

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

**«Unidades claus. La pumita como catalizador de la
reaccion de claus»**

Autor: Rafael Larraz Mora
Director: Dr. D. Raimundo Arvelo Álvarez y
D^a. Andrea Brito Alayón

Departamento de Ingenieria Quimica y Tecnologia
Farmaceutica

Dña. Andrea Brito Alayón y D.Raimundo Arvelo Alvarez, profesores del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica de la Facultad de Química de la Universidad de La Laguna.

CERTIFICAN:

Que la presente memoria:

“UNIDADES CLAUS. LA PUMITA COMO CATALIZADOR DE LA REACCION DE CLAUS”

ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica por D.Rafael Larraz Mora y autorizamos su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en La Laguna a diecinueve de Octubre de 1998.

Fdo. Dña. Andrea Brito Alayón

Fdo. D. Raimundo Arvelo Alvarez

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los profesores Dra.Dña.Andrea Brito Alayón y Dr.D.Raimundo Arvelo Alvarez, por su acertada dirección y ayuda en la realización del presente trabajo.

Igualmente, deseo agradecer al Dr.D. Jesús Lázaro Muñoz por sus consejos y apoyo, así como a Dña. María Consuelo Alvarez por su amable colaboración. Este agradecimiento es extensivo a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de La Laguna, en especial al profesor Dr.D.Sebastián Delgado Díaz y al profesor Dr.D.Fernando Díaz por sus orientaciones durante las etapas previas a la iniciación del presente trabajo.

Quiero expresar mi agradecimiento a la dirección de la empresa CEPESA en Tenerife, en especial a D.Javier Martín Carbajal y D.Alvaro García García, por la ayuda prestada para la realización de este trabajo.

También quiero expresar mi agradecimiento a D.José Antonio Esteban, D.Vicente Babio Herraiz y Dña.Marisol de los Reyes Marichal

Deseo dar las gracias a D.Rafael Larraz Estrems y al Dr.D.Luis Mora Cartaya por su ejemplo.

Por último deseo agradecer a mi familia la paciencia que ha tenido para conmigo durante estos años.

ÍNDICE

| | |
|---------------|----|
| RESUMEN | 15 |
|---------------|----|

Capítulo 1

| | |
|--|----|
| 1.1 INTRODUCCIÓN | 19 |
| 1.2 MÉTODOS PARA PREVENIR LA EMISIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE | 20 |
| 1.3 EL PROCESO CLAUS | 21 |
| 1.3.1 <i>Proceso Claus. Introducción histórica</i> | 23 |
| 1.4 EL PROCESO CLAUS EN LA ACTUALIDAD | 28 |
| 1.5 PROCESOS DE ADSORCIÓN Y CATÁLISIS | 32 |
| 1.5.1 <i>Adsorción</i> | 32 |
| 1.5.2 <i>Catálisis</i> | 33 |
| 1.5.3 <i>Adsorbentes y catalizadores para los compuestos de azufre</i> | 33 |
| 1.5.3.1 <i>Adsorbentes</i> | 34 |
| 1.5.3.2 <i>Catalizadores para la eliminación de compuestos de azufre</i> | 37 |
| 1.6 OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES | 39 |
| 1.6.1 <i>Influencia de la difusión</i> | 41 |
| 1.7 TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN DE CLAUS | 42 |
| 1.7.1 <i>Cálculo del equilibrio químico</i> | 43 |
| 1.7.1.1 <i>Método de la constante de equilibrio</i> | 45 |
| 1.7.1.2 <i>Método de minimización de la energía libre</i> | 46 |
| 1.7.2 <i>Análisis del equilibrio químico de la reacción de Claus.</i> | 47 |
| 1.8 CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE CLAUS | 50 |
| 1.8.1 <i>Desactivación de catalizadores para la reacción de Claus.</i> | 51 |
| 1.8.1.1 <i>Condensación de azufre</i> | 54 |
| 1.8.1.2 <i>Sulfatación</i> | 56 |
| 1.8.2 <i>Cinética de la reacción de Claus</i> | 57 |
| 1.9 CRITERIOS DE DISEÑO DE UNIDADES CLAUS | 61 |
| 1.9.1 <i>Parámetros que influyen en el rendimiento</i> | 61 |
| 1.9.1.1 <i>Control del exceso de aire.</i> | 62 |
| 1.9.1.2 <i>Contenido de agua en la alimentación</i> | 65 |
| 1.9.1.3 <i>Punto de rocío.</i> | 65 |
| 1.9.1.4 <i>Contaminantes en la alimentación</i> | 67 |
| 1.10 LA PUMITA | 68 |

| | |
|--|----|
| 1.10.1 Características geológicas de la isla de Tenerife | 68 |
| 1.10.2 Orígenes de la pumita | 69 |
| 1.10.3 La pumita como catalizador | 69 |
| 1.11 OBJETIVOS DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN. | 74 |

Capítulo 2

| | |
|--|-----|
| 2.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL. | 79 |
| 2.1.1 Instalación utilizada. sistema de flujo. | 79 |
| 2.1.2 Reactor catalítico. | 81 |
| 2.1.3 Medida de la temperatura | 85 |
| 2.2 DESCRIPCIÓN DE OTRAS INSTALACIONES UTILIZADAS. | 85 |
| 2.2.1 Medida del área superficial en sólidos porosos. | 86 |
| 2.2.1.1 Método BET. | 86 |
| 2.2.1.2 Método t. | 89 |
| 2.2.1.3 Método MP | 91 |
| 2.2.1.4 Procedimiento experimental de la medida de adsorción de N ₂ | 91 |
| 2.2.2 Fluorescencia de rayos X. | 92 |
| 2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 93 |
| 2.3.1 Reacción de Claus. | 93 |
| 2.3.2 Tratamiento de la pumita. | 95 |
| 2.3.2.1 Tratamientos mecánicos. | 95 |
| 2.3.2.2 Tratamiento ácido. | 95 |
| 2.4 MÉTODO DE ANÁLISIS. | 96 |
| 2.4.1 Toma de muestras. | 96 |
| 2.4.2 Análisis de las muestras gaseosas | 97 |
| 2.4.3 Estudio estadístico del método de análisis | 99 |
| 2.4.4 Balance de materia en el reactor experimental | 101 |
| 2.5 PRODUCTOS QUÍMICO UTILIZADOS. | 104 |

