancia de 45 Km., de la ciudad de Villahermosa, Tab., ubicándose en el centro de la región productora del área del Mesozóico.

### 2.1.1. UNIDADES DE PROCESO QUE FORMAN EL CPQC.

(a). Doce unidades endulzadoras de gas.

Unidad 1 y 2      2.83 millones de  $m^3$ /día

Unidad 3 a 12      5.66 millones de  $m^3$ /día

(b). Doce unidades recuperadoras de Azufre

Unidad 1 y 2            80 Ton/día

Unidad 3 a 12        160 Ton/día

(c). Dos unidades endulzadoras y estabilizadoras de condensados

Unidad 1 y 2            24 000 BPD

(d). Cuatro unidades recuperadoras de Etano y licuables

Unidades 1, 2, 3 y 4        4.25 millones de m<sup>3</sup>/día  
(Modulares)

(e). Dos unidades recuperadoras de Etano y licuables

Unidades 5 y 6            14.16 millones de m<sup>3</sup>/día

(f). Una unidad fraccionadora de hidrocarburos

Unidad 1                104 000 BPD

El Gas Amargo procedente de los campos, se transporta al -- CPQC, donde en las plantas endulzadoras (Proceso Girbotol) se separan las impurezas (H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>), o sea el Gas Acido.

De estas plantas, pasa el gas libre de impurezas o "Gas Dulce" a subsecuentes procesos que se describirán posteriormente.

El H<sub>2</sub>S, a su vez, se convierte en azufre elemental por oxidación con aire(Proceso Claus) en plantas anexas a cada planta -- endulzadora. El azufre obtenido, tiene gran demanda en el mercado nacional y mundial, pues es la materia prima fundamental para producir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que tiene infinidad de aplicaciones.

El gas dulce es enviado a las plantas recuperadoras de Etano y licuables (planta Criogénicas), que tienen por objeto separar el Metano, Etano, Propano, Butano y Gasolina Natural. El Metano se separado en cualquiera de las plantas antes mencionadas, es denominado "Gas Seco" y es enviado al sistema de Gasoductos Cd. Pemex-México-Salamanca-Guadalajara y al sistema Troncal Nacional de Gas.

El Etano, Propano, Butano y Gasolina Natural, son separados por destilación en las plantas fraccionadoras, una que se encuentra en Cactus y otra que se localiza en el Complejo Petroquímico de Cangrejera.

Por otro lado, al comprimirse el Gas Amargo en los campos del área, parte de los hidrocarburos pesados se condensan. Debido al alto valor comercial de estos hidrocarburos, son colectados y enviados al CPQC, donde en las plantas denominadas Endulzadoras de Condensados 1 y 2, se eliminan el  $H_2S$ ,  $CO_2$  y el vapor de agua. Los hidrocarburos líquidos libres de impurezas, son fraccionados junto con las corrientes procedentes de las plantas Criogénicas del Complejo.

(a). PLANTAS ENDULZADORAS DE GAS

La función de estas plantas, es eliminar del Gas Natural, el  $H_2S$  y  $CO_2$  (gas ácido) que lo contaminan. El proceso básicamente, consiste en lavar el gas con una solución acuosa de Dietanolamina (DEA); ésta sustancia absorbe las citadas impurezas, en la siguiente fase del proceso, la DEA se regenera y se recircula. Al gas producido, ya purificado, es el denominado Gas Dulce.

(b). PLANTAS RECUPERADORAS DE AZUFRE

El  $H_2S$  que se eliminó en las plantas endulzadoras, es proce-

sado en estas plantas para obtener Azufre, mediante el proceso -- "Claus". El proceso consiste en oxidar una fracción de la corriente de  $H_2S$  a  $SO_2$  que al combinarse con la fracción remanente de  $H_2S$  produce el Azufre.

Esta planta se describirá posteriormente con más detalle, ya que es el centro del presente trabajo.

(c). PLANTAS ENDULZADORAS Y ESTABILIZADORAS DE CONDENSADOS

Estas plantas procesan los condensados de hidrocarburos procedentes de los sistemas, a fin de eliminar en una primera fase, las impurezas de  $H_2S$  y  $CO_2$ , y en una segunda fase, estabilizan la corriente para integrarla así al efluente de Etano y pesados de las plantas recuperadoras de Etano y licuables.

(d). PLANTAS CRIOGENICAS MODULARES.

Por medio de un proceso de separación y fraccionamiento a baja temperatura, se separan de la corriente de Gas Dulce, tres fracciones; la primera compuesta de Metano y Etano, se utiliza como "Gas Natural Seco", la segunda, compuesta por una mezcla de -- Propano y Butano, se utiliza como "Gas Licuado" y la tercera, compuesta de hidrocarburos más pesados, se utiliza como gasolina.

(e). PLANTAS RECUPERADORAS DE ETANO Y LICUABLES

Mediante un proceso de separación y fraccionamiento a baja temperatura, el Gas Natural es separado en dos fracciones; la primera consiste fundamentalmente en Metano, al que se le transporta a los centros de consumo para ser utilizados como combustible o materia prima principalmente en la elaboración de Amoniaco, Meta-

nol, etc., la segunda consiste de Etano e Hidrocarburos más pesados y se envía para su separación a las plantas fraccionadoras.

(f). PLANTA FRACCIONADORA DE HIDROCARBUROS

La corriente de Etano e hidrocarburos que se obtiene de la planta recuperadora de Etano y licuables, se alimenta a esta planta, que tiene la finalidad de separar, mediante un proceso de destilación fraccionada, los siguientes componentes:

- Etano, que en la primera etapa se integrará al Gas Natural Seco y posteriormente se utilizará para elaborar Etileno.
- Propano, que se utilizará como combustible y como producto básico de la Industria Petroquímica.
- Butano, con iguales aplicaciones que el Propano.
- Naftas ligeras y pesadas, que serán utilizadas como gasolinas.

Todo lo dicho anteriormente, se resume en la figura II-1, -- donde se presenta un diagrama general de la capacidad instalada -- en el Complejo Petroquímico de Cactus.

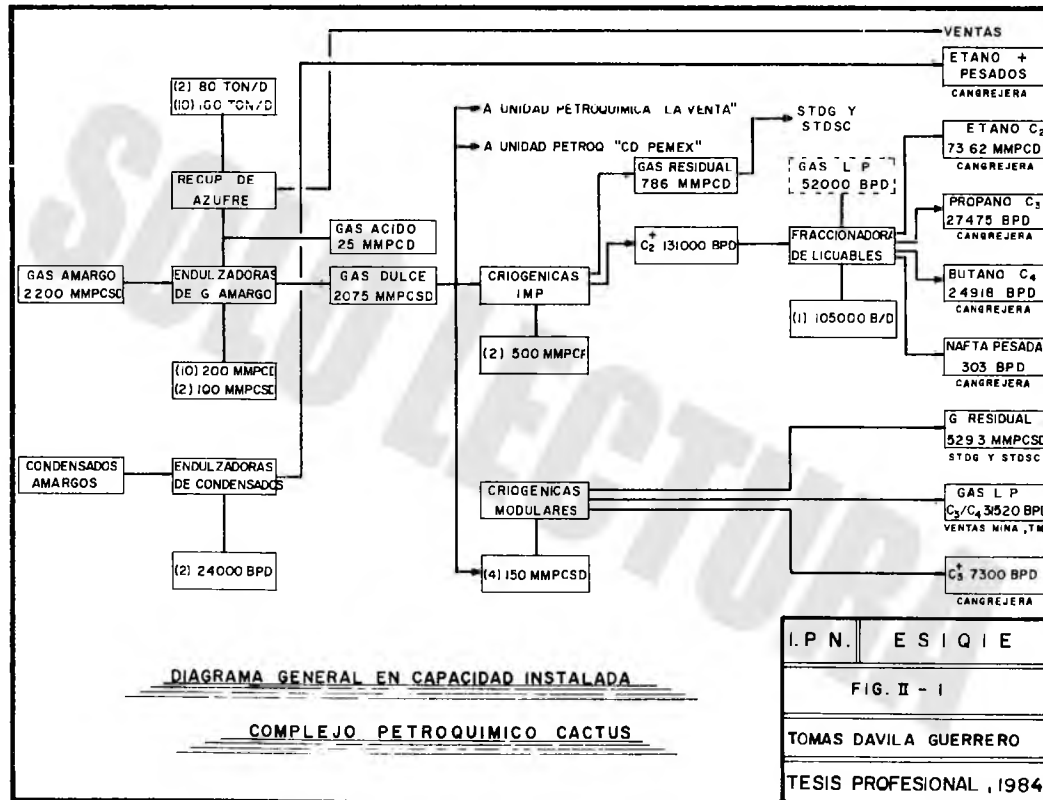


DIAGRAMA GENERAL EN CAPACIDAD INSTALADA

COMPLEJO PETROQUIMICO CACTUS

I. P. N.	ESI QIE
FIG. II - I	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	



### 2.3. SERVICIOS AUXILIARES.

Para respaldar el funcionamiento de las plantas del Complejo, se requiere de las siguientes instalaciones de Servicios Auxiliares.

2.3.1 Sistema de suministro y tratamiento de agua, consiste en:

- a) Bocatoma en el Río Mexcalapa.
- b) Acueductos del Complejo, con una longitud de 8.5 Km, y diámetro de 74 cm.
- c) Planta de pretratamiento de agua, con una capacidad de 4 550 metros cúbicos por hora.
- d) Almacenamiento, con capacidad de 63 600 metros cúbicos.
- e) Pta. desmineralizadora para tratamiento de agua a calderas con capacidad de 340 metros cúbicos por hora.

2.3.2 Sistema de Generación de Vapor, compuesto por cuatro calderas, con capacidad total de 800 toneladas por hora.

2.3.3 Sistema de agua de enfriamiento, compuesta por cuatro torres de enfriamiento con capacidad de 82 000 metros cúbicos por hora.

2.3.4 Sistema de generación y distribución de energía, apoyada en seis turbogeneradores con capacidad de 144 Mw.

## 2.4 QUEMADORES.

A fin de garantizar que las plantas del Complejo operen con seguridad, se cuenta con un sistema de incineración de desechos líquidos y gaseosos, compuesto de:

- a) Dos quemadores de fosa, con una capacidad de 34 millones de metros cúbicos por día.
- b) Cuatro quemadores elevados para Gas Natural con capacidad de 4.2 millones de metros cúbicos por día cada uno.
- c) Un quemador elevado para incinerar  $H_2S$ , con capacidad de 5.2 millones de metros cúbicos por día.
- d) Dos quemadores sin humos, con capacidad de 1.274 millones de metros cúbicos por día.

En éste importante complejo Petroquímico, se tienen graves problemas de corrosión a toda instalación metálica, provocada por la contaminación de los gases sulfurosos emitidos a la atmósfera en las plantas recuperadoras de Azufre, lo que ocasiona al complejo grandes costos de mantenimiento a dichas instalaciones, además de tener al personal que labora, en un ambiente completamente insalubre y bastante molesto que es el causante de enfermedades en el sistema respiratorio, debido a la inhalación de  $SO_2$  principalmente (24). Le aquí que surja la gran importancia y necesidad que se tiene de poder recuperar éste Azufre que se pierde como  $SO_2$  en los gases emitidos en los incineradores de las plantas Claus.

Tales motivos, originan el pretender realizar el diseño de un tercer reactor catalítico Claus que permita recuperar gran parte del Azufre que se pierde, con el objeto principal de poder disminuir la emisión de gases contaminantes.

### CAPITULO III

#### PROCESO CLAUS

El proceso de recuperación de Azufre, fué desarrollado en Alemania por C.F. Claus alrededor de 1880 (1), perfeccionado por H. - Bahr y comercialmente aplicado por primera vez en el año de 1936(2).

Hoy en día , es la base para el gran desarrollo de la sofisticada Industria del procesamiento del Gas Natural.

Existen diversas posibilidades de adaptar el proceso a diferentes tipos de Gases Acidos. Entre las características particulares del Gas Acido que condicionan, en gran parte, las adaptaciones específicas del proceso Claus, se citan las siguientes.

- Baja proporción de  $H_2S$ .
- Alta proporción de hidrocarburos.
- Alta proporción de amoníaco.

La proporción de  $H_2S$  es muy variable y depende de la procedencia del Gas Acido. Generalmente, tratándose de un Gas Acido obtenido por desulfuración de un Gas Natural, el valor de la relación  $H_2S$  y  $CO_2$  del Gas Crudo (o Gas Amargo), determina el contenido de  $H_2S$ , y éste puede variar entre 5 y 90%. En cambio, el contenido medio de

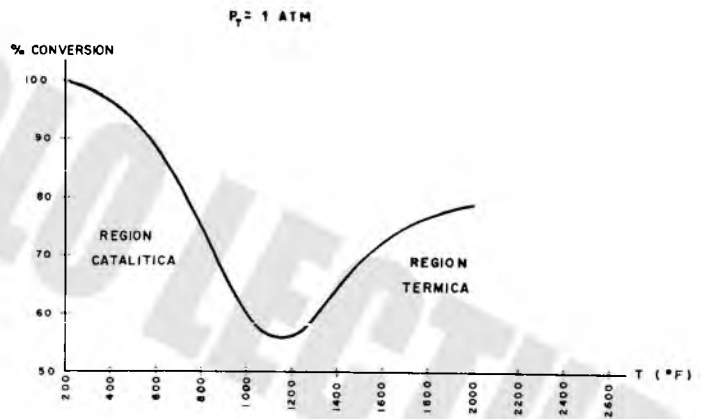
H<sub>2</sub>S, en Gases Acidos de refinería es más alto, entre 70 y 95%.

En cuanto a hidrocarburos, su contenido en Gas Acido está directamente relacionado con la técnica de desulfuración y en la calidad del gas procesado. Comparando los procesos de desulfuración, los procesos que utilizan solventes físicos, producen Gases Acidos con un contenido importante de compuestos pesados, aromáticos y olefínicos. En este caso el contenido de hidrocarburos puede alcanzar algunos tantos por ciento en volúmen, mientras en el caso de desulfuración con DEA por ejemplo, será del 1% a lo máximo.

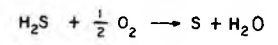
### 3.1. REACCIONES DEL PROCESO CLAUS.

Se producen simultáneamente dos clases de reacciones:

- a) La reacción Claus que se realiza en dos etapas sucesivas, la primera etapa llamada térmica (a altas temperaturas), se desarrolla en un horno de reacción, donde la tercera parte de la cantidad de H<sub>2</sub>S, se convierte por combustión en SO<sub>2</sub> en presencia de aire, seguida por la segunda etapa llamada catalítica (a bajas temperaturas), que generalmente incluye dos o tres niveles de catalizadores, fig. III-1
- b) Las reacciones secundarias que se añaden a la reacción de Claus. Se trata sobre todo, de las reacciones de formación de COS y CS<sub>2</sub> en la cámara de combustión (horno de reacción) y de las reacciones de conversión de estos compuestos en los convertidores catalíticos (ver tabla III-1) Resulta de los análisis efectuados en plantas Industriales convencionales, que dichos compuestos representan hasta un 20% de la pérdidas totales de azufre en gases residuales (3).



CONVERSION TEORICA DE  $H_2S$  A AZUFRE POR REACCION (S) (G) (S)  
DE CLAUS

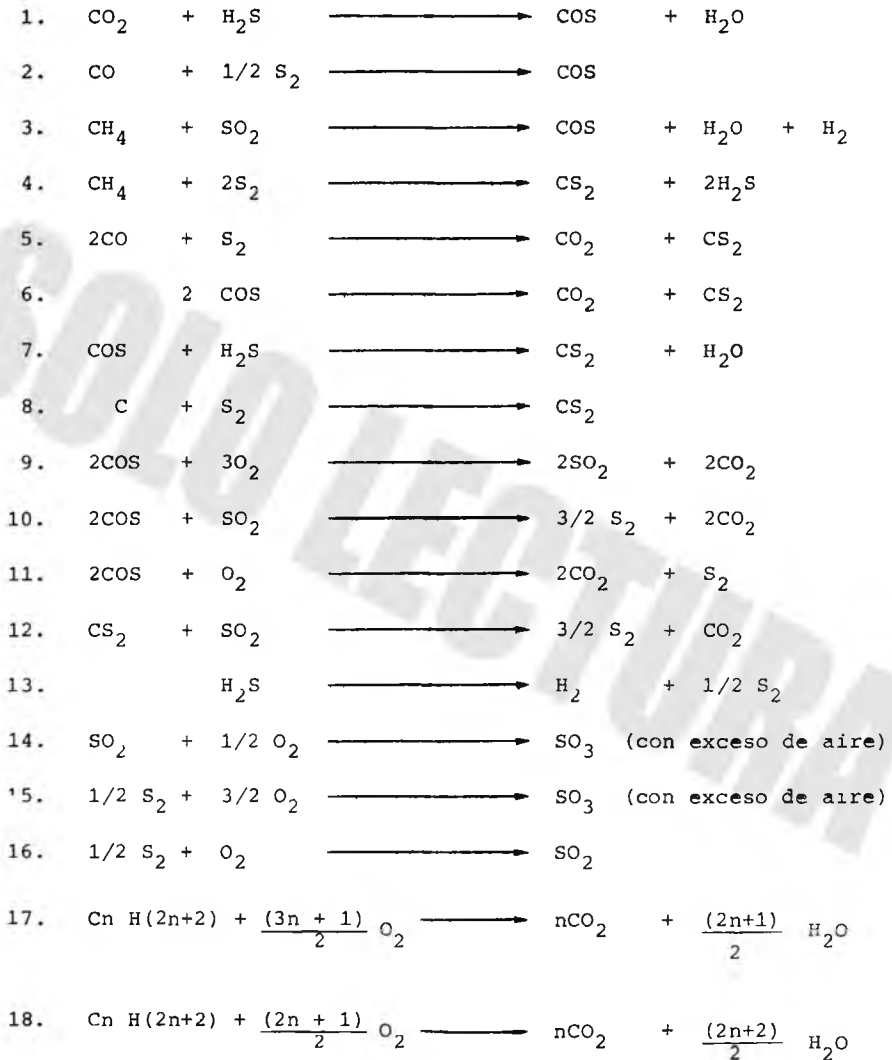


IPN	E.S.I.Q.I.E
FIG III - I	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	

T A B L A III-1

DIRECCION DE LAS REACCIONES POSIBLES EN PROCESO

C L A U S ( 9 )



### 3.1.1. REACCION TERMICA EN EL HORNO.

Durante mucho tiempo, el diseño tecnológico de los hornos -- Claus se fundó en normas empíricas, de hecho, se habían diseñado - estos hornos, como meros generadores de  $SO_2$ .

La reacción de Claus a alta temperatura, no se tomaba en cuenta en aquel entonces. Esto es lamentable, puesto que un horno di señado correctamente, la conversión de  $H_2S$  a Azufre puede alcanzar e incluso rebasar el 60%, lo que alivia el trabajo en los niveles-catalíticos.

Sin embargo, siendo la conversión en el equilibrio siempre - elevada, queda demostrado por experiencia, que la temperatura iso-entálpica de los gases en el horno disminuye rápidamente con el au mento del contenido de  $CO_2$  en el Gas Acido, como se puede notar en la figura III-2 (4).

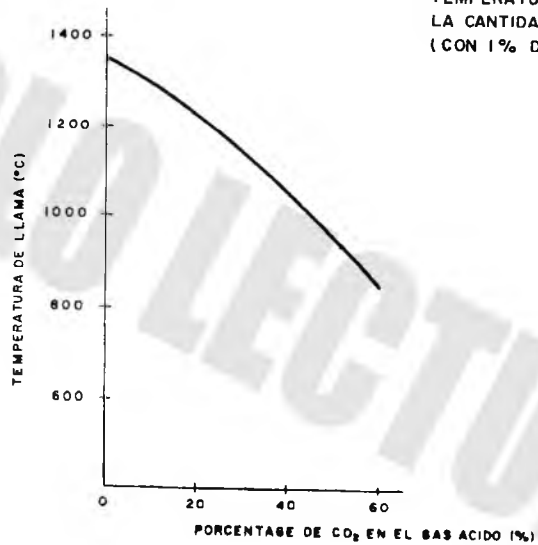
Un estudio sistemático de la reacción de Claus a alta temperatura y sin catalizador, ha mostrado que con contenidos de  $H_2S$  su periores a un 60% en el Gas Acido, un dimensionamiento razonable - de los hornos no era compatible con una producción elevada de Azufre.

La fig. III-3, ilustra ésta conclusión, respecto a un Gas A cido con una proporción de 40%.

También se ha experimentado en las zonas de baja temperatura, una parte importante de los hidrocarburos contenidos en el -- Gas Acido pasa por el horno de combustión, lo que origina progresivamente la formación de Carbón en el lecho catalítico.

La fig. III-4a,b, se muestra un arreglo de un horno de ---

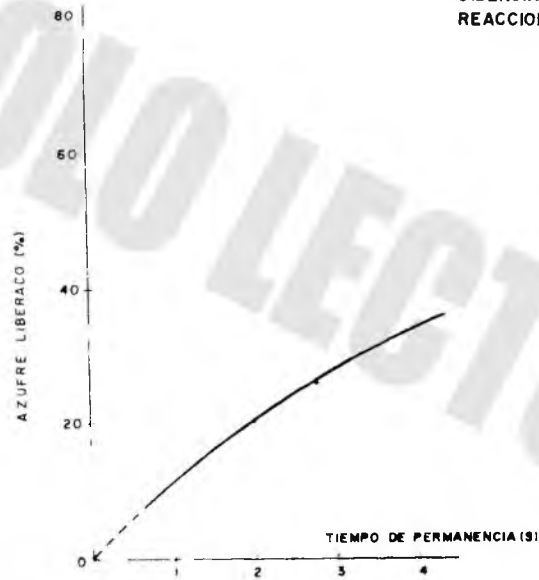
TEMPERATURA DE FLAMA EN FUNCION DE  
LA CANTIDAD DE CO<sub>2</sub> EN EL GAS ACIDO  
(CON 1% DE CH<sub>4</sub> COMO HIDROCARBUROS) (3)



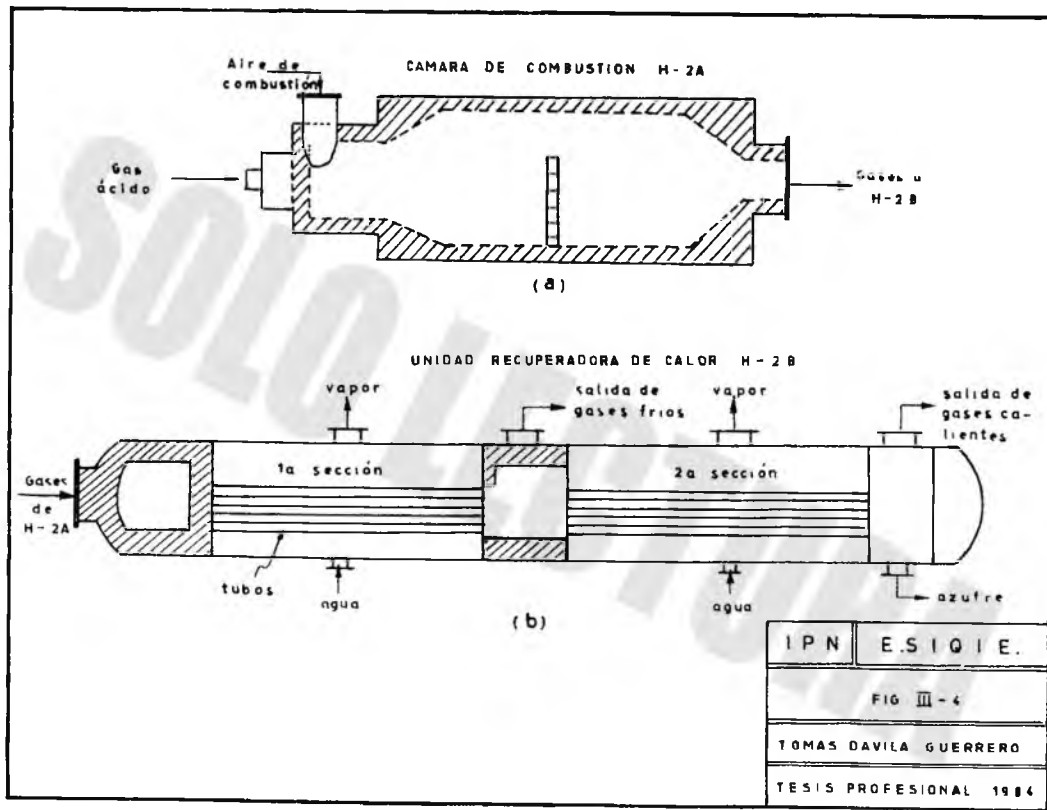
IPN	ESIQIE
FIG III - 2	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	



VARIACION DEL PORCENTAJE DE AZUFRE LIBERADO EN FUNCION DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE LOS GASES EN EL HORNO DE REACCION(3)



I. P. N.	E. S. I. Q. I. E.
FIG III - 3	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	



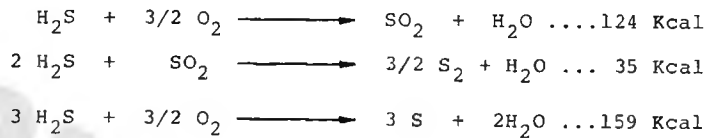
-20-

IPN	ESIQIE.
FIG III-4	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL 1984	

reacción y de la unidad recuperadora de calor, respectivamente.

En el horno de reacción, suficiente aire es mezclado con el Gas Acido alimentado al quemador, un tercio del  $H_2S$  es transformado a  $SO_2$  con los hidrocarburos presentes.

El  $H_2S$  remanente, reaccionará con el  $SO_2$  formado de acuerdo con la reacción de Claus, en forma exotérmica, para dar vapor de Azufre (2).



Los gases calientes entran en la primera sección de tubos, donde son enfriados de  $965^\circ C$  a  $537^\circ C$ . Los gases remanentes de combustión entran en la segunda sección de tubos en donde son enfriados de  $537^\circ C$  a  $190^\circ C$ .

El  $SO_2$  generado en el paso de combustión es el mismo que entra en el paso de reacción Claus. En la fig. III-1, se muestra la conversión teórica de  $H_2S$  a Azufre para la reacción de Claus.

Se puede notar, que en la región térmica el porcentaje de conversión es favorecido a altas temperaturas y que la región catalítica, el porcentaje de conversión se favorece con la disminución de la temperatura.

A la temperatura del horno, se encuentra solamente vapor de Azufre ( $S_2$ ). La especie de vapor de Azufre  $S_2$  formado en el horno de reacción, cambia a otras especies cuando la temperatura es reducida.



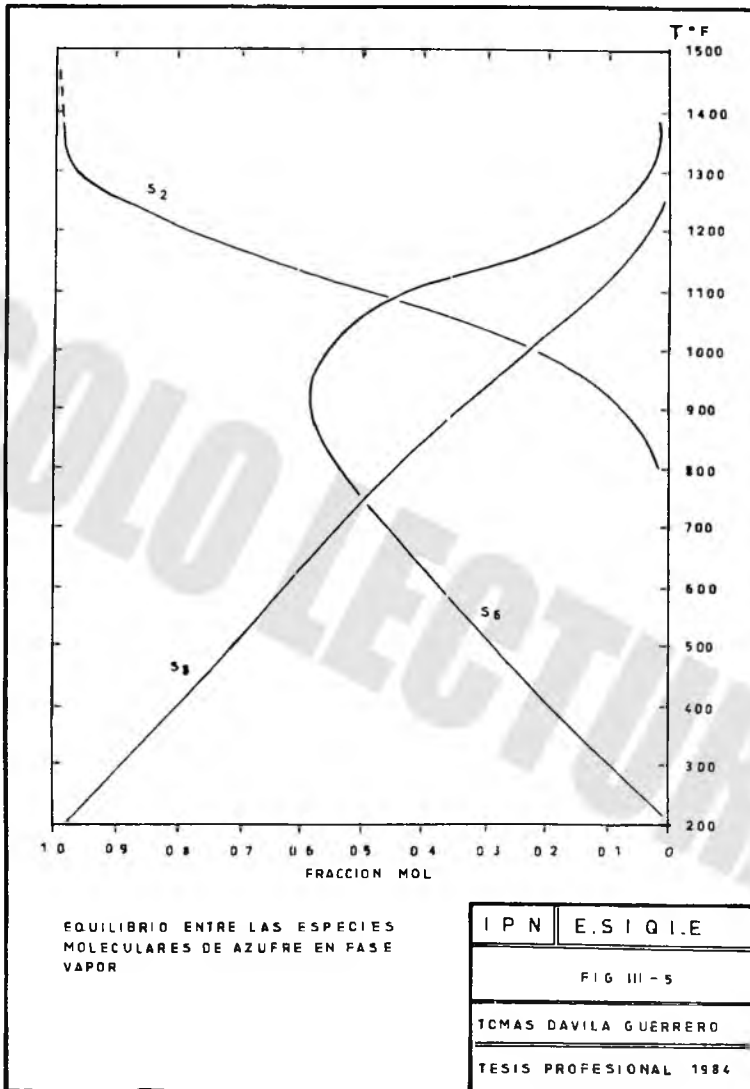
Al bajar la temperatura cerca de 426°C y 481°C, menos especies de  $S_2$  están presentes en comparación con las especies  $S_6$  y  $S_8$ . La fig. III-5, muestra el equilibrio entre las especies moleculares mayores de azufre en fase vapor a varias temperaturas.

La cámara de combustión que se muestra en la fig. III-4a., está recubierta de refractorio y consta de tres secciones; de mezcla, de combustión y de retención.

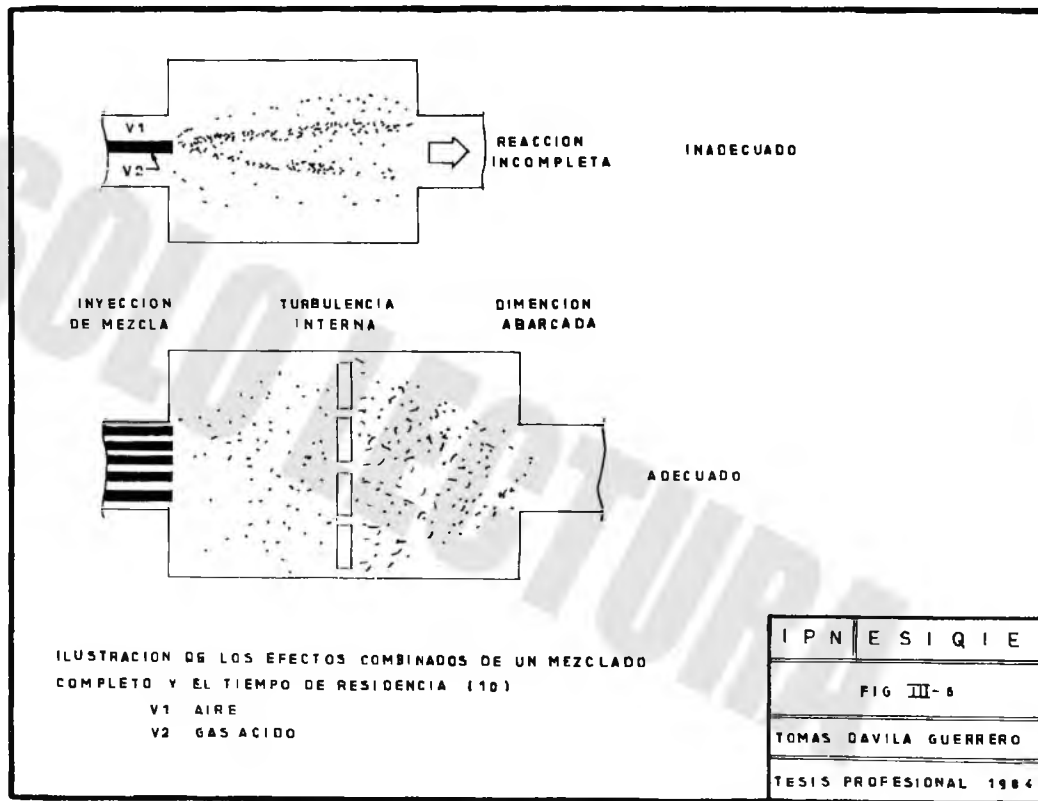
Una adecuada mezcla de los gases es muy importante para obtener una mayor eficiencia en el horno de reacción, ya que mientras se tenga una correcta mezcla entre el Gas Acido y el aire para la combustión, se obtendrá una reacción más completa. En los últimos años, se ha mejorado el diseño de las cámaras de combustión (10), introduciendo boquillas de inyección de Gas Acido para mejorar la homogenización de la mezcla gaseosa como se puede observar en la fig. III-6, incluso en algunos casos se han diseñado estructuras internas en el horno, llamadas mamparas que auxilian para tener un mejor mezclado, provocado por una turbulencia interna, que además aumenta el tiempo de residencia de los gases, dando como resultado una mejor combustión y por lo tanto una mejor eficiencia.

Un control muy importante requerido para la producción de azufre, es el control de la relación de aire - gas ácido para mantener la eficiencia total de la conversión. Esto se logra mediante el control de la relación  $H_2S/SO_2$ , en el gas residual a un vapor óptimo de 2.0.

En la tabla III-2, se muestra el efecto de la relación  $H_2S/SO_2$



EQUILIBRIO ENTRE LAS ESPECIES MOLECULARES DE AZUFRE EN FASE VAPOR



en la conversión a 4 diferentes temperaturas, desde 500 a 800°K, y a 1 ATM de presión

TABLA III-2 ... EFECTO DE LA RELACION  $H_2S/SO_2$  EN LA CONVERSION A 1 ATM DE PRESION (11)

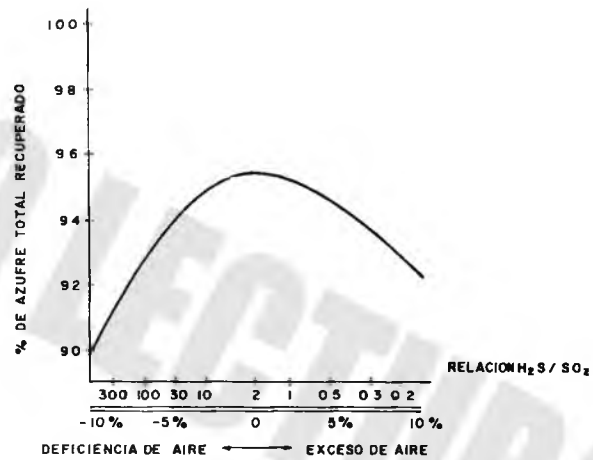
% DE CONVERSION			
REL. $H_2S/SO_2$	1.5	2.0	2.5
TEMP. °K			
500	88.63	96.26	85.59
600	81.26	86.23	82.37
700	64.99	69.10	68.91
800	49.32	52.64	53.52

Una relación de gas residual de más de 2.0, indica una deficiencia de aire de combustión, y una relación de menos de 2.0, indica un exceso de aire, fig.III-7, todo esto trae consigo, una deficiencia en la operación y como consecuencia, un incremento en la contaminación atmosférica. De aquí que sea necesario entonces, que en la cámara de combustión se quemé sólo el 1/3 del  $H_2S$  que se ha mencionado anteriormente.

### 3.1.2. REACCION CATALITICA.

Realizada la reacción de Claus, en presencia de catalizadores en las condiciones de los convertidores, se observan valores muy superiores a los del equilibrio previsto por los datos de literatura. Esto ha sido ya comprobado en los reactores industriales, esta diferencia puede alcanzar hasta un 10% como lo muestra la fig.III-8.

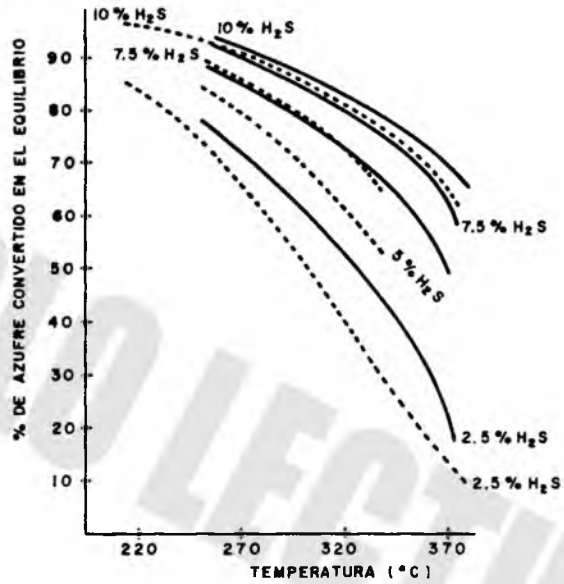
La reacción que se lleva a cabo en el lecho catalítico es:



RELACION ENTRE EL AZUFRE TOTAL RECUPERADO  
Y EL AIRE ALIMENTADO AL HORNO DE REACCION  
EN UNA UNIDAD CLAUS (12)

I.P.N.	E.S.I.Q.I.E.
FIG III - 7	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	





CANTIDAD DE AZUFRE EN EL EQUILIBRIO POR 35 % H<sub>2</sub>O  
SO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S : 0.6

EN FUNCION DE LA TEMPERATURA (3)

----- VALORES TERMODINAMICOS DE LA LITERATURA

———— NUEVOS VALORES TERMODINAMICOS CORREGIDOS

I. P. N.	E. S. I. Q. L. E.
FIG. III - 8	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	



En estas condiciones, la previsión de la eficiencia de las plantas industriales a resultado muy difícil. Por lo tanto se han determinado nuevos valores termodinámicos que permiten calcular las eficiencias realmente observadas en las condiciones de los convertidores catalíticos con extensos tiempos de contacto.

Dos interpretaciones pueden considerarse para explicar esta diferencia.

- a) Precisión insuficiente respecto a las entalpías y entropías normales de formación para todas las especies de azufre. Es mencionar que los valores citados por diversos autores son de una gran variedad (8).
- b) La formación preferencial de una especie particular de azufre que no está en equilibrio, al salir de los convertidores, con la composición del vapor de azufre a la temperatura considerada.

Basándose en cálculos termodinámicos, algunos autores han recomendado la utilización de 3 o 4 convertidores catalíticos en funcionamiento continuo a muy baja temperatura, tan baja hasta donde sea permitido por el punto de rocío del azufre (ya que a temperaturas más bajas de este punto, traería la condensación del azufre en el catalizador).

En este caso, los cálculos termodinámicos indican efectivamente la posibilidad de obtener una eficiencia superior al 99%; desgraciadamente, esta eficiencia es inalcanzable con la tecnología aplicada, a causa de limitaciones cinéticas y sobre todo a los depósitos de azufre en los poros de catalizador.

### 3.1.3 REACCIONES SECUNDARIAS.

La escasez de datos precisos de COS y CS<sub>2</sub> en los hornos Claus, se explica por su complejidad de las reacciones que se producen en el interior de la llama (5, 6). El estudio de este medio de reacción, se enfrentan con dificultades experimentales, especialmente en lo to cante a la identificación analítica de diversas especies químicas.

A temperaturas elevadas, mayores de 1000°C, la formación de -- CS<sub>2</sub> es instantánea en la llama como consecuencia de la reacción producida entre el Metano y el vapor de Azufre.



Luego el agua y el anhídrido sulfuroso, destruyen parcial y lentamente el CS<sub>2</sub>.



A bajas temperaturas, menores de 1000°C, el bisulfuro de carbono se transforma lentamente en el horno. Pero también su destrucción es lenta, y todos estos mecanismos resultan globalmente en la invariabilidad de la cantidad de CS<sub>2</sub> con el tiempo de estancia de los gases en la zona caliente.

Para que este modelo sea completo, hay que añadir que a altas temperaturas, los hidrocarburos tienden a desaparecer por combustión.

Por consiguiente, al elevar la temperatura, el carbono disponible para la formación de CS<sub>2</sub> se hace más escaso.

Pero esta combustión resulta un aumento bastante apreciable de la cantidad de CO<sub>2</sub>, siendo altas las proporciones de hidrocarburos.

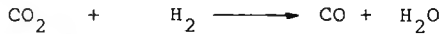
El COS queda directamente afectado y aumenta su concentración a la

salida del horno.

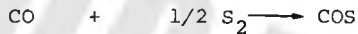
La formación de sulfuro de carbonilo, se produce de una manera muy distinta. A las temperaturas consideradas, el H<sub>2</sub>S presente en cantidades importantes, se disocia térmicamente y la cantidad de hidrógeno aumenta con la temperatura.



Este hidrógeno libre reduce el dióxido de carbono para producir el monóxido:



El monóxido de carbono reacciona a su vez con el azufre para dar sulfuro de carbonilo.