Capítulo 3

| | |
|--|-----|
| 3.1 COMPOSICIÓN Y MODIFICACIONES DE LA PUMITA. | 107 |
| 3.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS DIFERENTES MATERIALES DE PUMITA | 111 |
| 3.3 CONDENSACIÓN DE AZUFRE EN LOS POROS. | 119 |
| 3.3.1 Estudio teórico. | 120 |

| | |
|---|-----|
| 3.3.2 Aplicación a las condiciones de operación de este trabajo | 122 |
| 3.4 VARIACIÓN DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD CON LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES. | 125 |

Capítulo 4

| | |
|--|-----|
| 4.0 RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACIÓN DE LOS MISMOS | 135 |
| 4.1 COMPROBACIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL. | 135 |
| 4.1.1 Determinación del blanco. | 135 |
| 4.1.2 Actividad de un catalizador industrial | 136 |
| 4.1.3 Reproducibilidad de los resultados. | 136 |
| 4.2 ESTUDIO DE LOS EFECTOS DIFUSIONALES. | 138 |
| 4.2.1 Difusión externa. | 139 |
| 4.2.2 Difusión de los poros del catalizador. | 140 |
| 4.3 ACTIVIDAD DE LA PUMITA NATURAL Y MODIFICADA. | 143 |
| 4.3.1 Resultados experimentales. | 144 |
| 4.3.2 Actividad de la pumita natural. | 144 |
| 4.3.3 Actividad de la pumita modificada. | 155 |
| 4.4 CORRELACIÓN EMPÍRICA DE LOS RESULTADOS DE ACTIVIDAD. | 163 |
| 4.4.1 Estudio cinético de la reacción de Claus. | 163 |
| 4.4.2 Ecuaciones cinéticas. | 164 |
| 4.4.3 Cálculo de las constantes de la ecuación cinética | 166 |

Capítulo 5

| | |
|---|-----|
| 5.1 SIMULACIÓN DE UNIDADES CLAUS. | 175 |
| 5.2 CÁLCULO DEL EQUILIBRIO. | 178 |
| 5.2.1 Método de minimización de la energía libre. | 179 |
| 5.2.2 Método de la constante de equilibrio. | 180 |
| 5.2.3 Comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos | 183 |
| 5.3 DESCRIPCIÓN DEL MODELO. | 185 |
| 5.3.1 Caracterización de la carga. | 185 |
| 5.3.2 Horno de reacción. | 186 |
| 5.3.3 Etapas de condensación | 188 |
| 5.3.4 Etapas catalíticas. | 190 |
| 5.3.5 Corrección de la conversión por exceso o defecto de aire. | 192 |

| | |
|---|-----|
| 5.3.6 Incinerador | 193 |
| 5.3.6.1 Modelos de dispersión. | 194 |
| 5.4 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE ENTRADA AL MODELO DE SIMULACIÓN .. | 198 |
| 5.5 SIMULACIÓN DE UNA UNIDAD INDUSTRIAL. | 203 |
| 5.5.1 Descripción de la unidad industrial. | 203 |
| 5.5.2 Descripción de la aplicación. | 206 |
| 5.5.3 Comprobación de la aplicación | 208 |
| 5.5.3.1 Datos de la unidad Claus y actuación de la aplicación | 209 |
| 5.5.3.2 Discusión de resultados | 210 |
| 5.5.4 Oportunidades de mejora | 213 |
| 5.5.5 Simulación de la pumita como catalizador industrial | 214 |
| CONCLUSIONES | 217 |
| NOMENCLATURA. | 225 |
| BIBLIOGRAFÍA. | 231 |
| ANEXO 1. | 245 |
| ANEXO 2. | 253 |
| ANEXO 3. | 291 |

En esta memoria se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la pumita natural y modificada como catalizador en la reacción de Claus.

La pumita es un material formado mayoritariamente, por sílice y alúmina de origen volcánico. La reacción de Claus se utiliza en la industria para la eliminación de azufre por oxidación parcial de H_2S y posterior reacción del H_2S restante con el SO_2 formado dando como resultado azufre y agua. Esta reacción ha sido catalizada por materiales de sílice-alúmina por lo que parece interesante y posible la utilización de la pumita.

En primer lugar se ha construido y puesto a punto un sistema experimental para estudiar la actividad de los diversos materiales en diferentes condiciones de operación, determinando en primer lugar la conversión en condiciones de blanco y la reproducibilidad de los experimentos, así como las condiciones adecuadas para que no exista control de la resistencia a la transferencia de materia en fase gaseosa.

Se ha estudiado la conversión con un catalizador industrial de uso frecuente para poder comparar luego con los materiales pumíticos. Inicialmente se estudia la pumita natural que al dar conversiones lejos del equilibrio sugiere la realización de modificaciones para mejorar su actividad. Se realizaron modificaciones físicas (separación por densidad, pelletización) y químicas (tratamiento con ácido clorhídrico a diferentes concentraciones 0,5M, 3M, 6M y a diferentes tiempos desde una a ocho horas).

Para cada uno de los materiales obtenidos se estudió su actividad en diferentes condiciones de reacción: concentración de la alimentación, tiempo espacial y temperatura. Después de haber realizado un estudio de algunas propiedades estructurales como, área específica, distribución de poro; para relacionarlos con la actividad.

Se ha comparado el material pumítico más favorable con el catalizador comercial, para considerar su posible utilización industrial.

Por último se hace una modelización de la unidad industrial con capacidad para el control de la misma

Capítulo 1

1.1 Introducción

Existen muchas fuentes de emisiones de dióxido de azufre; siendo estas naturales o resultado de actividades humanas. Entre estas últimas, podemos citar la combustión de gas natural, productos petrolíferos y carbón como las mayores contribuyentes a la emisión de dióxido de azufre a la atmósfera. En los últimos tiempos cada vez más sectores de la sociedad, señalan los efectos adversos de las emisiones de compuestos de azufre en la salud humana, así como en la degradación de ecosistemas tales como: ríos, bosques, lagos e incluso edificios y monumentos históricos. El fenómeno de la lluvia ácida ha sido ampliamente relacionado con las emisiones de compuestos de azufre.

En las últimas décadas, los gobiernos de todo el mundo han regulado las emisiones, de manera cada vez más restrictiva. Por ejemplo, la necesidad de un menor contenido en azufre del gas-oil, ha llevado a limitar su contenido al 0,05% en octubre de 1996; y las previsiones para los años 2000 y 2005 son de 150 y 50 ppm respectivamente. Esto ha hecho aumentar la demanda de unidades de recuperación de azufre, asociado a una mayor intensidad en la desulfuración de los productos del petróleo.