A cualquier temperatura, ésta reacción es lenta, y además en las condiciones iniciales dadas (contenidos de CO y de azufre en vapor), la eficiencia de la reacción va disminuyendo al subir la temperatura.

El COS resultante no sufre casi ninguna reacción con las especies químicas presentes en el horno.

Estos resultados sintetizados en forma de modelos, revelan particularmente que la formación de COS y de CS<sub>2</sub> es relativamente autónoma.

El estudio de la influencia de la cantidad de los hidrocarburos sobre la formación de CS<sub>2</sub> indica, que dicha formación, se debe principalmente a los hidrocarburos aromáticos (7).

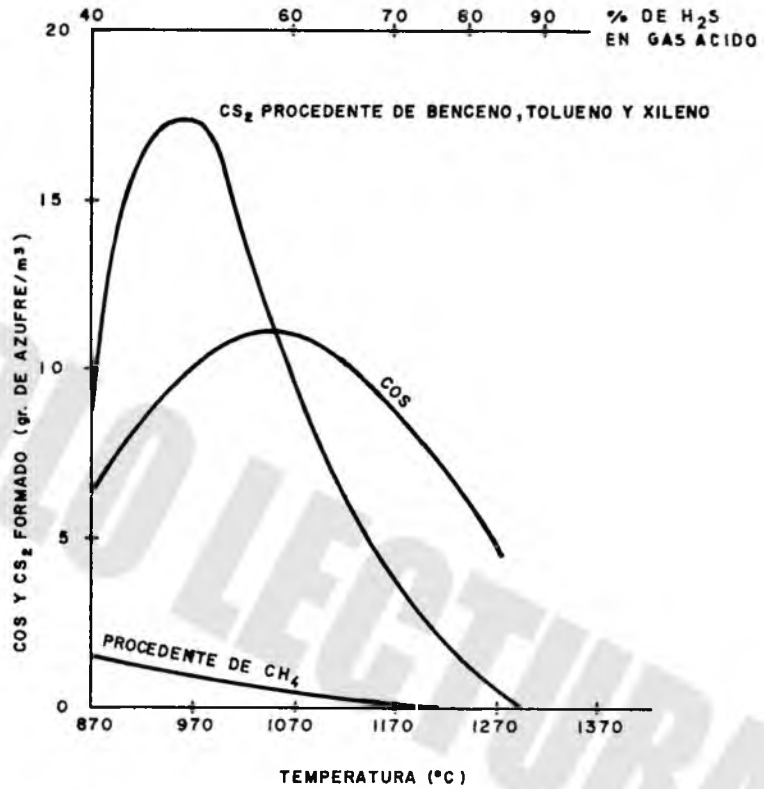
Buscando métodos para reducir la formación simultánea de CS<sub>2</sub> y COS, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- a) Por una determinada cantidad de hidrocarburos, una elevación de la temperatura interna del horno hasta cerca de  $1300^{\circ}\text{C}$ , provoca la interrupción de la formación de  $\text{CS}_2$ .
- b) El efecto de la elevación de la temperatura sobre la formación de COS es inverso tratándose de gas ácido determinado. La formación de COS aumenta constantemente con la temperatura.
- c) A las temperaturas isoentálpicas de la combustión Clauside Gas Acido, describe una curva cuya amplitud es máxima a 60% de  $\text{H}_2\text{S}$  contenido en un Gas Acido (fig. III-9).
- d) Por lo tanto, el único medio para reducir las cantidades de  $\text{CS}_2$  y de COS subiendo la temperatura de los hornos, consiste en incrementar previamente la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas ácido.

Basándose en las constantes de equilibrio de la reacción -- No. 1 de la tabla III-1 es posible asegurar, que aunque una cantidad substancial de COS puede formarse en la cámara de combustión, casi todo se puede volver a convertir en azufre y  $\text{CO}_2$  a las temperaturas más bajas en los reactores catalíticos. Las pruebas han demostrado que el azufre que se pierde como COS debe ser menor del 1%.

Si se alimenta un exceso de oxígeno a la cámara de combustión, el Metano se puede quemar para dar bióxido de carbono y agua.

Si hay suficiente cantidad de oxígeno, hay alguna evidencia de que el Metano puede reaccionar a alta temperatura con agua para producir CO e hidrógeno. Probablemente, la cantidad formada de estos gases es más alta de la que sale del proceso porque el CO se baja por la reacción variable del vapor de agua como sigue:



VARIACION DE LA CANTIDAD DE COS Y CS<sub>2</sub> EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE FLAMA PARA DIFERENTES GASES ACIDOS (3).

I. P. N.	E. S. I. Q. L. E.
FIG. III - 9	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	



Por lo tanto, si los gases de hidrocarburo se reforman con el agua, no es necesario alimentar oxígeno para oxidarlos.

### 3.2 DESCRPCION DE PROCESO.

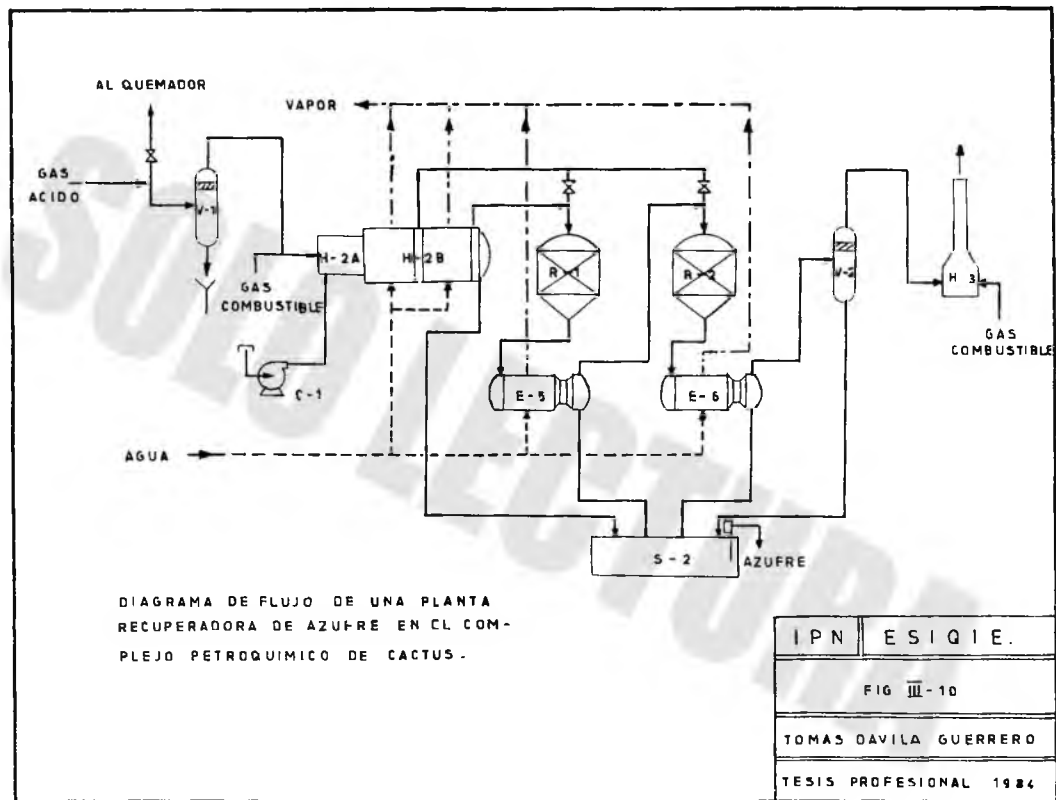
La fig. III-10, muestra el diagrama de flujo de la planta recuperadora de azufre de Claus.

La planta endulzadora de Gas Amargo, envía la corriente de -- gas ácido a la planta Claus a una temperatura de 48.8°C y 0.493 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, que son las condiciones de operación del acumulador de la torre regeneradora de DEA de la planta endulzadora.

El gas ácido, entra entonces, a un separador V-1 en donde es eliminada el agua que pudiera arrastrar para después fluir a la cámara de combustión H-2A, en donde por medio de unos sopladores -- C-1 A, B, C es alimentado suficiente aire para oxidar una tercera parte de H<sub>2</sub>S (del gas ácido) a SO<sub>2</sub>, y todos los hidrocarburos presentes a una temperatura aproximada de 965°C.

Dentro de la cámara de combustión, el H<sub>2</sub>S no transformado, -- reacciona con el SO<sub>2</sub> formado para producir azufre en estado vapor. Una reacción de conversión ocurre entre el H<sub>2</sub>S y el SO<sub>2</sub> en la cámara de combustión (zona térmica, a alta temperatura) y en los convertidores catalíticos (zona catalítica, a baja temperatura) como se -- ve en la fig. III-1.

Los gases que salen de la cámara de combustión, pasan a través de una unidad recuperadora de calor H-2B, la cual cuenta con -- dos secciones: En la primera sección se obtienen gases calientes a una temperatura de 537.7°C, y en la segunda se obtienen gases fríos





a una temperatura de 190°C. En ésta misma se obtiene azufre condensado que se manda a una fosa de azufre S-2.

El calor desprendido en cada sección por los gases, es aprovechado para generar vapor de agua a 3.5 Kg/cm<sup>2</sup>.

Los gases frios son enviados a la entrada del reactor catalítico R-1, en donde por medio de una válvula controladora de temperatura se mezcla con una porción de los gases calientes para obtener la temperatura de operación necesaria para este reactor (de 232°C).

Los gases que salen del reactor pasan a un condensador de azufre E-5, en donde el azufre líquido obtenido es mandado a la fosa de almacenamiento S-2.

Los gases restantes se vuelven a calentar, mezclandolos con el resto de los gases calientes por medio de otra válvula controladora de temperatura, para poder pasar a través del segundo lecho catalítico a una temperatura de 221°C.

Estas válvulas controladoras de temperatura tienen pues, el objeto de precalentar los gases frios por medio de los gases calientes antes de pasar por los convertidores de azufre, esto es necesario, para prevenir la condensación del mismo en el lecho catalítico de los convertidores R-1 y R-2, lo que provocaría un ensuciamiento de éste, disminuyendo su actividad catalítica y por lo tanto disminuiría su grado de conversión..

Nuevamente, los gases pasan a otro condensador para pasar a través de un separador V-2, y posteriormente a una unidad de incineración H-3. Como se puede observar claramente, después de la combustión, el proceso Claus, consiste en una repetición de tres pasos básicos:

1. Reacción en los lechos catalíticos
2. Enfriamiento y condensación en los E-5 y E-6
3. Precalentamiento, por medio de las válvulas controladoras de temperatura.

Esta secuencia de pasos, puede ser repetida cuantas veces sea necesario, sin embargo, un paso de conversión térmica y dos o tres - pasos de conversión catalítica son normalmente consideradas como las óptimas.

### 3.3 LOS REACTORES CATALITICOS.

Los reactores catalíticos, son uno de los puntos más importantes de lo que es el proceso Claus, pues con ellos, se complementa - la reacción térmica que se lleva a cabo en el horno de reacción, pa - ra aumentar los niveles de recuperación de azufre, dependiendo su - eficiencia practicamente de su buen diseño y correcta operación pa - ra lograr el mínimo de pérdidas de compuestos de azufre (en forma - de  $SO_2$ ) emitido a la atmósfera.

Por tal razón los reactores catalíticos son considerados como el corazón de cualquier planta recuperadora de azufre Claus.

Como se vió en el capítulo anterior, en el horno de reacción la conversión de  $H_2S$  a azufre está limitada, desde el punto de vis - ta termodinámico, a aproximadamente el 75% o menos, por lo tanto, para obtener conversiones mayores se requiere que las reacciones - se continúen a temperaturas más bajas donde son termodinámicamente más favorables como se observó en la fig. III-1 de dónde se podría pensar que entre más baja sea la temperatura de operación, mayor - será la conversión alcanzada, lo cual, desde el punto de vista ter - modinámico es verdad sin embargo, la temperatura mínima de opera - ción de un convertidor está limitada por la temperatura de rocío

de azufre contenido en la corriente de salida, ya que de lo contrario se presentará una condensación de azufre sobre el catalizador, lo que como se verá mas adelante, causaría una desactivación severa del catalizador debido a las limitaciones cinéticas.

Utilizando más de un convertidor con remoción de azufre -- por condensación entre convertidores y operando los sucesivos a menores temperatura, la reacción entre el  $H_2S$  y el  $SO_2$  es favorable haciendo posible obtener una recuperación total arriba de 98%, tal como se puede ver en la tabla III-3

T A B L A I I I - 3  
PORCIENTOS ACUMULATIVOS DE RECUPERACION EN PLANTAS CLAUS

EQUIPO	% RECUPERACION		
Horno	50	a	90*
Convertidor No. 1	85	a	95
Convertidor No. 2	94	a	97
Convertidor No. 3	96	a	98
Convertidor No. 4	98	a	99 <sup>+</sup>

\* En el caso de alimentaciones muy ricas en  $H_2S$

Como puede verse en esta tabla, el uso de más de cuatro convertidores en plantas Claus convencionales no está justificado.

### 3.3.1 CATALISIS DE LA REACCION CLAUS.

Al igual que otros sistemas catalíticos heterogéneos (gas/sólido), algunas de las propiedades deseables del catalizador son:

- a) Gran actividad catalítica
- b) Alta resistencia mecánica
- c) Alta resistencia a los mecanismos de desactivación
- d) Alta resistencia al desgaste por rozamiento
- e) Baja resistencia al flujo de gas (baja caída de presión)
- f) Bajo costo

En general la Bauxita y Alúminas activadas satisfacen estos requerimientos y son los catalizadores normalmente usados en el proceso Claus.

La actividad de estos catalizadores depende tanto de sus propiedades físicas, como de las químicas, o sea, de la composición, estructura estereoquímica, tamaño de la partícula, porosidad y área superficial, de la reducción de una o todas estas propiedades dará como resultado una reducción de la actividad catalítica.

Otros factores que afectan la capacidad de la cama de catalizador son: temperatura, presión, tiempo de contacto y concentración de reactivos y productos.

Se ha encontrado, tanto por investigación, como por experiencia en plantas, que la vida de los catalizadores puede variar desde 1 año hasta 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.

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

(3):

- Para predecir, basándose en la actividad de un catalizador dado, la conversión alcanzada en un convertidor.
- Para diseñar el tamaño óptimo del recipiente 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.
- Para un mejor entendimiento de los fundamentos que rigen los procesos comerciales y abatidores de contaminación.

Así mismo, 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 las partículas del catalizador
- Influencia de la granulometría del catalizador
- Influencia de los depósitos en el catalizador con relación a las condiciones de operación
- Influencia del envejecimiento reversible e irreversible de los catalizadores

Hasta ahora sólo se han publicado resultados parciales que no permiten abordar el problema en su conjunto (5) (16). Sin embargo, actualmente se sigue investigando en estos aspectos (14), con el fin de llegar a entender completamente la cinética y la ley de velocidad de la reacción Claus.

En lo que se refiere a los mecanismos de desactivación también se ha investigado con el objetivo principal de desarrollar métodos de regeneración y así prolongar la vida del catalizador. Aunque no-completamente, la investigación en ambas áreas ha sido provechosa (5) (16) (9).

### 3.3.2 DESACTIVACION DEL CATALIZADOR.

En la mayoría de las plantas Claus la altura de la cama de catalizador es de 0.9 a 1.2 m (3 a 4 pies), observandose que generalmente con un catalizador nuevo las reacciones alcanzan el equilibrio dentro de los primeros 15 o 30 cm (6 ó 12 pulg.) de altura (14).

La actividad catalítica de la alúmina activada o de la Bauxita dependen del área superficial, de tal forma que entre mayores es el área superficial mayor es el número de sitios activos disponibles para que se lleve a cabo la reacción entre el  $H_2S$  y el  $SO_2$  desafortunadamente, las altas temperaturas y los contaminantes característicos de las plantas Claus en operación causan un decremento substancial en el área superficial.

Se ha observado que inicialmente existe una pérdida rápida de la alta actividad del catalizador fresco, seguida de desactivación lenta (5). Conforme la desactivación avanza la conversión total del convertidor no se ve afectada hasta que la altura total de la cama es insuficiente para que las reacciones alcancen el equilibrio, en este punto, se dice que la conversión está limitada cinéticamente debido a la falta de actividad del catalizador.

Aún cuando la desactivación del catalizador Claus es un fenómeno muy complejo que no se ha entendido completamente, sí se ha podido determinar que existen dos diferentes tipos de mecanismos:

3.3.2.1. MECANISMOS INHERENTES. Estos mecanismos involucran una alteración de la estructura propia del catalizador, es decir una pérdida en el área superficial debido a: compactación (sinterización), desmoronamiento (atrición), envejecimiento térmico y/o hidrotérmico, cambio de fases, etc.. Para las condiciones de operación normales de la planta Claus, éste tipo de mecanismos son muy lentos, son muy difíciles de prevenir y la desactivación causada no se puede regenerar. Este tipo de desactivación se debe más que a las condiciones de operación, a las altas temperaturas que se tienen durante los arranques, paros y procedimientos regenerativos por calcinación de los depósitos del catalizador.

3.3.2.2. MECANISMOS EXTERNOS. Estos mecanismos involucran un depósito o reacción química de sustancias extrañas en o con el catalizador de tal manera que se bloquee el acceso de los reactivos a los sitios activos; entre estos mecanismos se encuentran: la Sulfatación, la Carbonización, el Alquitrinado, depósitos de azufre líquido o de productos de corrosión, etc..

En general éste tipo de desactivación es parcialmente reversible, por algún mecanismo de regeneración, aunque en el caso de carbonizaciones o de depósitos de productos de corrosión, la regeneración puede acortar severamente la vida de catalizador por alguno de los mecanismos inherentes de desactivación.

Al contrario de los mecanismos inherentes, en éste caso la desactivación puede ser prevenida por un cambio en las corrientes de proceso tal como la desviación de parte de la corriente de gas ácido, por el cambio de los quemadores o bien por la eliminación de contaminantes de la corriente de alimentación, tales como agentes endulzantes (MEA y/o DEA) e hidrocarburos.

A continuación se describen algunas características de los - mecanismos de desactivación más importantes.

### 3.3.3 DESACTIVACION POR SULFATACION.

La sulfatación, es el factor que más influencia tiene en la - disminución de la actividad, como puede observarse en la fig. III-11.

La sulfatación de Aluminas y Bauxitas es un fenómeno reversi - ble relacionado esencialmente con las impurezas oxigenadas de los gases ( $O_2$ ,  $SO_3$ ) (3) (10).

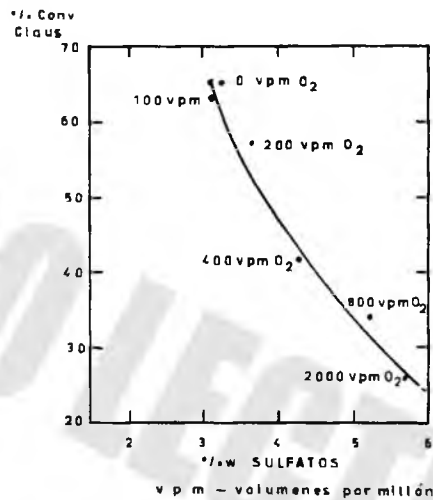
En las condiciones de la reacción, a una temperatura de  $270^\circ$  C, las aluminas se cargan fuertemente de azufre, tanto más cuanto - que el contenido de los productos sulfatados del gas es más eleva - do, lo que produce una reducción de la velocidad de reacción como - se puede notar en la fig. III-12.

Como consecuencia de la posibilidad de que se deposite azu - fre en el catalizador, se recomienda no operar a temperaturas dema - siado bajas. Se observa que a temperaturas demasiado bajas (fig. - III-13) próximas a  $200^\circ$ C, la velocidad de reacción es muy reducida lo que prácticamente anula la eficiencia de un tercer reactor y -- aún más la de un cuarto trabajando en esas condiciones (fig. III--14).

Los diseños corrientes de unidades industriales, deben tener en cuenta la presencia inevitable de estos compuesto en cantidades comprendidas entre algunas decenas y algunas centenas de ppm.