Es de esperar legislaciones mas restrictivas en los límites de emisiones permitidas; en 1995 el Gobierno Español, mediante Real Decreto, ha fijado la emisión de instalaciones industriales en 1700 mg/m^3 de SO_2 para el año 2003.

Los compuestos de azufre están presentes en casi todas las materias primas naturales, empleadas para la producción de energía, p.ej gas natural, petróleo y carbón.

Además de los hidrocarburos, el gas natural contiene cantidades de sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos de azufre. El contenido en sulfuro de hidrógeno de los diferentes depósitos depende de la edad de los yacimientos donde se encuentre el gas. La presencia de rocas conteniendo CaSO_4 ó FeS provocan el incremento de H_2S en el gas natural. La cantidad de H_2S en el gas natural varía desde trazas hasta valores del 50% vol. en general la concentración usual se sitúa por debajo del 1% vol.

En el petróleo, el azufre se encuentra en forma de compuestos orgánicos, tales como mercaptanos, sulfuros, o tiofenos. Además de estos compuestos, se ha detectado la presencia de pequeñas cantidades de azufre elemental. El contenido en azufre de los petróleos crudos varía de unas pocas ppm al 5% en peso, se han citado algunos crudos con valores de hasta el 7%.

Los productos finales del refino del petróleo requieren, en muchas ocasiones, de procesos de disminución en el contenido de azufre que permitan su comercialización, el proceso más empleado es el hidrotratamiento que produce corrientes ricas en sulfuro de hidrógeno.

El azufre que se encuentra en el carbón está en forma orgánica e inorgánica. Entre las formas inorgánicas se encuentran sulfatos y piritas. La cantidad de azufre elemental es pequeña, en general inferior al 0,2%. El azufre orgánico se encuentra en forma de grupos -SH, S-S- y -S-. El contenido en

azufre de los carbones puede ser de hasta el 10%. En la combustión de carbones el 85-90% del azufre se convierte en SO_2 y un 1-4% como SO_3 .

1.2 Métodos para prevenir la emisión de compuestos de azufre

Los métodos pueden ser divididos en los siguientes grupos:

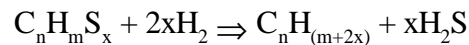
- a) Substitución de las materias primas por otras con menor contenido en azufre.
- b) Eliminación del azufre de las materias primas.
- c) Eliminación de los compuestos de azufre de los gases residuales.

La aplicación de cada una de estos métodos requiere un tipo diferente de tecnología.

El primer método puede llevarse a cabo si es posible encontrar una materia prima alternativa adecuada. Este tipo de solución es el seguido con la substitución de centrales energéticas basadas en la combustión de materias fósiles por centrales nucleares. En este caso se consiguen reducciones significativas en la emisión de SO_2 . Existen, no obstante, muchas otras materias primas que producen SO_2 en su procesamiento. Las restricciones administrativas y legales así como la limitación en el contenido de azufre de los fuel-oils y combustibles sólidos ha hecho necesario para los productores y usuarios el desarrollo y empleo de métodos que limiten la emisión de SO_2 a la atmósfera.

La posibilidad de sustituir combustibles de alto contenido en azufre por combustibles de bajo contenido en azufre están limitados por las disponibilidades del mercado. La cantidad de petróleos crudos de bajo contenido en azufre disponibles en el mercado mundial es insuficiente frente a la demanda de combustibles líquidos.

En la actualidad la técnica más empleada para la reducción de emisiones atmosféricas de SO_2 , debida a la combustión de derivados del petróleo, es la eliminación de azufre mediante reacciones de hidrodesulfuración. La reacción básica del proceso es la reacción sobre un catalizador en presencia de hidrógeno de los compuestos de azufre del producto a tratar. En general, la hidrodesulfuración de mezclas de hidrocarburos puede expresarse como:



La desulfuración de los gases residuales es teóricamente una solución que permite una considerable reducción de la emisión de dióxido de azufre proveniente de diferentes fuentes. La eliminación de compuestos de azufre de los gases residuales supone un incremento de la inversión de un 25% y un aumento de los costos operacionales del proceso de entre el 15 y el 25%.

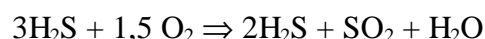
1.3 El proceso Claus

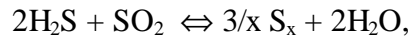
La industria química, ha desarrollado algunos procesos para reducir las emisiones de azufre procedentes de instalaciones industriales. De éstas, los procesos basados en la reacción de Claus, han demostrado ser tecnologías fiables para la eliminación eficiente de compuestos de azufre, y la producción de azufre de alta calidad. En la actualidad, más de 93 millones de toneladas de azufre se producen al año mediante este proceso.

El proceso Claus ha evolucionado a lo largo de los años, en la actualidad es capaz de tratar cargas en un amplio rango de composiciones y caudales. Este desarrollo continua hoy en día, en campos tales como la "oxidación directa" del H_2S o procesos en fase líquida. La investigación en catalizadores ha hecho grandes avances en la reacción H_2S-SO_2 , y en la hidrólisis de sulfuro de carbonilo y el disulfuro de carbono a ácido sulfhídrico. La simulación y modelización de las reacciones químicas del proceso Claus en ordenadores, son cada vez mas precisas.

El proceso Claus consiste, básicamente, en la conversión del ácido sulfhídrico a agua y azufre vapor, empleando un reactor térmico (también llamado horno de reacción u horno Claus), condensadores, recalentadores y lechos catalíticos; el gas resultante, generalmente llamado "gas de cola", se envía a un horno para su incineración a SO_2 o bien a un proceso para reducir aun más su concentración en compuestos de azufre, en un tratamiento de gas de cola.

La reacción de Claus incluye la oxidación de parte del H_2S de la alimentación y la reacción subsiguiente del H_2S restante y del SO_2 formado para obtener azufre elemental:





S_x : Forma alotrópica del azufre

Entre las ventajas del proceso se encuentran que puede tratar concentraciones de H_2S entre el 10% y el 100%, también puede tratar cargas procedentes de torres de tratamiento de agua ácida con altas concentraciones de amoníaco. El proceso admite grandes variaciones en el caudal de carga, hasta la quinta parte del caudal de diseño.

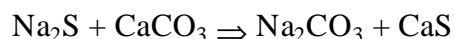
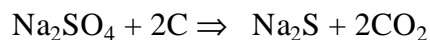
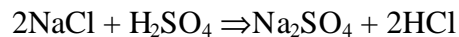
En cuanto a la eficacia, se pueden conseguir conversiones del 97-98% sobre el azufre en la entrada; añadiendo una etapa posterior llamada tratamiento de gas de cola, usualmente absorción con etanolaminas, se consiguen conversiones del 99.9%.