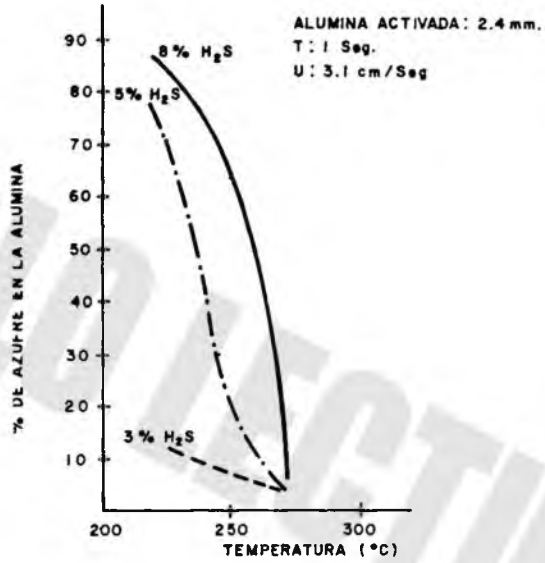
El grado de sulfatación de los catalizadores corresponde a - un estado de equilibrio que depende de la temperatura y de las con - centraciones de  $H_2S$ ,  $SO_3$ ,  $O_2$  y azufre elemental.





VARIACION DEL % DE CONVERSION EN FUNCION DEL % DE SULFATACION DE LA ALUMINA (3).

I P. N.	E S. I. Q. I. E
FIG. III-11	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL 1984	

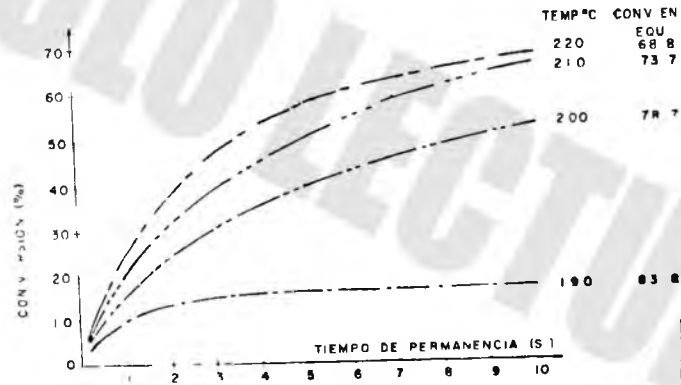


CANTIDAD DE AZUFRE EN LA ALUMINA  
EN FUNCION DE LA TEMPERATURA Y  
DE LA CONCENTRACION DE H<sub>2</sub>S (3)

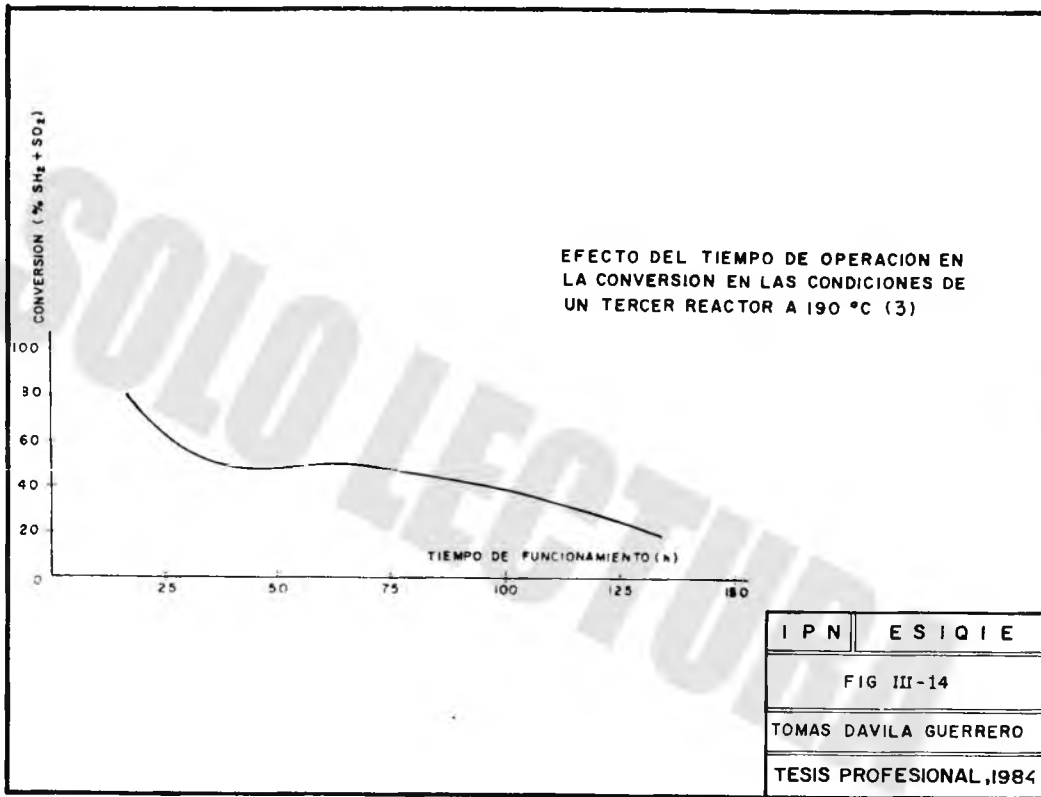
I. P. N.	E. S. I. Q. I. E.
FIG. III - 12	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	

1

PORCENTAJE DE CONVERSION EN FUNCION DE LA  
TEMPERATURA Y DEL TIEMPO DE RESIDENCIA (3)



IPN	ESIQIE
FIG III-13	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	



-46-

IPN	ESIQIE
FIG III-14	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL, 1984	

La sulfatación se incrementa con:

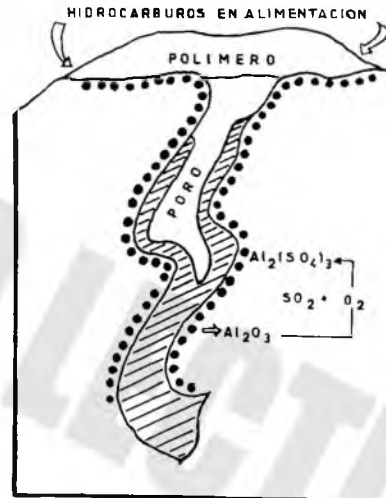
- Un reducido contenido de  $H_2S$
- Altas proporciones de  $SO_3$  y  $O_2$
- Bajas temperaturas de operación

Lo que indica que la disminución de la actividad de los catalizadores es más sensible a la sulfatación en un segundo convertidor e incluso en un tercero que en un primero.

Durante los años 70's se centro una considerable actividad en investigación a cerca del catalizador Claus, obteniendose una mejor comprensión de la naturaleza de la actividad de la alumina y su interacción con el  $SO_2$  y  $H_2S$  (13)(14); con buenos resultados en recomendaciones para el mejor procedimiento en la operación y en las técnicas de generación catalítica.

Queda todavía algo de "Arte" en la producción de catalizadores de alta actividad, pero el área superficial, el tamaño del poro y otros factores relevantes para la accesibilidad de los gases reactantes hacia los sitios activos catalíticos, son claramente de importancia primaria. Cualquier depósito de productos ó subproductos dentro de la estructura del poro del catalizador es indeseable.

En años recientes, la relación entre hidrocarburos en impurezas alimentadas y el tiempo de vida del catalizador, han estado bien documentadas (10), el carbón o el depósito de hidrocarburos sobre catalizador generalmente ocasiona un bloqueo al acceso de los gases reactantes hacia los sitios internos (fig. III-15) del catalizador (3)(10)(13).



DESACTIVACION CATALITICA (10)

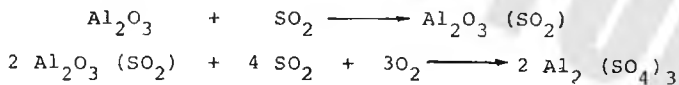
I.P.N	ESI.Q.I.E
FIG III-15	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL 1964	

El depósito del producto de azufre dentro de la estructura del poro puede también ocurrir algunas veces a temperaturas considerablemente arriba del punto de rocío, debido a las fuerzas de capilaridad involucradas.

Una práctica antigua ha sido el remover aquellos depósitos desactivadores mediante la llamada "regeneración por incendios" - donde se pueden alcanzar temperaturas mayores de 1000°F (540°C) - en el catalizador.

Puede ocurrir un daño extensivo e irreversible al catalizador durante tales procedimientos, por lo que se ha desarrollado una técnica conocida como "ablandado caliente", en la cual la temperatura de entrada a la cama del catalizador es mantenida algunos 15 o 20°C arriba de lo normal durante algunas horas, para remover azufre retenido en el intraporo del catalizador.

Otro mecanismo de desactivación ha sido encontrado para ser la sulfatación de los sitios de los iones hidroxilos, a los sitios de los iones óxido por reacción con el SO<sub>2</sub> químicamente adsorbido (10).



Debe de notarse que la reacción de sulfatación requiere la presencia del oxígeno. Esto indica la importancia del control de la mezcla aire-gas alimentado en el horno de reacción y la prevención del rompimiento de la molécula de O<sub>2</sub> dentro de las camas del catalizador.

La sulfatación catalítica puede ser regenerada mediante la reducción de condiciones opuestas a la "regeneración por incendios" la cual es un proceso oxidativo y probablemente generadora de sulfato en el catalizador.

Tomando en cuenta la relación estequiométrica  $H_2S/SO_2$  entre 2.5 y 10 que es alimentada hacia el catalizador, y aumentando la temperatura por arriba de las normales en las condiciones Claus, genera una reducción, y el exceso de  $H_2S$  revierte la reacción de sulfatación (10).



#### 3.3.4 ENVEJECIMIENTO TERMICO O HIDROTERMICO.

Este tipo de desactivación se presenta cuando el catalizador es expuesto a temperaturas elevadas (arriba de  $600^\circ C$  en el caso de Aluminas activadas) (3) (17) y se manifiesta por una reducción en el área superficial con una porosidad constante por lo que es fácil deducir que existe un aumento en el diámetro promedio de los poros.

La velocidad de disminución del área superficial es función de: temperatura, tiempo y tamaño de partículas y poros, sin embargo, el área mínima o estable sólo depende de la temperatura y del tamaño de los poros (17).

Estas transformaciones térmicas solo se presentan durante los procedimientos de arranque, paro y generación del catalizador por lo que las temperaturas en cada uno de los convertidores deberá mantenerse bajo estricto control.



En la fig. III-16 se puede ver la gran dependencia que hay entre la reducción del área superficial y la temperatura, así -- mismo se nota que el envejecimiento térmico reduce el área superficial en forma limitada ya que la curva se hace asintótica a -- cierto valor.

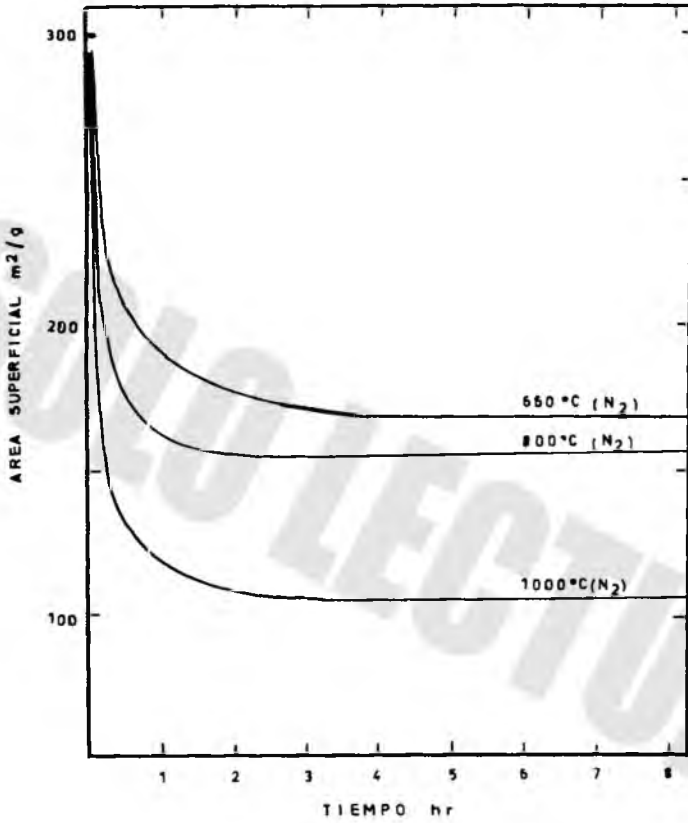
Por la experiencia tenida en algunas plantas, se ha visto que en la mayoría de los casos, un catalizador después de 3 ó 4 años de uso retiene una superficie de aproximadamente  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , la cual es suficientemente grande para asegurar una buena conversión cualesquiera que sean las condiciones de operación.

### 3.3.5 DESACTIVACION POR AZUFRE LIQUIDO.

El envenenamiento por azufre líquido, como su nombre lo indica, es causado por presencia de azufre en la superficie del catalizador. El contenido de azufre elemental en un catalizador se debe a dos mecanismos adsorción y condensación (9).

La cantidad de azufre elemental adsorbido por el catalizador es función principalmente de la temperatura del catalizador y de la concentración de azufre en la fase gaseosa. Si bien, la adsorción de vapores de azufre por el catalizador reduce su actividad catalítica, esto obviamente es inevitable. La adsorción de azufre es reversible y explica principalmente las altas eficiencias de recuperación seguida al arranque de la planta y las altas emisiones en los paros.

El azufre elemental en forma condensada es un agente de -- sactivante severo. Los operarios de planta generalmente evitan -- este problema operando los convertidores arriba del punto de rocío del azufre, sin embargo, frecuentemente ocurren operaciones--



Efecto de la temperatura en el área superficial específica

I.P.N.	E.S.I.Q.I.E.
FIG. III - 16	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL 1984	

abajo de este punto debido a una mala eficiencia de los condensadores o por la falta de dispositivo eliminador de niebla a la salida de los condensadores o de las corrientes.

Cuando se presenten estos problemas de operación abajo del punto de rocío se deberá aumentar la temperatura de operación del convertidor para evitar una desactivación severa del catalizador.

El problema de desactivación por depósitos de azufre es más severo en un tercer y cuarto convertidor ya que estos operan a mas bajas temperaturas.

La acumulación de azufre dentro de los poros del catalizador tanto por adsorción como por condensación capilar puede bloquear completamente el acceso a los sitios activos y limitar cinéticamente la conversión. Este tipo de desactivación puede ser remediada por medio de un "ablandamiento térmico", es decir, aumentando temporalmente la temperatura de entrada al convertidor por aproximadamente 25 o 50°F para liberar el azufre (10). Después de un lapso de 24 a 36 Hrs. la temperatura de entrada se reduce lentamente hasta alcanzar la temperatura normal de operación.

### 3.3.6 DESACTIVACION POR DEPOSITOS DE CARBON.

El envenenamiento por carbón resulta del depósito de materia carbonosa sobre el catalizador proveniente principalmente de tres fuentes (16):

- Arrastre de derivados de hidrocarburos de gran peso molecular por ejemplo Dietanolamina (DEA) y Monoetanolamina (MEA), los cuales son absorbidos por el catalizador y se carbonizan en su superficie.
- Descomposición térmica o polimerización de pequeñas cantidades de hidrocarburos que están presentes en el gas.
- Condiciones reductoras que se desarrollan durante la regeneración.

Existen dos mecanismos por medio de los cuales se forman los depósitos de carbón sobre el catalizador. En el primero, aminas de gran peso molecular, tales como MEA y DEA, son arrastradas desde el proceso de endulzamiento, para ser absorbidas por el catalizador donde se carbonizan. El carbón depositado es de la forma vítrea, alquitrán o complejos azufre-hidrocarburos que envuelven los granos de catalizador con una película "protectora" que bloquea completamente el acceso de los reactivos a los sitios activos, causando una desactivación rápida y severa (5).

Dentro del segundo mecanismo se tiene la formación de coque por la descomposición de hidrocarburos pesados y la formación de hollín por la descomposición de  $CS_2$  o por la combustión subestequiométrica de hidrocarburos.

El grado de desactivación no es proporcional a la concentración sino más bien a la forma del carbón depositado, por ejemplo uno o dos por ciento en peso de alquitrán es suficiente para una desactivación casi total, mientras que concentraciones mucho mayores de coque o de hollín producen una muy pequeña desactivación.

Sin embargo, con concentraciones altas de carbón hay una gran posibilidad de que éste reaccione con azufre elemental e hidrógeno para formar polímeros alquitranados desactivando el catalizador de acuerdo al primer mecanismo.

También se ha encontrado que el hollín en grandes cantidades puede causar una gran caída de presión y/o contaminar el azufre producido.

Parte de los depósitos de carbón pueden ser removidos por medio de una calcinación, sin embargo, esto trae como consecuencia una pérdida de área superficial por envejecimiento térmico y un posible aumento de la cantidad de sulfatos por la presencia de Oxígeno en la cama del catalizador.

### 3.3.7 ELIMINACION DE SULFURO DE CARBONILO Y DISULFURO DE CARBONO.

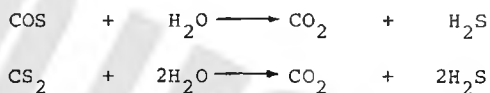
El sulfuro de carbonilo (COS) y el disulfuro de carbono -- ( $CS_2$ ) formados en las altas temperaturas del horno de reacción, pueden afectar la eficiencia de conversión total de la planta, ya que frecuentemente constituyen un gran porcentaje de las emisiones totales de azufre en los gases de salida del tren de recuperación.

Estos compuestos sulfatados, experimentan una hidrólisis parcial en los convertidores catalíticos, debido al alto contenido de vapor de agua en los gases producidos.

La hidrólisis retransforma el COS y  $CS_2$  en  $H_2S$ . Es importante en el primer convertidor, y vuelve a ser despreciable en los convertidores siguientes. Los porcentajes alcanzados por hidrólisis son de un 90% respecto al COS y de un 70 o 75% respecto al  $CS_2$ .

A pesar de la relativa importancia de los referidos porcentajes, las pérdidas de azufre en forma de COS y CS<sub>2</sub> no son en absoluto despreciables, pues en el caso de alcanzarse un rendimiento global de un 98% en una planta convencional de azufre, la proporción de las pérdidas es casi igual a la de las registradas en forma de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>.

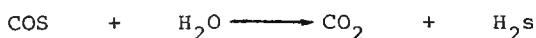
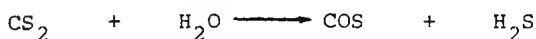
Por lo tanto, con el objeto de alcanzar altas recuperaciones de azufre, estos compuestos deben ser convertidos a azufre elemental dentro de los convertidores catalíticos. La descomposición del COS y CS<sub>2</sub> ocurre por los siguientes mecanismos de hidrólisis (18):



Los cálculos termodinámicos indican que, a las temperaturas normales de operación, el equilibrio se favorece hacia el lado derecho de la reacción, teniéndose que la reacción inversa es despreciable, sin embargo las velocidades de reacción para ambas reacciones y en especial para la del CS<sub>2</sub> son muy lentas, por lo que la conversión solo está limitada por la actividad del catalizador (18) (19).

Por experimentación se ha demostrado que el CS<sub>2</sub> es aproximadamente dos veces más difícil de hidrolizar que el COS, esto puede ser explicado de la siguiente manera:

- La hidrólisis del  $CS_2$  se lleva en dos pasos:



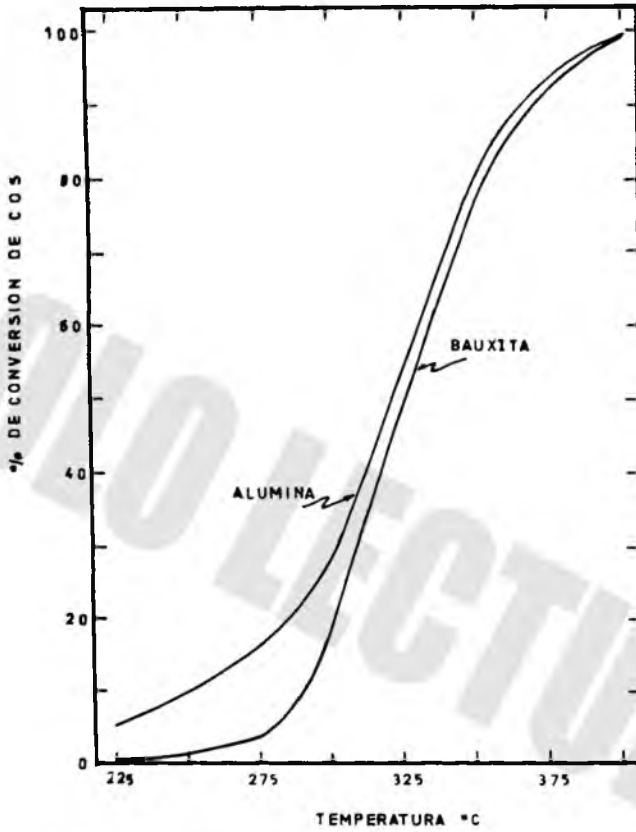
- La disponibilidad de los sitios activos es equivalente para cada caso.
- La energía de activación para reacción son equivalentes.

Debido a este fenómeno la mayoría de los investigadores -- han concentrado sus esfuerzos principalmente en el estudio de la hidrólisis de éste, entonces se completará esencialmente la reacción del COS.

#### 3.3.7.1 DEPENDENCIA DE LA HIDROLISIS CON LA TEMPERATURA.

Las figuras III-17 y III-18 (16) se muestran la variación de la conversión con la temperatura para las reacciones de hidrólisis del COS y  $CS_2$  respectivamente; observando y comparando estas figuras se puede concluir que:

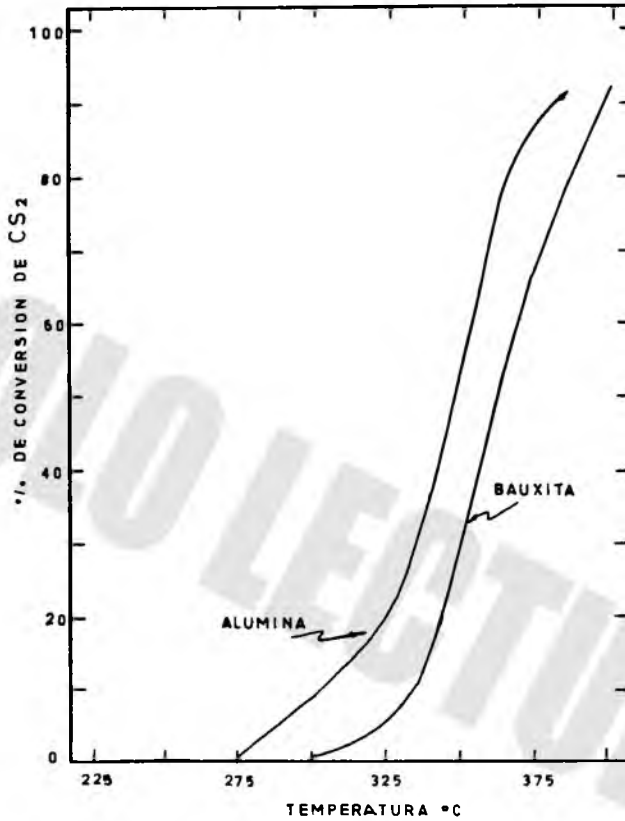
- Las conversiones se incrementan con la temperatura.
- En el caso del COS no existe ninguna limitación ya que se alcanzó el 100% de conversión, mientras que para el  $CS_2$  sólo un máximo de 95%.
- La Alumina activada presentó una mayor actividad catalítica en todo el rango de temperaturas investigado.
- Se requieren temperaturas arriba de  $350^\circ C$  para obtener conversiones significativas de  $CS_2$  (55% o más) y COS (78% o más).



Conversión del COS sobre un catalizador sulfatado (16)

I.P.N	ESIQIE
FIG III-17	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL. 1984	





Conversión del CS<sub>2</sub> sobre un catalizador sulfatado (16)

I.P.N.	E.S.I.Q.I.E
FIG III-16	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL. 1954	

Por lo tanto para obtener altas conversiones de azufre en plantas Claus se tendrá que convertir los compuestos de azufre - Carbón a temperaturas de cuando menos 350°C lo que trae como consecuencia una disminución de la conversión de  $H_2S/SO_2$  por una represión del equilibrio termodinámico del sistema (fig. III-1). Sin embargo, si la conversión del  $CS_2$  y COS se lleva a cabo en el primer convertidor, la pérdida de conversión de  $H_2S/SO_2$  puede ser reemplazada en los convertidores subsecuentes. Así pues, las mejores eficiencias totales de recuperación se obtendrán cuando el primer convertidor sea operado a la mínima temperatura que nos proporcione un alto grado de conversión de los compuestos de COS y  $CS_2$  (unos 350°C). La reducción de la eficiencia Claus resultante (conversión de  $H_2S/SO_2$ ) se recupera en los siguientes convertidores catalíticos.

P. Grancher (13), recomienda el uso de un catalizador específico activo, para mejorar también las conversiones por hidrólisis del COS y  $CS_2$  en los convertidores catalíticos, pues cierto número de catalizadores han sido patentados y puestos en el mercado lográndose buenos resultados, con la restricción de que el gas a procesar esté exento de oxígeno y de agentes sulfatan - tes.

De ahí la necesidad de proteger el catalizador específico de hidrólisis con una capa de un catalizador conocido como AM para eliminación del oxígeno. De esta manera, se pueden lograr excelentes resultados.

En concepto de ejemplo, en la tabla III-4, se indican los porcentajes obtenidos por hidrólisis de un primer convertidor -- con un gas Claus conteniendo 0.3% vol. de COS y 0.3% vol. de  $CS_2$

en presencia de 500 ppm de oxígeno.

T A B L A I I I - 4

% DE CONVERSION DE CS<sub>2</sub> (13)

CATALIZADORES COMERCIALES	TEMPERATURA DE REACCION °C		
	300	330	350
Alumina activada No. 1	76.8	94.8	-
Alumina activada No. 2	64.3	88.4	-
Alumina activada No. 1 vieja	71.0	95.6	-
Catalizador específico No. 1	85.5	99.8	-
Catalizador específico No. 2	45.0	70.0	-
Catalizador específico No. 1 vieja + protección AM	80.3	95.3	99.7
Catalizador específico No. 1 + protección AM	92.2	100	-

Este cuadro ilustra claramente la influencia de la temperatura, así como el efecto del catalizador que es tanto más interesante cuanto que la temperatura es más baja. Hay que señalar que en la referidas condiciones de prueba, la hidrólisis de COS era siempre completa.

De esto, puede inferirse que existe la posibilidad de conseguir una eliminación amplia del COS y CS<sub>2</sub> y por lo tanto de reducir en casi una unidad las pérdidas totales de una planta de azufre.

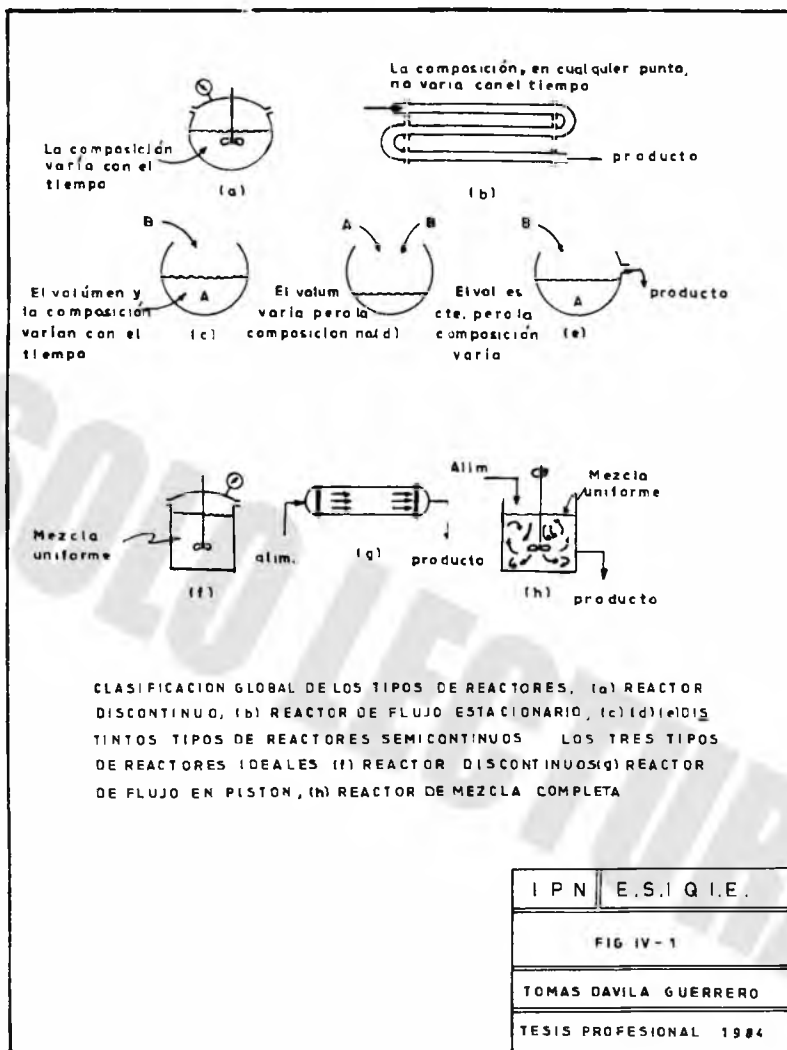
## CAPITULO IV

### DISEÑO DEL CONVERTIDOR CATALITICO CLAUS

#### 4.1. TIPOS DE REACTORES.

Existen diferentes tipos de reactores, dependiendo de las necesidades específicas de reacción que se tenga, del número de flujos y fases que se presenten en el sistema. En una forma general, los reactores pueden ser de tres tipos: Discontinuos, de flujo estacionario y de flujo no estacionario.

En base a estos reactores, se han tomado tres tipos de reactores ideales para reacciones homogéneas con un solo fluido reaccionante, estos son el Discontinuo, de flujo de pistón y el reactor de Mezcla completa (figura IV-1). En el reactor Discontinuo, los reactantes se introducen a este, se mezclan, se deja que reaccionen un tiempo determinado y finalmente se descarga la mezcla resultante. Es ésta una operación no estacionaria en la que la composición va variando con el tiempo, aunque en cada instante es uniforme en cada punto del reactor.



El reactor de Flujo en pistón se caracteriza porque el flujo del fluido a su través es ordenado, sin que ningún elemento del mismo sobrepase o se mezcle con cualquier otro elemento situado antes o después de aquél; en realidad en este reactor puede haber mezcla lateral de fluido, pero nunca ha de existir mezcla o difusión a lo largo de la trayectoria de flujo. La condición necesaria y suficiente para que exista flujo en pistón es que el tiempo de residencia en el reactor sea el mismo para todos los elementos del fluido.

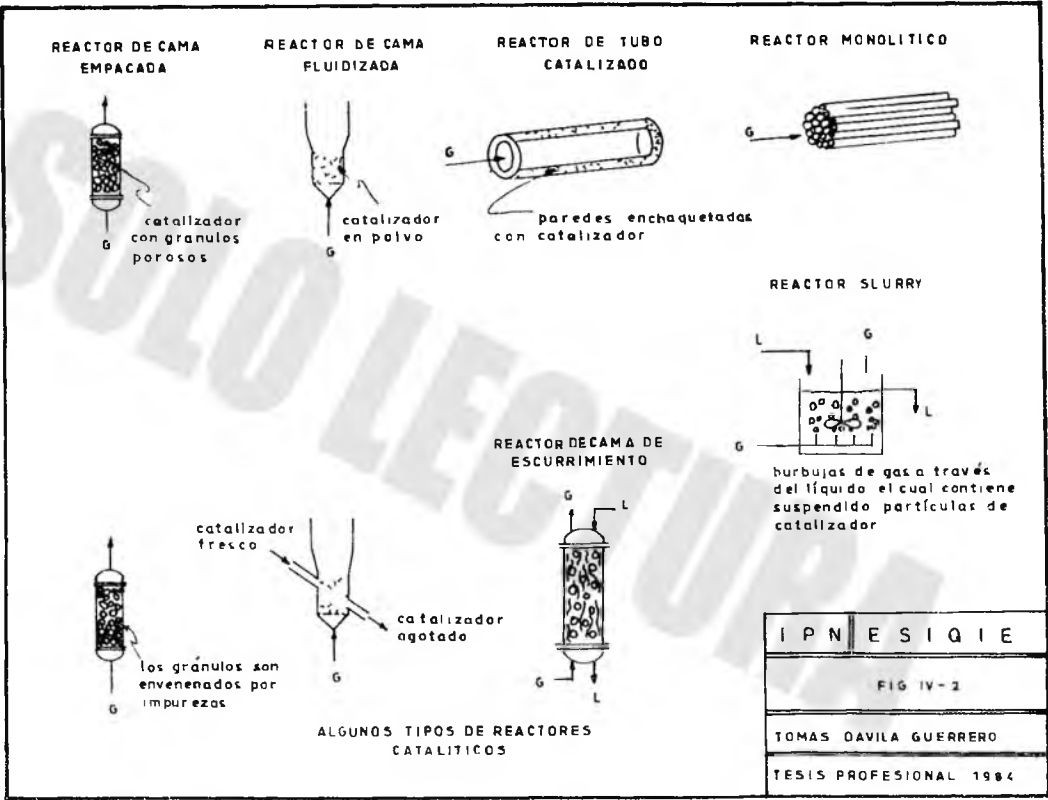
El otro reactor ideal de flujo estacionario denominado reactor de mezcla completa, como su nombre lo indica, es el reactor en el que su contenido esta perfectamente agitado y su composición en cada instante es la misma en todos los puntos del reactor.

Por consiguiente, la corriente de salida de este reactor tiene la misma composición que la del fluido contenido en el mismo.

Todos estos reactores son utilizados para reacciones no catalizadas. Para las reacciones catalizadas por sólidos, se tienen prácticamente el uso de estos mismos reactores ideales con la variante de la colocación del catalizador dentro de estos y del contacto del reactante gaseoso con el catalizador sólido.

De acuerdo con lo anterior , los reactores con lecho catalítico pueden dividirse en dos grandes grupos; los reactores de lecho fijo y los reactores de lecho fluidizado. Comparando las ventajas de estos reactores se tiene:

- La circulación de gases a través de lechos fijos se aproxima al flujo de pistón y es completamente diferente en los lechos



I	P	N	E	S	I	Q	I	E
FIG IV-2								
TOMAS OAVILA GUERRERO								
TESIS PROFESIONAL 1984								

fluidizados de borboteo donde el flujo es complejo, no está bien conocido pero difiere mucho del flujo en pistón. Este comportamiento es inadecuado desde el punto de vista de un contacto directamente efectivo, por necesitarse mucha mayor cantidad de catalizador para conversiones elevadas de gas. Por lo tanto, si la eficacia de contacto en el reactor es de importancia primordial entonces resulta más adecuado el reactor de lecho fijo.

- Puede resultar difícil el control adecuado de la temperatura en lechos fijos grandes, debido a que estos sistemas se caracterizan por una conductividad calorífica baja y por un gran desprendimiento o absorción de calor. Por consiguiente, en reacciones muy exotérmicas es muy probable que se formen zonas calientes que puedan perjudicar al catalizador. Por el contrario, la mezcla rápida de sólidos en los lechos fluidizados permite un control fácil y adecuado operando en condiciones prácticamente isotérmicas. Por lo tanto, si las operaciones han de efectuarse en un intervalo estrecho de temperaturas, bien por la naturaleza explosiva de la reacción o por consideraciones de distribución del producto, será más adecuado el lecho fluidizado.

- Los lechos fijos no pueden emplear tamaños muy pequeños de catalizador, debido a la formación de tapones y a que se originan pérdidas de presión elevadas, mientras que los lechos fluidizados son adecuados para emplear partículas de tamaño pequeño; por lo que para reacciones muy rápidas en la superficie, en la que la difusión en los poros y la película gaseosa pueden ser las etapas controlante de la velocidad, los lechos fluidizados con su vigoroso contacto gas-sólido y el empleo de partículas pequeñas, per



mitirán un empleo mucho más eficaz del catalizador.

- Si hemos de regenerar frecuentemente el catalizador debido a que se desactiva rápidamente, entonces el estado análogo al estado líquido, facilita el bombeo de una unidad a otra. Esta característica de contacto de los lechos fluidizados proporciona grandes ventajas para éste tipo de sólidos con respecto a las operaciones en el lecho fijo.

El diseño de lechos fluidizados con gas, actualmente aún no es digno de confianza debido a que no puede precisarse con seguridad el tipo de flujo que se desarrollará en el lecho. Esta forma de contacto es particularmente susceptible de una mala distribución del gas, sedimentación de sólidos y otros comportamientos anómalos.

#### 4.2. CATALISIS HETEROGENEA.

La reacción química sobre la superficie de un catalizador --- se lleva a cabo mediante la secuencia de los siguientes pasos:

- (a). Transferencia de la masa de reactivos de la fase fluida a la superficie externa del catalizador empacado.
- (b). Difusión dentro de los poros de las partículas del catalizador.
- (c). Adsorción dentro de los poros de las partículas del catalizador.
- (d). Desorción de productos de la superficie del catalizador.
- (e). Difusión hacía afuera de los poros de las partículas del catalizador.
- (f). Transferencia de masa de los productos en la fase fluida.

Los reactantes se difunden desde el seno del fluido hasta la superficie exterior del catalizador; como el interior del gránulo de éste tiene un área mucho mayor que la superficie exterior, la -

mayor parte de la reacción tendrá lugar dentro del propio gránulo, por lo tanto los reactantes se desplazan hacia su interior a través de los poros, en su desplazamiento las moléculas reactantes han de ligarse en algún punto de la superficie del catalizador \_ dónde reaccionan para dar productos, que después se liberan a la fase fluida de los poros difundiendo después hacia el exterior del gránulo. Los productos se mueven después desde la salida de los poros del catalizador hasta el seno de la corriente gaseosa.

Para las reacciones rápidas que van acompañadas de gran desprendimiento o absorción de calor, el intercambio de calor en la zona de reacción no puede ser lo suficientemente rápido para que el catalizador se mantenga en condiciones isotérmicas. Si esto \_ ocurre, el catalizador se enfriará o se calentará, lo que puede afectar a la velocidad de reacción.

Si la reacción es exotérmica se desprende calor y las partículas están a temperatura más alta que el fluido de los alrededores, por consiguiente, la velocidad en estas condiciones no isotérmicas es siempre mayor que la velocidad correspondiente isotérmicas de la corriente del fluido. Análogamente, si la reacción es endotérmica la velocidad es menor que la correspondiente a las condiciones isotérmicas debido a que las partículas están a menor temperatura que el fluido de los alrededores.

En sistemas catalíticos la velocidad de reacción puede ser expresada en varias formas equivalentes. Por ejemplo, para cinéticas de primer orden:

Basada en el volumen de huecos vacíos en el reactor

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A, \quad \frac{\text{moles reaccionan}}{\text{m}^3 \text{ vacio} \cdot \text{seg}}$$

Basada en el peso de los gránulos de catalizador

$$-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = k' C_A, \quad \frac{\text{moles reaccionan}}{\text{Kg catal.} \cdot \text{seg}}$$

Basada en la superficie de catalizador

$$-r''_A = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k'' C_A, \quad \frac{\text{moles reaccionan}}{\text{m}^2 \text{ catal.} \cdot \text{seg}}$$

Basada en el volumen de los gránulos de catalizador

$$-r'''_A = -\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = k''' C_A, \quad \frac{\text{moles reaccionan}}{\text{m}^3 \text{ sólido} \cdot \text{seg}}$$

Basado en el volumen total del reactor.

$$-r''''_A = -\frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = k'''' C_A, \quad \frac{\text{moles reaccionan}}{\text{m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{seg}}$$

Conviertiendo de una base a otra tendremos;

$$rV = r'W = r''S = r'''V_p = r''''V_r$$

$$k = \text{seg}^{-1}$$

$$k' = \frac{\text{m}^3 \text{ gas}}{\text{Kg} \cdot \text{seg}}$$

$$k'' = \frac{\text{m}^3 \text{ gas}}{\text{m}^2 \text{ cat.} \cdot \text{seg}}$$

$$k''' = \frac{\text{m}^3 \text{ gas}}{\text{m}^3 \text{ sól.} \cdot \text{seg}}$$

$$k'''' = \frac{\text{m}^3 \text{ gas}}{\text{m}^3 \text{ reac} \cdot \text{seg}}$$

Es conveniente usar cualquier definición. Podemos en ocasiones convertir de una a otra. algunas veces sin embargo, una defi-

nición particular no es apropiada. Por ejemplo para catálisis en tubos encaquetados no tiene sentido usar  $r'$  y  $r''$ ,  $r$  es la única definición usable.