El proceso Claus se emplea ampliamente en refinerías y plantas de tratamiento de gases, ya que sus características se adaptan muy bien a los caudales y composiciones de gas ácido, que se obtienen en las refinerías. En las plantas de tratamiento de gas, las concentraciones en H_2S del gas ácido suelen ser más bajas y las plantas necesitan algunas modificaciones.

Respecto a la legislación en materia de emisiones, referentes a las plantas de azufre, el Gobierno Español mediante Real Decreto, ha fijado la conversión mínima de las unidades Claus instaladas, en un 94% respecto al azufre en la carga. Este Decreto prevé aumentar el límite a un 96% en el año 1998. La actual legislación motiva a los operadores de las unidades de recuperación de azufre, a aumentar su conocimiento de las mismas y mejorar en lo posible la operación.

1.3.1 Proceso Claus. Introducción histórica

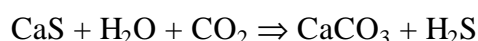
Originalmente, el proceso Claus fue desarrollado para recuperar el azufre consumido en la producción de carbonato sodico (Na_2CO_3), mediante el método Leblanc:



El proceso fue desarrollado por Carl Friedrich Claus, un químico londinense, que registró la primera patente, para el Reino Unido en 1883. En la figura 1.1, se muestra un diagrama de este primer método.

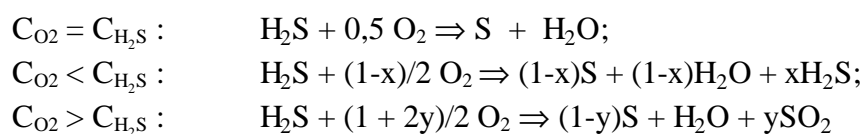
En esencia el proceso consistía en los siguientes pasos:

En una primera etapa, se introducía CO_2 en una mezcla de CaS y H_2O a fin de obtener ácido sulfhídrico H_2S , de acuerdo a la ecuación general:

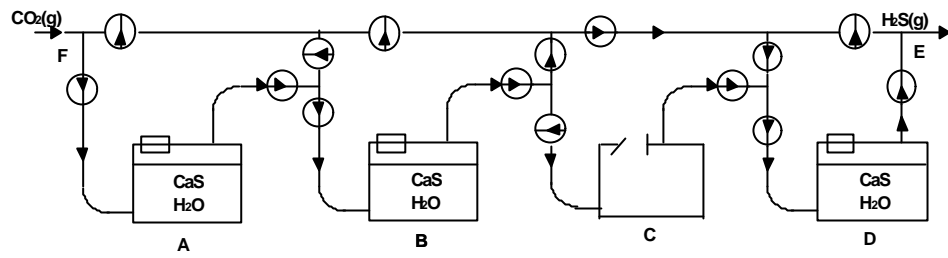


Esta operación se llevaba a cabo en un recipiente empleando un método discontinuo, o bien en varios recipientes si se ejecutaba de manera continua. En este último caso, el sistema disponía de tuberías y válvulas de interconexión, para poder intercambiar los recipientes y recargarlos de CaS y H_2O ; de esta manera se mantenía un suministro continuo de H_2S a la segunda etapa del proceso.

En la segunda etapa, el H_2S producido era mezclado con oxígeno, y la mezcla era introducida en un recipiente que contenía un catalizador precalentado a la temperatura deseada de operación. Una vez se iniciaba la reacción, se mantenía la temperatura constante controlando el flujo de los reactantes. La relación de concentraciones H_2S a O_2 , se variaba en función del producto deseado:



PRIMERA OPERACION



("C" RECIPIENTE EN RECARGA)

SEGUNDA OPERACION

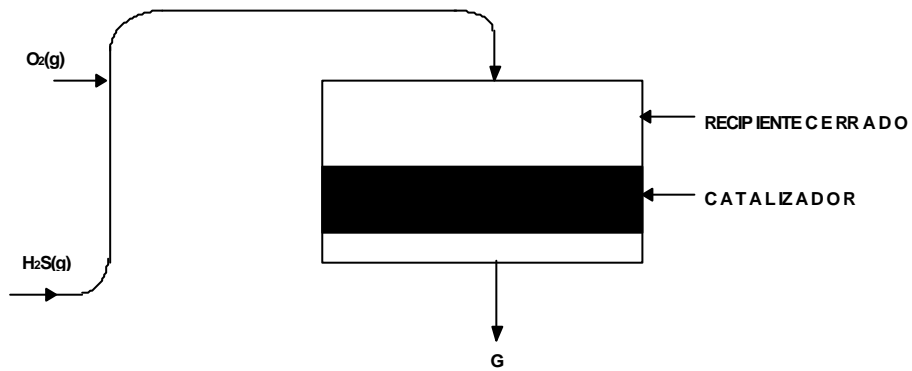


Figura 1.1 Proceso Claus (1883)

En el caso de disponer de CO₂ puro, la corriente de H₂S podía obtenerse esencialmente pura; conteniendo vapor de agua, trazas de CO₂ y posiblemente pequeñas cantidades de otros gases. La situación habitual era que el CO₂ provenía de la combustión de hidrocarburos en otros procesos; por tanto el CO₂ y consiguientemente el H₂S, estaban generalmente diluidos en nitrógeno. De igual forma, en la segunda etapa, la corriente suministradora de oxígeno era el aire, y de nuevo, una gran cantidad de nitrógeno se introducía en el proceso.

El catalizador empleado en la segunda etapa, según se describe en la patente, era una mezcla de óxidos de hierro y manganeso, amianto, alumina y carbonatos cálcico y de zinc.

La aplicación de la segunda etapa del proceso Claus, a gases con ácido sulfhídrico provenientes de otras fuentes, generalizó el conocimiento del proceso Claus, como la obtención de azufre elemental mediante la oxidación de H₂S en presencia de un catalizador. En un recipiente conocido como "horno Claus".



Desde el primer momento, se comprobó el efecto de operar a bajas temperaturas, a fin de maximizar la recuperación de azufre; el rango de temperaturas usuales se situaba entre 203°C y 315°C. El azufre líquido se recuperaba en un condensador a la salida del reactor. Se empleaba una inyección de agua, a fin de eliminar el SO₂ en los gases residuales, y el H₂S era retenido pasando los gases por un purificador con óxido de hierro, o bien era incinerado a SO₂.