#### 4.3. DISEÑO DEL REACTOR CATALITICO DE CLAUS.

Aún cuando los convertidores Claus son ampliamente usados para la recuperación de Azufre a partir de ácido Sulhídrico, solamente se han publicado modelos cinéticos (3) (19), que presentan en forma parcial o a determinadas condiciones de operación el comportamiento de los convertidores, pero no se ha podido encontrar un modelo cinético lo suficientemente preciso que tome en cuenta los efectos de las reacciones laterales, el envejecimiento del catalizador y las condiciones de operación. Debido a ésto, para el diseño de los convertidores catalíticos, los fabricantes utilizan modelos y reglas empíricas para sus criterios de diseño, las cuales han sido obtenidas en plantas piloto y por la experiencia en la operación de plantas comerciales.

Los recipientes más usados para los convertidores catalíticos de las plantas Claus son esencialmente cilindros horizontales con la entrada de gas en la parte superior y la salida en la parte inferior.

El catalizador se soporta en una cama de 0.9 a 1.2 m de altura, aún cuando, como se vió en la sección anterior, la conversión de equilibrio se alcanza dentro del primer pie de catalizador, ésto hace se hace en parte para compensar la desactivación del catalizador con el tiempo.

Como se mencionó anteriormente, en la literatura no se en-

contró un modelo cinético con el cual se pudiera dimensionar el convertidor catalítico, por lo que la tendencia actual es predimensionar los convertidores catalíticos utilizando espacios-velocidad bajos,\* por ejemplo, aquellos que estén comprendidos en el rango de 240 a 1900 Hr<sup>-1</sup> lo cual parece ser adecuado en la mayoría de los casos(23).

Por otra parte se ha encontrado(23) que la máxima velocidad lineal aparente del gas se debe encontrar en el rango de 15 a 30 cm/seg (540 a 1 080 m/Hr) para asegurar que se alcance la conversión.

Así pues, basandose en lo anterior, es posible hacer un dimensionamiento de la cama del catalizador para el reactor, en el cual se podrá estimar el volumen de catalizador y la forma de la cama catalítica, es decir, su altura y área transversal.

Supondremos simplemente, que disponemos de un catalizador determinado, con ciertas propiedades catalíticas (Tabla IV-1), con el cual se ha experimentado a diferentes condiciones de espacios velocidad, con las conversiones obtenidas de dichas experiencias.

\* El espacio-velocidad se define como el número de volúmenes de la alimentación en condiciones determinadas que puede tratarse en la unidad de tiempo, medidos en volúmenes de reactor, sus unidades son tiempo<sup>-1</sup>.

#### 4.3.1. Balance de Materia.

Realizando un balance de materia en la cámara de combustión se tiene:

- Cálculo de la masa de Gas Acido. De la ley de gases ideales

$$PV = nRT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R T}$$

Los datos que se tienen de la planta, en la alimentación de Gas Acido, son:

$$P_{\text{man}} = 0.38 \text{ Kg/cm}^2$$

$$T = 49^\circ\text{C}$$

$$V_i = 6.7 \text{ millones de pies}^3/\text{Dia de gas ácido}$$

$$P_T = P_{\text{man}} + P_{\text{atm}}$$

$$P_T = (0.38 \text{ Kg/cm}^2) \left( \frac{1 \text{ Atm}}{1.033 \text{ Kg/cm}^2} \right) + 1 \text{ Atm}$$

$$P_T = 1.367 \text{ Atm}$$

$$T_{\text{Abs}} = 49^\circ\text{C} + 273 = 322^\circ\text{K}$$

$$\frac{n}{V} = \frac{(1.367 \text{ Atm})}{\left(0.082 \frac{\text{Lt Atm}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}\right) (322^\circ\text{K})} \times \frac{1000 \text{ Lt}}{\text{m}^3}$$

$$\frac{n}{V} = 51.8 \frac{\text{gmol}}{\text{m}^3}$$

El volumen de gas ácido que entra a la cámara es;

$$V_1 = 6.7 \times 10^6 \frac{\text{pie}^3}{\text{D}} \left( \frac{\text{m}^3}{35.31 \text{ pie}^3} \right)$$

$$V_1 = 189\,748 \frac{\text{m}^3}{\text{D}}$$

La masa molar de gas ácido es;

$$\bar{M}_1 = \left( 51.8 \frac{\text{gmol}}{\text{D}} \right) \left( 189\,748 \frac{\text{m}^3}{\text{D}} \right) \left( \frac{\text{Kg mol}}{1000 \text{ gmol}} \right)$$

$$\bar{M}_1 = 9\,380 \text{ Kg mol/D}$$

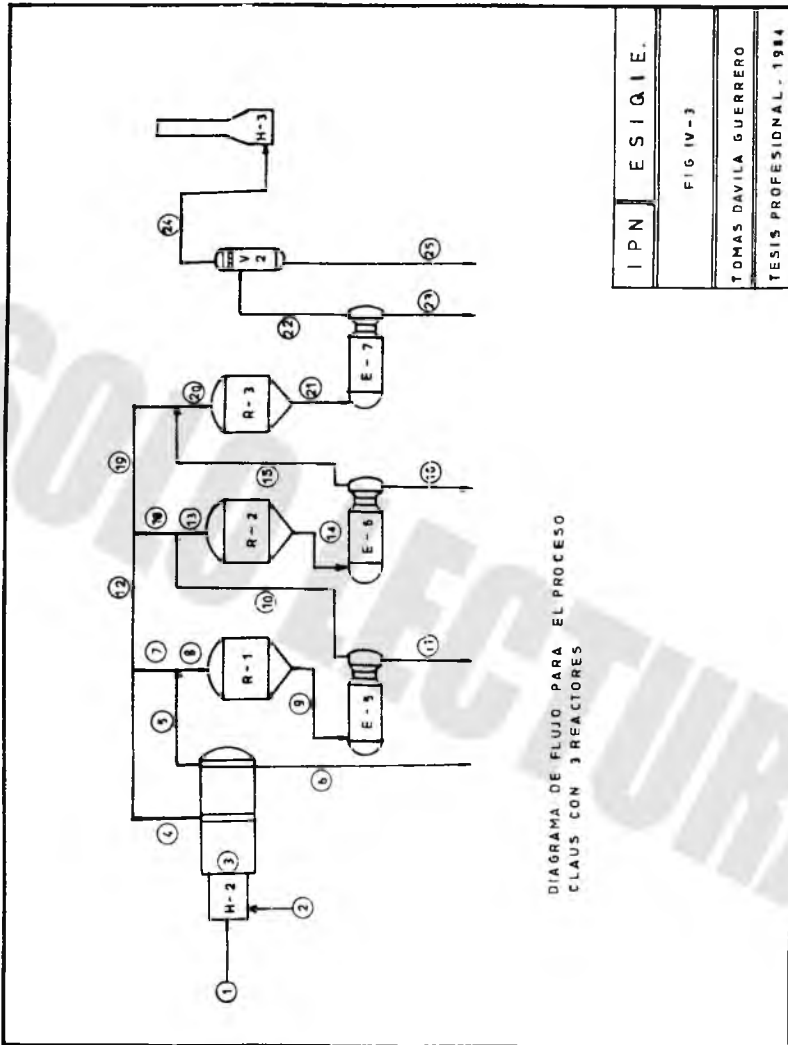


DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL PROCESO  
CLAUS CON 3 REACTORES

IPN ESIGIE.

FIG IV-3

TOMAS DAVILA GUERRERO

TESIS PROFESIONAL - 1984

El peso molecular promedio del gas ácido es;

$$\overline{PM} = \sum y_i \cdot PM_i$$

$$\overline{PM}_1 = (y \cdot PM)_{H_2S} + (y \cdot PM)_{CO_2} + (y \cdot PM)_{Hidroc.}$$

La composición del gas ácido a la entrada a la cámara de combustión es:

$$H_2S = 41.8 \% \text{ mol}$$

$$CO_2 = 56.2 \% \text{ mol}$$

$$Hidroc. = 2.0 \% \text{ mol}^*$$

$$\overline{PM}_1 = 0.418(34) + 0.562(44) + 0.02(16)$$

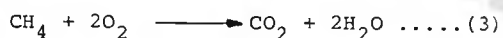
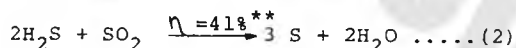
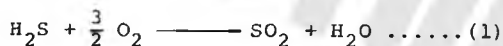
$$\overline{PM}_1 = 39.26 \text{ Kg / Kg mol}$$

$$M_1 = 9 \ 380 \frac{\text{Kg mol}}{D} \left( 39.26 \frac{\text{Kg}}{\text{Kg mol}} \right)$$

$$M_1 = 385 \ 926 \text{ Kg/D}$$

- Cálculo de la cantidad de oxígeno necesario para la combustión.

Las reacciones químicas en la cámara de combustión son:



$$O_{2\text{Tot}} = O_2 \Big|_{H_2S} + O_2 \Big|_{CH_4}$$

NOTA: La eficiencia de la reacción 2, se define como el Azufre recuperado o convertido en la cámara, del  $H_2S$  total alimentado.

\*La mayor parte consistente en Metano, por lo que para fines de cálculo tomaremos en cuenta únicamente a éste compuesto como hidrocarburos.

\*\*En la cámara de combustión se tiene una eficiencia del 41%



En la alimentación se tiene que para cada compuesto del --  
gas ácido ;

$$H_2S = 0.410(9\ 380\ \text{Kgmol/D}) = 4\ 109\ \text{Kgmol/D}$$

$$CO_2 = 0.562(9\ 380\ \text{Kgmol/D}) = 5\ 244.4\ \text{Kgmol/D}$$

$$CH_4 = 0.02(9\ 380\ \text{Kgmol/D}) = 196.6\ \text{Kgmol/D}$$

El Oxígeno requerido para quemar una tercera parte del ácido  
Sulfhídrico es-

$$O_2 \Big|_{H_2S} = 4\ 109 \frac{\text{Kgmol } H_2S}{D} \left( \frac{1}{3} \right) \left( \frac{3}{2} \frac{\text{Kgmol } O_2}{\text{Kgmol } H_2S} \right)$$

$$O_2 \Big|_{H_2S} = 2\ 054.47\ \text{Kgmol/D}$$

$$O_2 \Big|_{CH_4} = 196.6\ \text{Kgmol } CH_4/D \left( \frac{2\ \text{Kgmol } O_2}{\text{Kgmol } CH_4} \right)$$

$$O_2 \Big|_{CH_4} = 393.2\ \text{Kgmol/D}$$

$$O_{2\ \text{Tot}} = 2\ 054 + 393.2$$

$$O_{2\ \text{Tot}} = 2\ 447.67\ \text{Kgmol/D}$$

Entonces la cantidad de Nitrógeno en el aire requerido es;

$$N_2 = 2\ 447.67 \left( \frac{79}{21} \right) = 9\ 208\ \text{Kgmol/D}$$

La masa molar de aire requerido es entonces;

$$\bar{M}_2 = 2\ 447.67 \frac{\text{Kgmol } O_2}{D} + 9\ 208 \frac{\text{Kgmol } N_2}{D}$$

$$\bar{M}_2 = 11\ 655.67\ \text{Kgmol aire/D}$$

$$PM_{\text{Aire}} = 0.21(320 + 0.79(78)) = 28.84\ \text{Kg/Kgmol}$$

$$\text{La 3a. parte del } H_2S = 4\ 109 \left( \frac{1}{3} \right) = 1\ 369.6\ \text{Kgmol } H_2S/D$$

$$\overline{PM}_{\text{Aire}} = 28.84 \text{ kg/kg mol}$$

$$M_2 = 11\,655.67 \frac{\text{Kg mol de Aire}}{D} \left( 28.84 \frac{\text{Kg Aire}}{\text{Kg mol Aire}} \right)$$

$$M_2 = 336149.5 \text{ Kg aire/D}$$

- Después de efectuadas las reacciones en la cámara de combustión se tiene que a la salida;

SO<sub>2</sub> formado

$$SO_2 = 1\,369.6 \frac{\text{Kg mol H}_2\text{S}}{D} \left( \frac{1 \text{ Kg mol SO}_2}{\text{Kg mol H}_2\text{S}} \right)$$

$$SO_2 = 1\,369.6 \text{ Kg mol}$$

Azufre formado

$$S = 1\,369.6 \frac{\text{Kg mol SO}_2}{D} \left( \frac{3 \text{ Kg mol S}}{\text{Kg mol SO}_2} \right) (0.41)$$

$$S = 1\,684.6 \text{ Kg mol/D}$$

H<sub>2</sub>S a la salida

$$H_2S = (4\,109 - 1\,369.6) \frac{\text{Kg mol H}_2\text{S}}{D} (1 - 0.41)$$

$$H_2S = 1\,616.2 \text{ Kg mol H}_2\text{S/D}$$

SO<sub>2</sub> que no reacciona en la ec. (2)

$$SO_2 = 1\,369.6 (1 - 0.41) = 808.06 \text{ Kg SO}_2/\text{D}$$

CO<sub>2</sub> a sa salida

$$CO_{2\text{Sal.}} = CO_{2\text{Formado}} + CO_{2\text{Gas Ac.}}$$

$$CO_{2\text{Formado}} = 196.6 \text{ Kg mol CH}_4/\text{D} \left( \frac{1 \text{ Kg mol CO}_2}{\text{Kg mol CH}_4} \right)$$

$$CO_{2\text{Formado}} = 196.6 \text{ Kg mol CO}_2/\text{D}$$

$$CO_{2\text{Sal.}} = 196.6 + 5\,524.4$$

$$CO_{2\text{Sal.}} = 5\,721.1 \text{ Kg mol CO}_2/\text{D}$$

H<sub>2</sub>O a la salida

$$H_2O_{Sal.} = H_2O_{(1)} + H_2O_{(2)} + H_2O_{(3)}$$

$$H_2O_{(1)} = 1\,369.6 \text{ Kg mol } H_2S/D \left( \frac{1 \text{ Kg mol } H_2O}{1 \text{ Kg mol } H_2S} \right)$$

$$H_2O_{(1)} = 1\,369.6 \text{ Kg mol/D}$$

$$H_2O_{(2)} = 2\,739.3 \text{ Kg mol } H_2S/D \left( \frac{2 \text{ Kg mol } H_2O}{2 \text{ Kg mol } H_2S} \right)$$

$$H_2O_{(2)} = 1\,123.1 \text{ Kg mol /D}$$

$$H_2O_{(3)} = 196.6 \text{ Kg mol } CH_4/D \left( \frac{2 \text{ Kg mol } H_2O}{1 \text{ Kg mol } CH_4} \right)$$

$$H_2O_{(3)} = 293.2 \text{ Kg mol } H_2O/D$$

$$H_2O_{Sal.} = 1\,369.6 + 1\,123.1 + 393.2$$

$$H_2O_{Sal.} = 2\,886 \text{ Kg mol/D}$$

Sumando todos los compuestos a la salida de la cámara de combustión se tiene que;

$$\bar{M}_3 = 21\,924 \text{ Kg mol/D}$$

La fracción molar de la corriente es entonces;

$$H_2S = \frac{1\,616.2}{21\,924} \times 100 = 7.37 \text{ \%mol}$$

$$CO_2 = \frac{5\,721.1}{21\,924} \times 100 = 26.09 \text{ \%}$$

$$SO_2 = \frac{808.1}{21\,924} \times 100 = 3.68 \text{ \%}$$

$$N_2 = \frac{9\,208}{21\,924} \times 100 = 42.0 \text{ \%}$$

$$S^\circ = \frac{1\,684.6}{21\,924} \times 100 = 7.68 \text{ \%}$$

$$H_2O = \frac{2886}{21\,924} \times 100 = 13.16 \text{ \%}$$

$$M_3 = 21\,924 \text{ Kg mol/D } (32.93 \frac{\text{Kg}}{\text{Kg mol}})$$

$$M_3 = 722\,075.2 \text{ Kg/D}$$

La composición de los gases calientes (4) y la de los gases fríos(5) es la misma, para calcularla se tiene;

$$\bar{M}_3 = \bar{M}_4 + \bar{M}_5 + \bar{M}_6$$

$$\bar{M}_4 + \bar{M}_5 = 21\,924 - 1\,684.6$$

$$\bar{M}_4 + \bar{M}_5 = 20\,239.2 \dots\dots(1)$$

$$H_2S = \frac{1\,616.2}{20\,239.2} \times 100 = 8.0 \% \text{ mol}$$

$$CO_2 = \frac{5\,721.1}{20\,239.2} \times 100 = 28.26 \text{ "}$$

$$SO_2 = \frac{808.1}{20\,239.2} \times 100 = 4.0 \text{ "}$$

$$N_2 = \frac{9\,208}{20\,239.2} \times 100 = 45.49 \text{ "}$$

$$H_2O = \frac{2\,886}{20\,239.2} \times 100 = 14.25 \text{ "}$$

$$\bar{PM} = 34(0.08) + 44(28.26) + 64(0.04) + 28(0.4549) + 18(0.142)$$

$$\bar{PM}_4 = 33.01 \text{ Kg/Kgmol} = \bar{PM}_5$$

$$\bar{M}_8 = \bar{M}_5 + \bar{M}_7 \dots\dots(2)$$

Se tiene además una relación de diseño de gases frío en gases calientes de 4;

$$\frac{\bar{M}_5}{\bar{M}_4} = 4 \dots\dots\dots(3)$$

$$\bar{M}_4 = \bar{M}_7 + \bar{M}_7 \dots\dots(4)$$

De la ec. (3) se tiene que;

$$\bar{M}_5 = 4\bar{M}_4 \dots\dots\dots(5)$$

Substituyendo (5) en (1).

$$\bar{M}_4 + 4M_4 = 20\,239.2$$

$$\bar{M}_4 = \frac{20\,239.2}{5}$$

$$\bar{M}_4 = 4\,047.8 \text{ Kg mol/D}$$

$$\text{y } \bar{M}_5 = 16\,191.3 \text{ Kg mol/D}$$

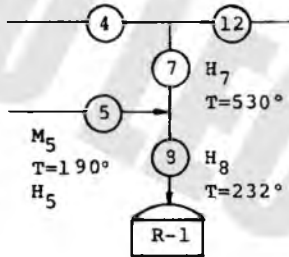
$$M_1 = \bar{P}M_1 \cdot \bar{M}_1$$

$$M_4 = 133\,619 \text{ Kg/D}$$

$$\text{y } M_5 = 534\,476 \text{ Kg/D}$$

#### 4.3.2. BALANCE DE ENERGIA.

Haciendo un balance de energía a la entrada de R-1 se tiene entonces;



$$H_8 = H_5 + H_7 \dots\dots(6)$$

$$\bar{M}_8 \bar{C}_{p8} \Delta T_8 = \bar{M}_5 \bar{C}_{p5} \Delta T_5 + \bar{M}_7 \bar{C}_{p7} \Delta T_7 \dots(7)$$

$$\bar{M}_8 = \bar{M}_5 + \bar{M}_7 \dots\dots(8)$$

Substituyendo la ec.(8) en (7);

$$(\bar{M}_5 + \bar{M}_7) \bar{C}_{p8} \Delta T_8 = \bar{M}_5 \bar{C}_{p5} \Delta T_5 + \bar{M}_7 \bar{C}_{p7} \Delta T_7 \dots\dots(9)$$

Teniendo la composición de las corrientes gaseosas y sus temperaturas, podremos calcular la capacidad calorífica de cada co--

Corriente (  $\bar{C}_p = y_i \cdot C_{p_i}$  ):

Corriente (5)

	% mol	C <sub>p</sub> 190°	y · C <sub>p</sub>
H <sub>2</sub> S	8.0	8.766	0.7012
CO <sub>2</sub>	28.26	10.351	2.915
SO <sub>2</sub>	4.0	10.809	0.432
N <sub>2</sub>	45.49	7.085	3.223
H <sub>2</sub> O	14.25	8.375	1.193

$$\bar{C}_p = 8.456 \text{ Kcal/Kgmol } ^\circ\text{C}$$

Corriente (7)

	% mol	C <sub>p</sub> 530°	y · C <sub>p</sub>
H <sub>2</sub> S	8.0	10.185	0.814
CO <sub>2</sub>	28.26	12.283	3.471
SO <sub>2</sub>	4.0	12.459	0.498
N <sub>2</sub>	45.49	7.531	3.425
H <sub>2</sub> O	14.25	9.297	1.324

$$\bar{C}_p = 9.535 \text{ Kcal/Kgmol } ^\circ\text{C}$$

Corriente (8)