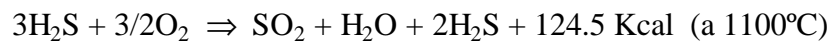
Debido a la gran exotermicidad de la reacción entre el O₂ y el H₂S, y a que el calor sólo se disipaba por radiación, el "horno Claus" estaba limitado a procesar pequeñas cantidades de H₂S. Con objeto de conseguir rendimientos del 80-90%, sólo se podían procesar dos o tres volúmenes de sulfhídrico por volumen de catalizador y por hora.

Se realizaron intentos de mejorar la disipación de calor y, por tanto, la capacidad del proceso, instalando serpentines de refrigeración en el horno y reciclando los gases enfriados al reactor, pero en general los diseños no fueron satisfactorios.

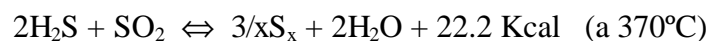
En 1938, la empresa alemana I.G.Farbenindustrie A.G., introduce el llamado Proceso Claus Modificado. La modificación no solo aumentaba la capacidad del proceso, sino que además permitía la recuperación energética del calor antes disipado.

El diseño modificado se muestra en la figura 1.2. La oxidación parcial del H₂S, se verificaba en dos etapas. En la primera etapa un tercio del H₂S a reaccionar, se oxidaba quemándose en una caldera y el calor generado se empleaba para la producción de vapor.

La reacción es la siguiente:



En la segunda etapa, los 2/3 restantes de H₂S reaccionaban, sobre un catalizador, con el SO₂ producido en la caldera:



Los beneficios de este esquema eran los siguientes:

- En torno a 4/5 de la energía producida por la reacción global se recuperaban.
- Se eliminaba el problema de mantener bajas temperaturas en el "horno Claus".
- La capacidad de tratamiento se incrementaba unas cincuenta veces.

En los primeros diseños, en los que todo el sulfhídrico se inyectaba a la caldera, la temperatura de los gases de salida eran de 280°C y la temperatura del catalizador se situaba en 385°C. El azufre producido se recogía, en estado líquido, en la salida del reactor y en un separador de azufre por donde pasaban los gases de salida. El rendimiento medio de este proceso variaba entre el 92 y el 94% respecto al azufre de la alimentación.

Desde 1938 se han mejorado los diseños, por medio de la adición de nuevos lechos catalíticos y también mediante la condensación de azufre en diferentes etapas, a fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia las condiciones de máxima recuperación de azufre.

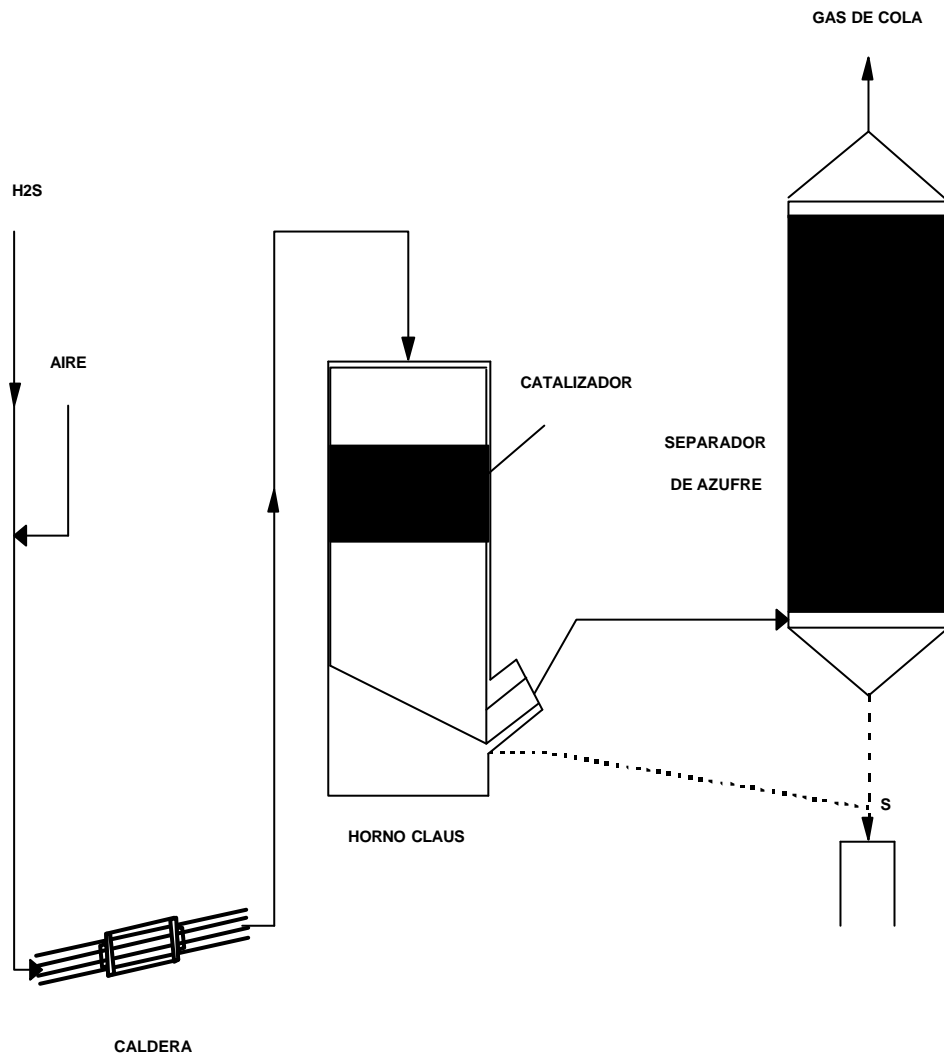


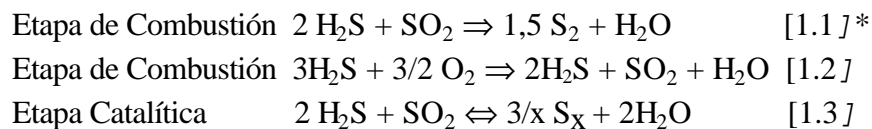
Figura 1.2 Proceso Claus (1938)

En 1938 la producción de azufre mediante el método Claus se situaba en 30000 Tm al año; en la actualidad la producción mundial es de unos 93 MM Tm.

1.4 El proceso Claus en la actualidad

En los últimos años, ante los mayores requisitos por parte de la legislación en materia de emisiones e inmisiones de gases, las refinerías han adoptado la decisión del tratamiento de los gases producidos. La solución más extendida, es la combinación de una planta de lavado de gases con disoluciones de etanolamina, que elimina el H₂S de los gases de refinería, y una planta Claus que transforme el H₂S obtenido en azufre sólido o líquido, según el posterior aprovechamiento comercial de este subproducto.