	% mol	C <sub>p</sub> 232°	y · C <sub>p</sub>
H <sub>2</sub> S	8.0	8.95	0.716
CO <sub>2</sub>	28.26	10.601	2.996
SO <sub>2</sub>	4.0	11.081	0.443
N <sub>2</sub>	45.49	7.142	3.248
H <sub>2</sub> O	14.25	8.485	1.209

$$\bar{C}_p = 8.613 \text{ Kcal/Kgmol } ^\circ\text{C}$$

Substituyendo valores en la ec. (9) y tomando como temperatura de referencia 0°C se tiene;

$$16 \ 191.3(8.456)(190-0) + \bar{M}_7(9.535)(530-0) = (16 \ 191.3 + \bar{M}_7)(8.613)(232-0)$$

$$26 \ 013 \ 687 + 5 \ 053.5\bar{M}_7 = 1 \ 998.2\bar{M}_7 + 32 \ 353 \ 835$$

$$\bar{M}_7 = 2\,075.4 \text{ Kg mol/D}$$

$$\text{y } \bar{M}_8 = 18\,266.8 \text{ Kg mol/D}$$

Como la composición es la misma para  $\bar{M}_8$ ,  $\bar{M}_5$  y  $\bar{M}_7$ , entonces se tiene que el peso molecular promedio en estas corrientes también es el mismo.

$$\overline{PM}_8 = 33.01 \text{ Kg/kg mol}$$

$$M_8 = 602\,988 \text{ Kg/D}$$

Entonces, a la entrada al R-1 tenemos;

$$H_2S = 18\,266.8(0.08) = 1\,461.34 \text{ Kg mol/D}$$

$$CO_2 = 18\,266.8(0.2826) = 5\,162.2 \text{ Kg mol/D}$$

$$SO_2 = 18\,266.8(0.04) = 730.67 \text{ Kg mol/D}$$

$$N_2 = 18\,266.8(0.4549) = 8\,309.5 \text{ Kg mol/D}$$

$$H_2O = 18\,266.8(0.1425) = 2\,603 \text{ Kg mol/D}$$

Como ya se sabe, la reacción que ocurre en los reactores es:



Después de la reacción, tendremos a la salida del R-1 tomando 25% de eficiencia con respecto al  $H_2S$  que entra al reactor.

$$S_{\text{Form.}} = 1\,461.3 \text{ Kg mol/D} \left( \frac{3 \text{ Kg mol S}}{2 \text{ Kg mol } H_2S} \right) (0.25)$$

$$S_{\text{Form.}} = 548 \text{ Kg mol/D}$$

$$H_2O_{\text{Form.}} = 1\,461.3 \text{ Kg mol/D} \left( \frac{2 \text{ Kg mol } H_2O}{2 \text{ Kg mol } H_2S} \right) (0.25)$$

$$H_2O_{\text{Form.}} = 365.3 \text{ Kg mol/D}$$

$$H_2O_{\text{Sal.}} = H_2O_{\text{Ent.}} + H_2O_{\text{Form.}}$$

$$H_2O_{\text{Sal.}} = 2\,603 + 365.3 = 2\,968.35 \text{ Kg mol/D}$$

$$H_2S_{\text{Sal.}} = 1\,461.34 (1 - 0.25) = 1\,096 \text{ Kg mol/d}$$

$$\dot{E}O_{2Sal.} = 730.67(1-0.25) = 548 \text{ Kgmol/D}$$

$$\dot{N}_{2Sal.} = \dot{N}_{2Ent.} = 8\,309.58 \text{ Kgmol/D}$$

$$\dot{CO}_{2Sal.} = \dot{CO}_{2Ent.} = 5\,162.2 \text{ Kgmol/D}$$

La masa total a la salida del R-1 es entonces:

$$\bar{M}_9 = 18\,632.12 \text{ Kgmol/D}$$

La composición de esta corriente es;

$$H_2S = 5.88 \text{ \%mol}$$

$$CO_2 = 27.7 \text{ "}$$

$$\dot{E}O_2 = 2.94 \text{ "}$$

$$N_2 = 44.6 \text{ "}$$

$$H_2O = 15.94 \text{ "}$$

$$S^\circ = 2.94 \text{ "}$$

$$\bar{M}_9 = 32.36 \text{ Kg/kgmol}$$

$$M_9 = 602\,935.73 \text{ Kg/D}$$

$$\bar{M}_9 = \bar{M}_{10} + \bar{M}_{11}$$

$$\bar{M}_{11} = 548 \text{ Kgmol } S^\circ/D$$

$$\bar{M}_{10} = 18\,632.13 - 548$$

$$\bar{M}_{10} = 18\,084.13 \text{ Kgmol/D}$$

La composición de la corriente (10) es;

$$H_2S = \frac{1\,096}{18\,084.1} \times 100 = 6.06 \text{ \%mol}$$

$$CO_2 = \frac{5\,162.2}{18\,084.1} \times 100 = 28.54 \text{ "}$$

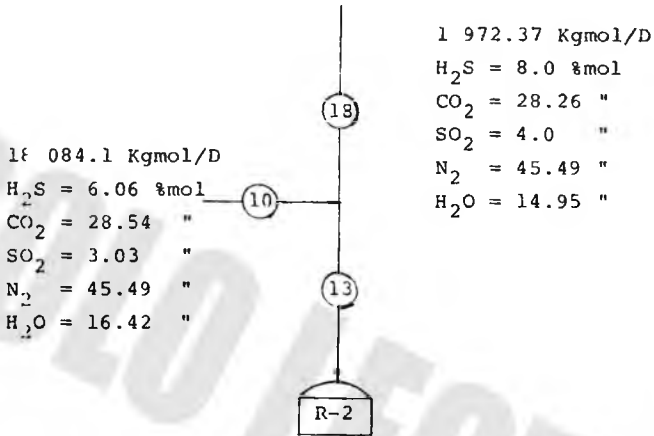
$$SO_2 = \frac{548}{18\,084.1} \times 100 = 3.03 \text{ "}$$

$$N_2 = \frac{8\,309.5}{18\,084.1} \times 100 = 45.49 \text{ "}$$



$$H_2O = \frac{2 \cdot 968.3}{18 \cdot 084.1} \times 100 = 16.42 \text{ \%mol}$$

Haciendo un balance de materia para cada componente, se tiene entonces que;



$$\bar{M}_{12} = \bar{M}_{18} + \bar{M}_{19} \dots\dots(10)$$

$$\bar{M}_{10} + \bar{M}_{18} = \bar{M}_{13} \dots\dots(11)$$

Del balance de Energía se tiene;

$$H_{10} + H_{18} = H_{13} \dots\dots(12)$$

$$\bar{M}_{10} \bar{C}_P_{10} \Delta T_{10} + \bar{M}_{18} \bar{C}_P_{18} \Delta T_{18} = \bar{M}_{13} \bar{C}_P_{13} \Delta T_{13} \dots\dots(13)$$

Substituyendo la ec. (11) en la ec.(13)

$$\bar{M}_{10} \bar{C}_P_{10} \Delta T_{10} + \bar{M}_{18} \bar{C}_P_{18} \Delta T_{18} = (\bar{M}_{10} + \bar{M}_{18}) \bar{C}_P_{13} \Delta T_{13} \dots\dots(14)$$

Para la corriente (10) se tiene;

	% mol	$C_{p_{190^{\circ}}}$	$y \cdot C_p$
H <sub>2</sub> S	6.06	8.766	0.531
CO <sub>2</sub>	28.54	10.315	2.944
SO <sub>2</sub>	3.03	10.809	0.327
N <sub>2</sub>	45.95	7.075	3.255
H <sub>2</sub> O	16.42	8.375	1.373

$$\bar{C}_p = 8.431 \text{ Kcal/Kg}^{\circ}\text{C}$$

Para la corriente (18)

	% mol	$C_{p_{530^{\circ}}}$	$y \cdot C_p$
H <sub>2</sub> S	8.0	10.185	0.814
CO <sub>2</sub>	28.26	12.281	3.470
SO <sub>2</sub>	4.0	12.459	0.498
N <sub>2</sub>	45.49	7.531	3.425
H <sub>2</sub> O	14.25	9.297	1.324

$$\bar{C}_p = 9.534 \text{ Kcal/Kg}^{\circ}\text{C}$$

La composición de la corriente (13) no es conocida, lo cual nos impide poder calcular el  $\bar{C}_{p_{13}}$  directamente, por lo que se tendrá que suponer un valor de esta variable y sustituirla en la -- ec.(14).

Suponiendo un  $\overline{Cp}_{13} = 8.54^*$ , y substituyendo valores en la ec.

(14), se tiene que;

$$18\ 084.1(8.431)(190-0) + \overline{M}_{18}(9.534)(530-0) = (18\ 084.1 + \overline{M}_{18})(8.54)(221-0)$$

$$\overline{M}_{18} = \frac{5\ 162\ 114.9}{3\ 165.6}$$

$$\overline{M}_{18} = 1\ 629.6\ \text{Kgmol/D}$$

$$H_2S = 18\ 084.1(0.0606) + 1\ 629.2(0.08) = 1\ 225.26$$

$$CO_2 = 18\ 084.1(0.2852) + 1\ 629.2(0.2826) = 5\ 621.74$$

$$SO_2 = 18\ 084.1(0.0303) + 1\ 629.2(0.04) = 613.13$$

$$N_2 = 18\ 084.1(0.4595) + 1\ 629.2(0.4549) = 9\ 050.97$$

$$H_2O = 18\ 084.1(0.1642) + 1\ 629.2(0.1425) = 3\ 201.63$$

$$\overline{M}_{13} = 19\ 713.73\ \text{Kgmol/D}$$

Entonces la composición en (13) será;

$$H_2S = 6.22\ \% \text{mol}$$

$$CO_2 = 28.51\ \%$$

$$SO_2 = 3.11\ \%$$

$$N_2 = 45.91\ \%$$

$$H_2O = 16.25\ \%$$

En la corriente (13)

	% mol	$Cp_{221^\circ}$	$y \cdot Cp$
$H_2S$	6.22	8.907	0.554
$CO_2$	28.51	10.527	3.001
$SO_2$	3.11	11.012	0.342
$N_2$	45.91	7.127	3.272
$H_2O$	16.25	8.457	1.374

$$\overline{Cp}_{13} = 8.543\ \text{Kcal/Kg}^\circ\text{C}$$

\* El  $\overline{Cp}$  a  $221^\circ\text{C}$  se encuentra entre el rango de valores desde el  $\overline{Cp}$  a  $190^\circ\text{C}$  ( $8.431\ \text{Kcal/Kg}^\circ\text{C}$ ) hasta el  $\overline{Cp}$  a  $530^\circ\text{C}$  ( $9.534\ \text{Kcal/Kg}^\circ\text{C}$ )

$$\overline{C}_{P13sup.} = \overline{C}_{P13cál.}$$

Entonces se tiene;  $\overline{M}_{18} = 1\ 629.6\ \text{Kg mol/D}$

$$\overline{M}_{13} = 19\ 713.7\ \text{Kg mol/D}$$

A la salida del R-2 tendremos;

$$S_{Form.}^{\circ} = 1\ 225.26\ \text{Kg mol/D} \left( \frac{3\ \text{Kg mol S}}{2\ \text{Kg mol H}_2\text{S}} \right) (0.25)$$

$$S_{Form.}^{\circ} = 459.47\ \text{Kg mol/D}$$

$$F_{2O_{Form.}} = 1\ 125.2 \frac{\text{Kg mol H}_2\text{S}}{D} \left( \frac{2\ \text{Kg mol H}_2\text{O}}{2\ \text{Kg mol H}_2\text{O}} \right) (0.25)$$

$$F_{2O_{Form.}} = 306.3\ \text{Kg mol/D}$$

$$H_2O_{Sal.} = H_2O_{Ent.} + H_2O_{Form.}$$

$$H_2O_{Sal.} = 3\ 201.6 + 306.3$$

$$H_2O_{Sal.} = 3\ 507.9\ \text{Kg mol/D}$$

$$H_2S_{Sal.} = 1\ 225.2(1-0.25) = 918.9\ \text{Kg mol/D}$$

$$SO_{2Sal.} = 613.1(1-0.25) = 459.84\ \text{Kg mol/D}$$

$$N_{2Sal.} = N_{2Ent.} = 9\ 050.9\ \text{Kg mol/D}$$

$$CO_{2Sal.} = CO_{2Ent.} = 5\ 621.7\ \text{Kg mol/D}$$

La masa total a la salida del R-2 es;

$$\overline{M}_{14} = 20\ 018.9\ \text{Kg mol/D}$$

La composición;

$$H_2S = 4.6\ \% \text{ mol}$$

$$CO_2 = 28.08\ \text{"}$$

$$SO_2 = 2.3\ \text{"}$$

$$N_2 = 45.2\ \text{"}$$

$$H_2O = 17.52\ \text{"}$$

$$S^{\circ} = 2.3\ \text{"}$$

$$\bar{M}_{14} = \bar{M}_{15} + \bar{M}_{16} \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$\bar{M}_{16} = 459.4 \text{ Kg mol S}^\circ/\text{D}$$

Despajando  $\bar{M}_{15}$  de la ec (15) y substituyendo  $\bar{M}_{16}$  se tiene;

$$\bar{M}_{15} = 19\ 559.4 \text{ Kg mol/D}$$

Con la siguiente composición;

$$\text{H}_2\text{S} = 4.7 \text{ \% mol}$$

$$\text{CO}_2 = 28.74 \text{ "}$$

$$\text{SO}_2 = 2.35 \text{ "}$$

$$\text{N}_2 = 46.27 \text{ "}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 17.94 \text{ "}$$

$$\bar{M}_{19} = \bar{M}_{15} - \bar{M}_{18} \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$\bar{M}_{19} = 1\ 972 - 1\ 629.6 = 342.3 \text{ Kg mol/D}$$

A la entrada del R-2 se tiene;

$$\bar{M}_{20} = \bar{M}_{15} + \bar{M}_{19}$$

$$\bar{M}_{20} = 19\ 559.4 + 342.3$$

$$\bar{M}_{20} = 19\ 901.78 \text{ Kg mol/D}$$

Entonces se tendrá como alimentación al R-3;

$$\text{H}_2\text{S} = 19\ 559.4(0.047) + 342.38(0.08) = 946.6 \text{ Kg mol/D}$$

$$\text{CO}_2 = 19\ 559.4(0.2874) + 342.38(0.2826) = 5\ 718.1 \text{ "}$$

$$\text{SO}_2 = 19\ 559.4(0.0235) + 342.38(0.04) = 473.3 \text{ "}$$

$$\text{N}_2 = 19\ 559.4(0.4627) + 342.38(0.4549) = 9\ 205.8 \text{ "}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 19\ 559.4(0.1794) + 342.38(0.1425) = 3\ 557.7 \text{ "}$$

$$\bar{M}_{20} = 19\ 901.6 \text{ Kg mol/D}$$

La composición de la corriente 20 será;

$$H_2S = 4.76 \text{ \% mol}$$

$$CO_2 = 28.73 \text{ "}$$

$$SO_2 = 2.38 \text{ "}$$

$$N_2 = 46.25 \text{ "}$$

$$H_2O = 17.88 \text{ "}$$

$$\overline{PM}_{20} = 31.95 \text{ Kg/Kg mol}$$

$$M_{20} = 635 \text{ 858.6 Kg/D}$$

Los resultados obtenidos del balance de materia, para las principales corrientes del proceso se presentan en la tabla IV-1.

#### 4.3.3. CALCULO DEL VOLUMEN DEL REACTOR.

Después de numerosos experimentos realizados adiabáticamente se ha determinado una ley de velocidad sobre Aluminas en diversas condiciones de coeficientes de conversión entre cero y el equilibrio, encontrándose que la reacción de Claus es de 1er. orden (3) (19), teniendo entonces la siguiente ecuación cinética:

$$-r_A = - \frac{d H_2S}{dt} = k H_2S$$

La ecuación de diseño para un reactor está dada por el tiempo espacial  $\tau$ :

$$\tau = \frac{C_{A_0} V_R}{F_{A_0}} = \frac{V_R}{v_0} = \frac{1}{S}$$

En la tabla IV-2, se puede ver algunos catalizadores para la reacción de Claus, pudiéndose observar que el catalizador más activo es la Alumina Activada Kaiser A-201 que a espaciosa velocidad ba

TABLA IV-1. BALANCE DE MASA DE LAS PRINCIPALES CORRIENTES DEL PROCESO.

CORRIENTE	1		2		3		4		5	
COMPUESTO	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
H <sub>2</sub> S	4190.0	41.8			1616.2	7.37	323.8	8.0	1295.3	8.0
CO <sub>2</sub>	5524.4	56.2			5721.1	26.09	1143.9	28.26	4575.6	28.26
CH <sub>4</sub>	196.6	2.0								
SO <sub>2</sub>					808.1	3.68	161.9	4.0	647.6	4.0
O <sub>2</sub>			2447.6	21.0						
N <sub>2</sub>			9208.0	79.0	9208.0	42.0	1841.4	45.49	7365.5	45.49
H <sub>2</sub> O					2886.0	13.16	576.8	14.25	2307.3	14.25
S					1684.6	7.68				
TOTAL	9830.0	100.0	11655.6	100.0	21924.0	100.0	4047.8	100.0	16191.3	100.0
TOTAL Kg/D	385926.0		336149.5		133619.0		534476.0		602988.0	
TEMP. °C	49		60		965		530		190	
PRESION ABS. Kg/cm <sup>2</sup>	1.413		1.413		1.413		1.37		1.35	

A - Kgmol/D

B - % mol

TABLA IV-1. (CONTINUACION)

CORRIENTE	8		9		13		14		20	
COMPUESTO	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
H <sub>2</sub> S	1461.3	8.0	1096.0	5.88	1225.2	6.22	918.9	4.6	946.6	4.76
CO <sub>2</sub>	5162.2	28.26	5162.0	27.7	5621.7	28.51	5621.7	28.08	5718.1	28.73
CH <sub>4</sub>										
SO <sub>2</sub>	730.6	4.0	548.0	2.94	613.1	3.11	459.8	2.3	473.3	2.38
O <sub>2</sub>										
N <sub>2</sub>	8309.5	45.49	8309.5	44.6	9050.9	45.91	9050.9	45.2	9205.9	46.25
H <sub>2</sub> O	2603.0	14.25	2968.3	15.94	3201.6	16.25	3507.9	17.52	3557.7	17.98
S			548.0	2.24			459.4	2.3		
TOTAL	18266.8	100.0	18632.1	100.0	19713.7	100.0	20018.9	100.0	19901.7	100.0
TOTAL Kg/D	602988.0		602988.0		650620		650620		635858.6	
TEMP. °C	232		313		221		252		212	
PRES. ABS. Kg/cm <sup>2</sup>	1.35		1.30		1.26		1.19		1.16	



TABLA IV-3. (CONTINUACION)

CORRIENTE	21		24		26	
COMPUESTO	A	B	A	B	A	B
H <sub>2</sub> S	35.9	0.17	35.9	0.18		
CO <sub>2</sub>	5718.1	27.47	5718.1	29.4	5718.1	29.35
CH <sub>4</sub>						
SO <sub>2</sub>	17.9	0.08	17.9	0.09	53.9	0.27
O <sub>2</sub>						
N <sub>2</sub>	9205.9	46.25	9205.9	47.4	9205.9	47.26
H <sub>2</sub> O	4468.4	21.48	4468.4	23.0	4504.3	23.12
S	1366.0	5.57				
TOTAL	20812.2	100.0	19446.2	100.0	1948.2	100.0
TOTAL Kg/D	635858.6		592146.6		592146.6	
TEMP. °C	310					
PRESION ABS Kg/cm <sup>2</sup>	1.10		1.04		1.03	

jos ( $300 \text{ Hr}^{-1}$ ) nos proporciona la mayor conversión posible (96.2%) presentando la mayor área superficial y es el catalizador más ligero de los tres presentados, los cuales presentan un 100% de conversión del COS. El catalizador que se utilizará entonces, es el de Alumina activada por ser el que más ventajas presenta. Por lo tanto se tiene que:

$$S = 300 \text{ Hr}^{-1}$$

$$X = 96.2 \%$$

El tiempo espacial será:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{S} = \frac{1}{300} = 0.0033 \text{ Hr}$$

$$\bar{\tau} = 11.9 \text{ seg.}$$

TABLA IV-2

PROPIEDADES TÍPICAS Y EFICIENCIAS

DE CONVERSION DE CATALIZADORES CLAUS (5)