La reacción de Claus, permite la producción de azufre elemental, mediante la reacción en fase vapor de H₂S y SO₂:



S_x= Forma alotrópica del azufre obtenido

*La reacción [1.1] es característica de las condiciones de alta temperatura de reacción en la etapa de combustión.

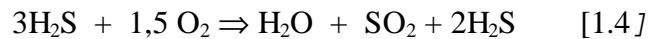
Los productos de reacción, son enfriados a aproximadamente 143°C para condensar el azufre y, a continuación, es separado en estado líquido de los gases no condensados. El azufre suele almacenarse o transportarse en estado líquido a temperaturas en torno a 121°C, o bien en estado sólido en diversas formas. El azufre líquido tiene un color rojo brillante y en estado sólido los colores varían de amarillo canario a marrón o incluso negro.

Las unidades Claus de recuperación de azufre constan de seis operaciones principales:

-Etapa de combustión

- Enfriamiento de los gases
- Reacción del H₂S y SO₂
- Condensación del Azufre elemental
- Recalentamiento de las cargas a los reactores
- Incineración del gas de cola

El azufre se produce, tanto en la etapa de combustión de manera no catalítica, como en los reactores catalíticos para alcanzar la máxima conversión. Generalmente, las unidades constan de un inyector de gas ácido, en donde se verifica la etapa de combustión seguido de hasta cuatro lechos catalíticos. La relación entre los reactantes es controlada fijando la cantidad de carga a la etapa de combustión:



Según la reacción [1.1] dos moles de H₂S reaccionan con un mol de SO₂, por lo tanto, sólo un tercio del H₂S de la carga es quemado, reaccionando los dos tercios restantes con el SO₂ formado en la reacción [1.2]. Debido al enfriamiento necesario para condensar el azufre elemental, los gases no condensados habrán de recalentarse previamente a la entrada a los reactores catalíticos. Posteriormente a las etapas de condensación del azufre, los gases de cola son enviados a un incinerador o a una planta de tratamiento de gas de cola. En el incinerador los compuestos no recuperados como azufre, son oxidados a SO₂ y enviados a la atmósfera, mientras que en la planta de tratamiento de gas de cola la mayoría de estos compuestos son recuperados por diferentes métodos y los residuales son incinerados previamente a su emisión.

La evolución de los diseños para unidades de recuperación de azufre, a partir de los dos diseños primitivos, ha llevado a diferentes configuraciones dependiendo de la aplicación a la que estuviera destinada la unidad. Básicamente, en la actualidad existen tres tipos de configuraciones, que se muestran en la figura 1.3:

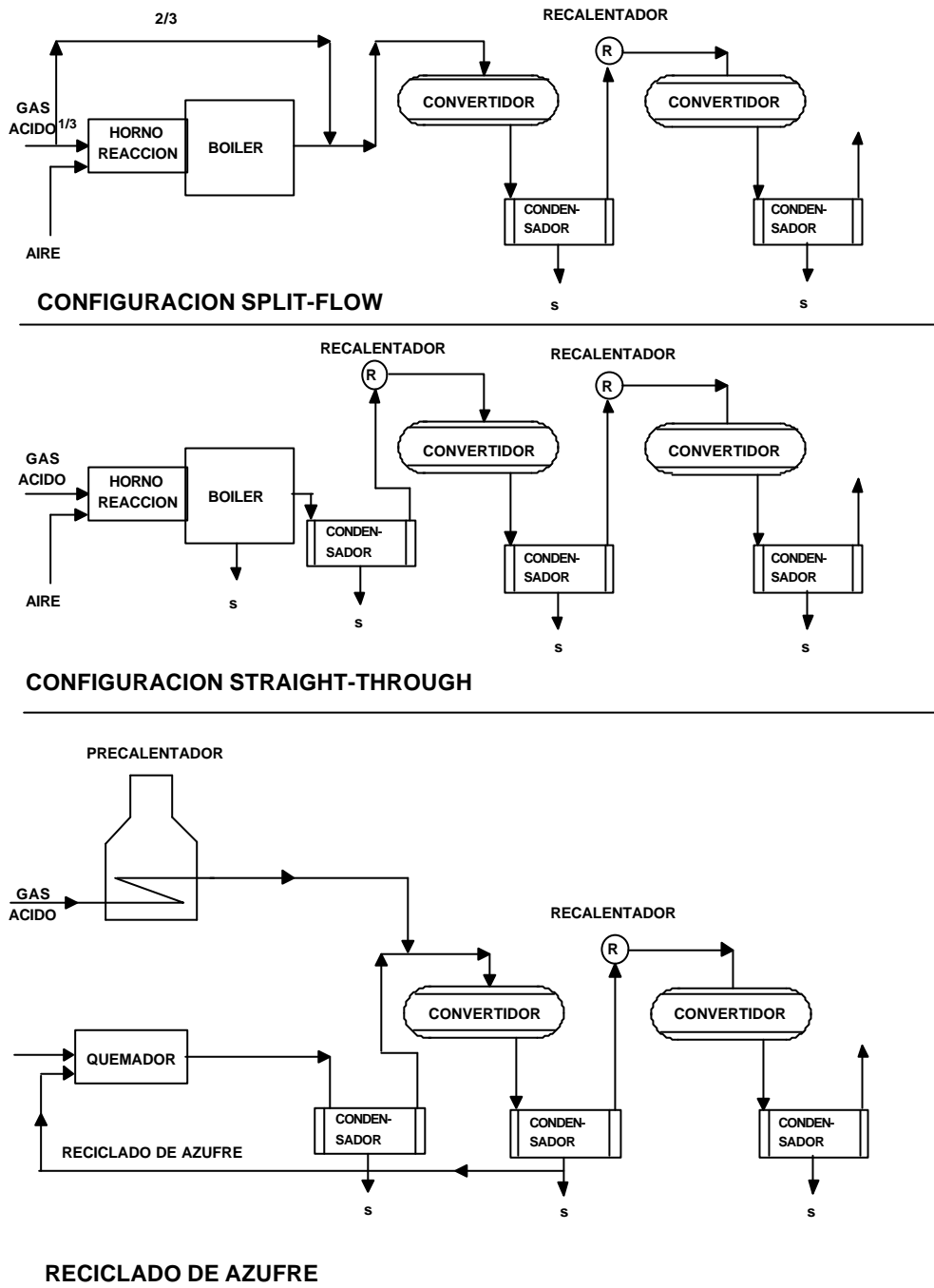


Figura 1.3 Configuraciones de unidades industriales

- Split-Flow. Unidades con by-pass
- Straight-Through. Unidades directas
- Unidades con reciclado de azufre

En cualquiera de estos casos, los elementos constitutivos de la unidad Claus; horno de reacción, condensadores, recalentadores y reactores catalíticos; se conocen usualmente como tren de recuperación de azufre.

Las diferencias entre estas configuraciones estriban en el método empleado para la producción del SO_2 , necesario en la reacción. En el primer caso (split-flow); un tercio de la corriente rica en H_2S , pasa a través del horno de reacción, y se mezcla con el H_2S restante antes de entrar en el reactor. En esta configuración no se produce azufre en el horno de reacción.

En el segundo caso (straight-through); toda la corriente rica en H_2S pasa a través del horno de reacción, produciéndose hasta un 70% del azufre en esta operación. En el caso de la existencia de reciclado de azufre, no existe horno de reacción, en su lugar se quema parte del azufre producido para producir el SO_2 necesario; y que es mezclado con la corriente de H_2S , antes de entrar en el reactor.

En el horno de reacción es necesaria un llama estable y suficiente temperatura para completar la reacción entre el O_2 y el H_2S . La temperatura de la llama depende del contenido en ácido sulfhídrico de la alimentación y también de la fracción de la alimentación que no pasa por el horno de reacción.

En la tabla 1.1, se expone una guía general para la aplicación de una u otra configuración:

Tabla 1.1
Criterios de elección de la configuración de la planta Claus

| H_2S en el gas ácido (%mol) | Configuración |
|---|-------------------------------|
| 50-100 (carga rica) | straight-through |
| 20-50 (carga pobre) | split-flow |
| 10-20 (carga pobre) | split flow + precalentamiento |
| < 10 | reciclo de azufre |

Los criterios que se dan en la tabla anterior son generales; en cada caso deberán analizarse todos los factores, hasta la elección de la configuración óptima.

1.5 Procesos de adsorción y catálisis

En la desulfuración de gases coexisten dos procesos principales: adsorción y catálisis. La desulfuración puede estar controlada bien por la adsorción, o bien por la catálisis, o por mecanismos mixtos que son difíciles de definir.

A continuación presentamos una breve discusión sobre estos procesos.

1.5.1 Adsorción

La adsorción es el proceso de concentración de una sustancia en la superficie de un cuerpo sólido debido a la acción de fuerzas intermoleculares. Al menos dos componentes participan en el proceso de adsorción. El cuerpo sólido en cuya superficie tiene lugar la concentración de la sustancia adsorbida se llama adsorbente. La sustancia que es adsorbida y que puede estar en estado líquido o gaseoso se conoce como adsorbato.

La adsorción física está relacionada con las llamadas fuerzas intermoleculares (fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno, etc.). La adsorción química también llamada quimisorción, está relacionada con la transición de electrones entre el cuerpo sólido (adsorbente) y la sustancia adsorbida, (adsorbato). Este proceso tiene relación con la formación de un compuesto químico entre el adsorbente y la primera capa de la sustancia adsorbida.

La distinción entre adsorción física y adsorción química de gases en adsorbentes estables, no presenta mucha dificultad. Los criterios más importantes por los que se pueden diferenciar ambos tipos de adsorción son los siguientes:

- 1) Calor de adsorción- Inapreciable en el caso de la adsorción física; apreciable, del mismo orden que el de la correspondiente reacción química, en el caso de la quimisorción.
- 2) Reversibilidad del proceso- En el caso de la adsorción física, la sustancia adsorbida debe ser fácil de eliminar de la superficie donde está adsorbida. La eliminación de la capa quimisorbida es muy difícil e implica medios severos.

3) Espesor de la capa adsorbida- En el caso de la adsorción física bajo las condiciones de temperatura y presión adecuadas, se forman varias capas de moléculas adsorbidas; en la quimisorción solo se forma una capa.

1.5.2 Catálisis

La catálisis estudia el cambio en la velocidad de una reacción química, producido por una sustancia que permanece inalterada. Las sustancias que cambian la velocidad de reacción se llaman catalizadores. La velocidad de reacción puede incrementarse o disminuirse como fruto de la acción de los catalizadores. En el caso de disminuir la velocidad el catalizador se conoce como negativo.

El catalizador debe, necesariamente, participar en los estados de transición del proceso químico, la catálisis debe, por tanto, definirse como un cambio en el número y la naturaleza de las etapas de transición de todo el proceso químico activado por el catalizador. Cada catalizador cambia la velocidad de una reacción, o grupo de reacciones similares. Las reacciones en las que los productos actúan como catalizadores se denominan autocatalíticas. Todas las reacciones catalíticas se dividen comúnmente en homogéneas y heterogéneas. Esta división es conveniente, no por la esencia del mecanismo del proceso, sino por las fases de las sustancias participantes en la reacción.

La catálisis desempeña un papel importante, tanto en la naturaleza como en la tecnología. La selección apropiada de un catalizador significa que seremos capaces de llevar a cabo procesos con la adecuada velocidad y rendimiento.

En los procesos heterogéneos los componentes que reaccionan lo hacen en varias fases y la reacción tiene lugar en la capa límite, en la práctica, el caso más frecuente es la combinación de un cuerpo sólido con una fase líquida o gaseosa. Esta es la razón por la cual, en el caso de procesos heterogéneos, el transporte de una sustancia desde la fase líquida o gaseosa a la superficie del catalizador es de particular importancia.

La importancia práctica de la acción de un catalizador heterogéneo es que sea específico para la reacción adecuada. Distintos catalizadores pueden provocar que un proceso químico tome caminos completamente diferentes.

1.5.3 Adsorbentes y catalizadores para los compuestos de azufre

Los materiales empleados para la adsorción de H_2S y SO_2 deben poseer propiedades fisicoquímicas adecuadas, particularmente propiedades superficiales como área específica, tamaño y distribución de poro. Las moléculas de H_2S y SO_2 tienen tamaños muy pequeños, por lo tanto los mejores adsorbentes serán aquellos que tengan una gran microporosidad (tamaño de los poros en torno a 15\AA). Las características fisicoquímicas del H_2S y SO_2 se indican en la tabla 1.2.