MUESTRA Esferas 1/4"	ESPACIO VELOCIDAD $\text{Hr}^{-1}$	% CONV. $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$	AREA SUPERFICIAL $\text{m}^2/\text{g}$	% CONV. DE COS	DENSIDAD $\text{Lb}/\text{pie}^3$
Alumina Ac- tivada	300	96.2	345	100	47
KAISER A-201	1 000	92.9			
Bauxita comercial	400	93.1	184	100	55
activada	1 600	82.3			
Catalizador Co-Mo	400	86.4	275	100	55
comercial	1 600	71.5			

Para la ecuación de diseño de tiene entonces que:

$$F_{A_0} = 946.68 \text{ Kgmol } \text{H}_2\text{S}/\text{D} \text{ (1D/86 400 seg)}$$

$$F_{A_0} = 10.957 \text{ gmol H}_2\text{S/seg}$$

La concentración inicial del H<sub>2</sub>S

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{R T}$$

Se puede observar de la tabla IV-1 que en la corriente 20 se tiene una presión total de 1.17 Kg/cm<sup>2</sup>.

$$P_T = 1.17 \text{ Kg/cm}^2 (1 \text{ Atm}/1.033 \text{ Kg/cm}^2) = 1.132 \text{ Atm}$$

$$P_{A_0} = P_T Y_{A_0} = (1.132 \text{ Atm}) (0.0476) = 0.054$$

$$C_{A_0} = \frac{0.054 \text{ Atm}}{(0.082 \frac{\text{Lt Atm}}{\text{g mol}^\circ\text{K}}) (212+273)}$$

$$C_{A_0} = 0.00136 \text{ gmol/Lt}$$

Despejando  $v_p$  de la ecuación de diseño;

$$v_p = \frac{\tau F_{A_0}}{C_{A_0}}$$

$$v_p = \frac{(11.9 \text{ seg}) (10.957 \frac{\text{gmol}}{\text{seg}})}{0.00136 \frac{\text{gmol}}{\text{Lt}}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ Lt}}$$

$$v_p = 95.8 \text{ m}^3 \text{ de catalizador}$$

Para el cálculo de la altura de la cama catalítica se tiene.

$$h = \frac{v_p}{A}$$

Para obtener el Area transversal de la cama:

$$A = \frac{M_{20}}{v \rho}$$

$$\text{Donde: } M_{20} = 635 \text{ 858.6 } \frac{\text{Kg}}{\text{D}} \times \frac{1 \text{ D}}{24 \text{ Hr}}$$

$$M_{20} = 26 \text{ 494 } \frac{\text{Kg}}{\text{D}}$$

La densidad promedio de la corriente 20 (de entrada) es.

$$\rho = \frac{P}{R \cdot T} \times \overline{PM}_{20}$$

$$\rho = \frac{1.132 \text{ Atm}}{(0.082 \frac{\text{Lt Atm}}{\text{gmol } ^\circ\text{K}}) (212+273) ^\circ\text{K}} \times 31.95 \frac{\text{Kg}}{\text{Kgmol}}$$

$$\rho = 0.9094 \text{ gr/Lt} = (\text{Kg/m}^3)$$

Tomando una velocidad promedio entre el rango recomendado en la literatura (540 a 1080 m/Hr) (23) se tiene entonces:

$$v = 810 \text{ m/hr}$$

$$A = \frac{26\,494 \text{ Kg/D}}{(810 \text{ m/Hr}) (0.9094 \text{ Kg/m}^3)}$$

$$A = 35.9 \text{ m}^2$$

Por lo tanto:

$$h = \frac{95.8 \text{ m}^3}{35.9 \text{ m}^2}$$

$$h = 2.6 \text{ m de altura de la cama catalítica}$$

La descarga de gases a la atmósfera es;

- Salida del R-3

$$H_2S = 946.68 \text{ Kgmol/D} (1-0.962) = 35.97 \text{ Kgmol/D}$$

$$S_{\text{form.}} = 946.68 \text{ Kgmol/D} \times \frac{3}{2} \times 0.962 = 1\,366 \text{ Kgmol/D}$$

$$SO_2 = 473.34 \text{ Kgmol/D} (1-0.962) = 17.98 \text{ Kgmol/D}$$

$$H_2O = H_{2O}^{\text{Ent}} - H_{2O}^{\text{Form}}$$

$$H_2O = 3\,557.74 + 946.68(0.962) = 4\,468.4 \text{ Kgmol/D}$$

$$CO_2 = 5\,718.1 \text{ Kgmol/D}$$

$$N_2 = 9\,205.8 \text{ Kgmol/D}$$

-Salida del incinerador (H-3).



$$\text{SO}_2_{\text{Salida}} = \text{SO}_2_{\text{Ent}} + \text{SO}_2_{\text{Form}}$$

$$\text{SO}_2_{\text{Salida}} = 17.98 + 35.97$$

$$\text{SO}_2_{\text{Salida}} = 53.95 \text{ Kgmol/D} \quad (3.45 \text{ Ton/D})$$

$$\text{CO}_2 = 5 \ 718.12 \text{ Kgmol/D} \quad (251.60 \text{ Ton/D})$$

$$\text{N}_2 = 9 \ 205.8 \text{ Kgmol/D} \quad (257.70 \text{ Ton/D})$$

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{Sal}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{ent}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{form}}$$

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{Sal}} = 4 \ 468.4 + 35.97$$

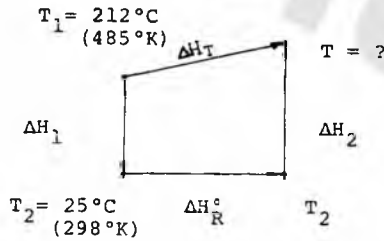
$$\text{H}_2\text{O}_{\text{Sal}} = 4 \ 504.37 \text{ Kgmol/D} \quad (80.07 \text{ Ton/D})$$

La masa total emitida a la atmósfera es:

$$\bar{M}_{26} = 19 \ 482 \text{ Kgmol/D} \quad (593.82 \text{ Ton/D})$$

#### 4.3.4 CALCULO DE LA TEMPERATURA DE SALIDA DEL REACTOR.

Realizando un balance de energía en el reactor se tiene;



$$\Delta H_1 + \Delta H_R^\circ + \Delta H_2 = \Delta H_T = 0 \quad (\text{condición para que el proceso sea adiabático, } Q = 0.)$$

De la reacción  $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \xrightarrow{\eta=0.962} 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = -34.79 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_R^\circ = 0.962(-34.79 \text{ Kcal}) = -33.46 \text{ Kcal/2gmol H}_2\text{S}$$

Por cada mol de  $\text{H}_2\text{S}$ , la  $\Delta H_R^\circ$  es:

$$\Delta H_R^\circ = 16.73 \text{ Kcal/gmol H}_2\text{S}$$

$$\Delta H_{R_{\text{tot}}}^\circ = -16.73 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol H}_2\text{S}} (946600 \frac{\text{gmol}}{\text{D}})$$

$$\Delta H_R^\circ = -15\,836\,618 \text{ Kcal/D}$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \sum nC_p dT$$

$$(nC_p)_{\text{H}_2\text{S}} = 946\,600(6.385 + 5.704 \times 10^{-3}T - 12.1 \times 10^{-7}T^2)$$

$$(nC_p)_{\text{CO}_2} = 5718100(6.3957 + 10.1933 \times 10^{-3}T - 35.33 \times 10^{-7}T^2)$$

$$(nC_p)_{\text{SO}_2} = 473\,300(6.147 + 13.844 \times 10^{-3}T - 91.03 \times 10^{-7}T^2 + 2.07 \times 10^{-9}T^3)$$

$$(nC_p)_{\text{N}_2} = 9205800(6.4492 + 1.4125 \times 10^{-3}T - 0.804 \times 10^{-7}T^2)$$

$$(nC_p)_{\text{H}_2\text{O}} = 3557700(7.1873 + 2.3733 \times 10^{-3}T + 2.084 \times 10^{-7}T^2)$$

$$\sum nC_p = 1.3046491 \times 10^8 + 91\,684.07 T - 25.654410 T^2 + 9.73578 \times 10^{-4} T^3$$

Integrando desde  $T_1 = 212^\circ\text{C}$  hasta  $T_2 = 25^\circ\text{C}$  se tiene:

$$\Delta H_1 = -30\,370\,386.1 \text{ Kcal/D}$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_x} \sum nC_p dT$$

$$(nCp)_{H_2O} = 136600(60.48826 - 0.236949T + 3.618868 \times 10^{-4}T^2 - 1.87 \times 10^{-7}T^3)$$

$$(nCp)_{H_2S} = 35970(6.385 + 5.704 \times 10^{-3}T - 12.1 \times 10^{-7}T^2)$$

$$(nCp)_{CO_2} = 5718100(6.3957 + 10.1933 \times 10^{-3}T - 35.33 \times 10^{-7}T^2)$$

$$(nCp)_{SO_2} = 17980(6.147 + 13.844 \times 10^{-3}T - 91.03 \times 10^{-7}T^2)$$

$$(nCp)_{N_2} = 9205800(6.4492 + 1.4125 \times 10^{-3}T - 0.804 \times 10^{-7}T^2)$$

$$(nCp)_{H_2O} = 4468400(7.1873 + 2.3733 \times 10^{-3}T + 2.084 \times 10^{-7}T^2)$$

$$nCp = 1.3665992 \times 10^8 + 49\,981.1 T + 29.2155 T^2 - 2.5511313 T^3$$

Integrando desde  $T_2 = 212^\circ\text{C}$  hasta  $T_x$ , se tiene:

$$\Delta H_2 = 1.365992 \times 10^8 (T_x - 298) + 24990.5 (T_x^2 - 298^2) + 9.738 (T_x^3 - 298^3) - 0.006377 (T_x^4 - 298^4)$$

$$\Delta H_2 = -(\Delta H_1 + \Delta H_R)$$

$$\Delta H_2 = -(-30\,370\,386 - 15\,836\,618)$$

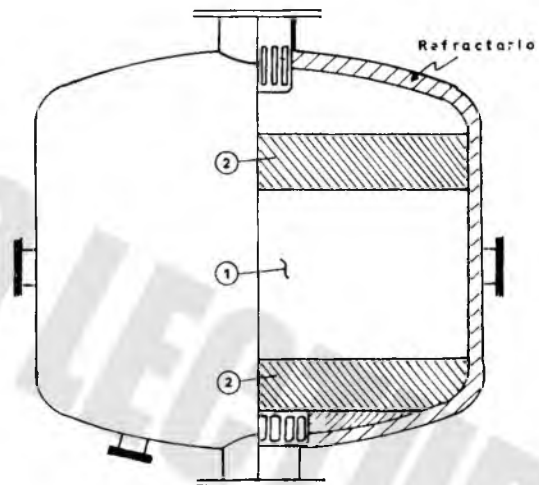
$$\Delta H_2 = 46\,207\,004 \text{ Kcal/D}$$

Iterando la temperatura  $T_x$  se tiene:

T (°K)	$\Delta H_2$ Kcal/D
580	45 696 594
585	46 549 800
584	46 379 056
583	46 208 350

Entonces la temperatura de salida del R-3 será de  $583^\circ\text{K}$  o  $310^\circ\text{C}$ .

$T_{\text{Salida}} = 310^\circ\text{C}$   
del R-3



1 Catalizador

2 Soporte

ESQUEMA DE UN REACTOR CLAUS

I.P.N	E.S.I.Q.I.E.
FIG IV-4	
TOMAS DAVILA GUERRERO	
TESIS PROFESIONAL 1984	



## CAPITULO V

### ANALISIS DE RESULTADOS

Debido a la ausencia de una ecuación de velocidad, el diseño del reactor Claus se realizó en base a datos experimentales de propiedades y eficiencias de conversión de Catalizadores Claus.

La reacción Claus está limitada en el catalizador, por la velocidad de difusión dentro de los granos porosos de éste, por lo que es conveniente utilizar catalizadores de reducida granulometría y elevada porosidad, necesidad que satisfacen los catalizadores propuestos en el capítulo anterior.

Las concentraciones de COS y CS<sub>2</sub> se despreciarán para fines de cálculo, ya que se considera que las pequeñas cantidades de estos compuestos que se forman en la cámara de combustión se descomponen nuevamente en el primer lecho catalítico.

Se puede observar que los reactores R-1 y R-2 operan con baja conversión, esto es debido a la desactivación que el catalizador presenta con el tiempo de operación y por fallas que en éstas se tienen, provocando lastimar el catalizador.

Para el diseño de un reactor, es necesario saber el tipo y tamaño de éste, por lo que para este proceso, es necesario entonces, un reactor de Flujo en pistón adiabático, vertical, con cama catalítica de 2.5 m de altura y área transversal de  $35.9 \text{ m}^2$  - que comparado con los otros dos convertidores resulta ser más - grande.

Mediante la adición del tercer convertidor, se logra una - considerable disminución de contaminantes lanzados al aire am- biente, pues la cantidad de  $\text{SO}_2$  que se emite con los dos reacto- res es de 90.8 Ton/D y mediante la adaptación del tercer con- vertidor Claus, disminuye a 3.4 Ton/D, con lo que se logra el - principal objetivo propuesto del presente trabajo.

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

El objeto principal del proceso Claus, es la recuperación de Azufre del ácido Sulfhídrico ya sea de los gases de refinería o de las fuentes de gas Natural, con la necesidad primordial de reducir los niveles de contaminación provocados por la emisión de compuestos sulfurados (principalmente  $SO_2$ ) a la atmósfera, lo que origina graves daños de corrosión a todo tipo de instalaciones metálicas, molestos trastornos de enfermedades pulmonares a seres vivos y fuerte decaimiento de la vida vegetal.

En el Complejo Petroquímico de Cactus, es posible incrementar un tercer reactor catalítico a las plantas recuperadoras de Azufre con el objeto de aumentar la eficiencia del proceso y lograr así una considerable disminución de gases contaminantes a la atmósfera.

El reactor propuesto, es del tipo de Flujo en pistón adiabático, vertical de  $95.8 \text{ m}^3$  de catalizador formando una cama de  $2.6 \text{ m}$  de altura y un área transversal de  $35.9 \text{ m}^2$ , con el cual se conseguirá aumentar la eficiencia del proceso de un 65% a un 98%.

Actualmete, se cuenta con otro tipo de técnicas para aumen--  
tar los niveles de recuperación de Azufre a alrededor de un 99.5%  
de eficiencia por medio de algunos procesos complementarios a las  
plantas Claus, ya sea de 2 o 3 lechos catalíticos, mediante el --  
tratamiento de gases residuales, presentando la gran desventaja -  
de ser procesos algo sofisticados y complejos, planteando el pro-  
blema de dimensionamiento para grandes capacidades, lo que las ha  
ce inaplicables económicamente. Tomando en cuenta lo anterior, la  
ingeniería debe hacer un esfuerzo para obtener mayor eficiencia -  
en plantas Claus mediante el desarrollo de nuevos y mejores cata-  
lizadores específicos para la reacción de Claus , lo que económi-  
camente podría ser más factible.

Otro factor muy importante que se debe tomar en cuenta para-  
poder obtener un buen grado de recuperación de Azufre, es el cui-  
dado de la correcta operación de la Planta, teniendo principal a--  
tención en mantener correctamente la relación de gas-aire que se  
alimenta al proceso, así como el mantener controladas las tempera-  
turas de los reactores, para poder mantener el catalizador activo  
durante más tiempo, evitando taponamientos del reactor, envenena-  
miento o ensuciamiento de la superficie catalítica.

NOMENCLATURA

$\bar{M}_1$	MASA MOLAR DE LA CORRIENTE 1 (Kgmol/D)
$M_1$	MASA DE LA CORRIENTE 1 (Kr/D)
$\bar{PM}_1$	PESO MOLECULAR PROMEDIO DE LA CORRIENTE 1 (Kg/Kgmol)
$\bar{C}_p$	CAPACIDAD CALORIFICA (Kcal/Kg Grado)
$-r_A$	VELOCIDAD DE REACCION DEL COMPUESTO A
$\bar{\tau}$	TIEMPO ESPACIAL (Hr)
S	VELOCIDAD ESPACIAL (Hr <sup>-1</sup> )
$C_{A_0}$	CONCENTRACION INICIAL DEL COMPUESTO A (gmol/Lt)
$F_{A_0}$	FLUJO INICIAL DEL COMPUESTO A (gmol/seg)
$V_p$	VOLUMEN DE CATALIZADOR
$v_0$	CAUDAL VOLUMETRICO DE ALIMENTACION (Lt/Hr)
v	VELOCIDAD LINEAL (m/Lt)
X	GRADO DE CONVERSION
$P_{A_0}$	PRESION PARCIAL DEL COMPUESTO A
$P_T$	PRESION TOTAL
h	ALTURA DE LA CAMA CATALITICA (m)
A	AREA TRANSVERSAL DE LA CAMA CATALITICA (m <sup>2</sup> )
$\rho$	DENSIDAD PROMEDIO DE LA CORRIENTE DE ENTRADA AL REACTOR # (Kg/m <sup>3</sup> )
T	TEMPERATURA

G L O S A R I O

vpm	VOLUMENES POR MILLON
BPD	BARRILES POR DIA
STDG	SISTEMA TRONCAL DE GAS
STDSC	SISTEMA TRONCAL DEL SUR CENTRO
MMPCSD	MILES DE MIL DE PIES CUBICOS STANDAR POR DIA
V-1	SEPARADOR GAS ACIDO-AGUA
H-2A	CAMARA DE COMBUSTION
H-2B	UNIDAD RECUPERADORA DE CALOR
C-1	SOPLADOR DE AIRE
R-1, 2, 3	REACTORES CATALITICOS
E-5, 6, 7	CONDENSADORES DE AZUFRE
S-2	FOSA DE AZUFRE
V-4	SEPARADOR DE AZUFRE
H-3	INCINERADOR DE GASES RESIDUALES

B I B L I O G R A F I A

- (1). Maadah, A.G. y Maddox R., Hydroc. Proc., 1978, Agosto, P.143
- (2). Fisher, H., Hydroc. Proc., 1974, Octubre, p.125
- (3). Grancher, P., Hydroc. Proc., 1978, Julio, p.155
- (4). Manual de Operación de la Planta Recuperadora de Azufre del Complejo Petroquímico de Cactus, Chis.
- (5). Pearson, M., Corporación Central Kaiser, Pleasanton, Cal.
- (6). Hyne, J.B., Gas Processing., 1972, Marzo-Abril, p.12
- (7). Sherwood, The Properties of Gases and Liquids. 2a. Ed. McGraw-Hill
- (8). Chao, J., Hydroc. Proc., 1980, Noviembre, p.217
- (9). Gene Gar, B., Industrias Asociadas Gar Arrington Tyler, Texas, USA.
- (10). Hyne, J.B., CHEMTECH, 1982, Octubre, p.628.
- (11). Boas, A.H. y Andre, C., Hydroc. Proc., 1971, Marzo
- (12). Douglas M. Considine., Energy Technology Handbook., Ed. McGraw Hill, 9-328
- (13). Grancher, P., Hydroc. Proc., 1978, Septiembre, p.257
- (14). Dalla Lana, I.G., Energy Proc. Can., 1978, Marzo-Abril, p.34
- (15). B.W. Gamson y Elkins R.H., Chemical Engineering Progress, 1953, Abril, p.203
- (16). Pearson, J., Hydroc. Proc., 1973, Febrero, p.81
- (17). Graulier M. y Papee D., Energy Processing Canada., 1974, Marzo-Abril, p.32
- (18). Pearson M.J., Hydroc. Proc. , 1980, Abril, p.131
- (19). Burns, A. y Regis, B., Hydroc. Proc., 1974, Noviembre, p.181

- (20). Axel y Bennett., Hydroc. Proc. 1974, Noviembre, p.171
- (21). Levenspiel, O. Ingeniería de las Reacciones Químicas.  
Ed. Reverté
- (22). Perry, J.H. Chemical Engineery Handbook, 5a.Ed., McGraw-Hill
- (23). Lees R.S. y Ryan J.T. Canadian Gas Journal, Julio-Agosto, p.16
- (24). Plunkett, E.R. Manual de Toxicología Industrial, tomo 12
- (25). Denbigh y Turner, Chemical Reactor Theory. 2a. Ed., Cambridge University Press, 1971
- (26). Levenspiel, The Chemical Reactor Minibook . . . . OSU

SOLO LECTURA