Tabla 1.2
Características de componentes típicos de gases residuales

| Símbolo | Masa Molecular | Densidad (Kg/cm ³) | Densidad resp. aire | Vol.molar (Kmol/m ³) | P.Fusión (K°) | P.ebullic. (K°) |
|----------------------|----------------|--------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------|-----------------|
| SO_2 | 64,06 | 2,9263 | 2,2635 | 21,89 | 198,00 | 263,10 |
| H_2S | 34,08 | 1,5392 | 1,1906 | 22,14 | 187,60 | 212,80 |
| H_2O | 18,01 | 0,7680 | 0,5941 | 23,45 | 273,16 | 373,16 |
| N_2 | 28,02 | 1,2505 | 0,9730 | 22,40 | 63,00 | 77,40 |
| COS | 60,07 | 2,7200 | 2,1000 | 22,10 | 135,00 | 225,00 |
| CS_2 | 76,14 | 1,2610 | | | 164,60 | 319,40 |
| S | 32,07 | 2,0700 | | | 385,90 | 717,70 |

La información preliminar para estudiar la viabilidad de un adsorbente debe extraerse en base a sus propiedades termodinámicas. Un valor negativo de la energía de formación, indicaría una alta afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. La información obtenida a partir de cálculos termodinámicos nos informa del sentido que tomaría una reacción determinada hacia el estado de equilibrio, esto no necesariamente indica que el adsorbente va a ser efectivo en el proceso de adsorción. Otra característica importante de un adsorbente es su capacidad de regeneración, p.ej la facilidad con la que puede ser sometido a regeneración manteniendo sus propiedades después de varios ciclos de regeneración.

Para la adsorción de SO_2 y H_2S se emplean un alto número de adsorbentes de diferente naturaleza. A menudo son activados mediante la adición de un agente activante que a veces hace difícil clasificar el proceso como adsorción o catálisis.

1.5.3.1 Adsorbentes

Desde el punto de vista de su composición química, los adsorbentes pueden clasificarse como:

- Adsorbentes carbonosos
- Adsorbentes inorgánicos
- Absorbentes zeolíticos
- Adsorbentes mixtos
- Adsorbentes carbonosos

Los adsorbentes carbonosos suelen ser carbones activos obtenidos durante procesos térmicos en ausencia de aire, seguidos de una activación mediante vapor, gas y proceso químico. El carbón activo obtenido después del proceso de activación tiene una alta superficie específica con un gran número de microporos. Las materias primas para la obtención de carbones activos pueden ser: madera, carbón, tallos de plantas tropicales, cáscaras de nuez, etc....

Los carbones activos preparados empleando compuestos de metales tales como Cu, Ag, Hg, Au, Zn, Cd, Al, Co, Ni, Pd, Pt, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Sn, Pb, Mo ó W incrementan la cantidad del sulfuro de hidrógeno o mercaptanos adsorbido. La literatura de patentes sobre adsorción de SO₂ recomienda la utilización de adsorbentes carbonosos activados. Estos son típicamente carbón activo, semi-coque y coque en los cuales se deposita la fase activa. Los carbones activos tratados con ácido sulfúrico, yoduro, bromuro, cloruro armónico, compuestos de Ni y K, sulfato amónico, hidróxido sódico, en general son mejores adsorbentes que el carbón activo.

Carbones mezclados con silicio, óxido de aluminio o sílice-alúminas y pelletizados después de ser sometidos a una temperatura de 870-1270°K presentan una alta capacidad de adsorción que permite disminuir el contenido de SO₂ en el gas combustible de 2000 a 50 ppm. Cuando se añade cal (CaO, CaCO₃) al carbón activo, se obtiene un aumento en la capacidad de adsorción. Sobre este adsorbente se pueden observar diferentes procesos: Adsorción del SO₂ sobre el carbón activo, reacción química del SO₂ con el compuesto reactivo de cal y regeneración parcial del carbón.

- Adsorbentes Inorgánicos

Los adsorbentes más empleados en la industria son los óxidos de aluminio y el gel de sílice ácida. La alúmina se obtiene mediante la calcinación de hidróxidos de aluminio; bien de los trihidratados (gibbsita, bayerita) o de los monohidratados (boehmita, pseudoboehmita). El proceso térmico del hidróxido de aluminio lleva a la producción de diferentes óxidos de aluminio. Los grupos de óxidos de aluminio son:

- Baja temperatura; hasta 870 °K; α, γ y ζ - Al_2O_3 .
- Alta temperatura; hasta 1270 °K; ζ - Al_2O_3
- Por encima de 1270 °K ξ - Al_2O_3

Los tipos industriales de alúmina suelen contener γ - Al_2O_3 y menos frecuentemente α - Al_2O_3 . El área específica se sitúa entre 150 y 400 m^2/g y el radio de poro entre 60 y 100 Å.

Otro adsorbente de gran importancia es el gel del ácido silícico que se caracteriza por una gran porosidad. Se forma a partir de sílice amorfo hidratado ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) capaz de transformarse mediante un mecanismo de policondensación.

Las características estructurales del gel de sílice suelen ser las siguientes; área específica 300-750 m^2/g , radio medio de poro de 10 a 70 Å y densidad de 0,4 a 0,9 g/cm.

Los tipos industriales de gel de sílice se dividen en:

- Tamaño de poros de 45 a 100 Å
- Tamaño de poros de 18 a 35 Å
- Tamaño de poros de 8 a 20 Å

Otro adsorbente inorgánico empleado usualmente en la industria es el dióxido de titanio. Otros compuestos de titanio como el titanato de bario puede emplearse como adsorbente. Minerales naturales conteniendo Ca, Mg, Ba, Mn, Fe y Zn son conocidos como buenos adsorbentes estos metales y sus óxidos generalmente tienen una gran afinidad por el azufre.

-Adsorbentes zeolíticos

Las zeolitas representan un grupo separado de adsorbentes. Tanto las sintéticas como las naturales se emplean en la adsorción de SO_2 y H_2S . Las zeolitas son muy buenos adsorbentes y están caracterizadas por una alta afinidad hacia el azufre. Las zeolitas cristalinas, comúnmente conocidas como tamices moleculares, poseen grandes propiedades adsorbentes. Un tamiz molecular, seleccionado adecuadamente, favorece la adsorción selectiva de un componente

de la mezcla. La selectividad de las zeolita moleculares depende de factores como: tamaño de las moléculas a adsorber comparados con el tamaño de los poros de la zeolita; y el carácter polar de las moléculas adsorbidas.

-Adsorbentes mixtos

La composición de estos adsorbentes representan mezclas, frecuentemente pesos iguales de adsorbentes carbonosos e inorgánicos. Como ejemplos podemos citar: adsorbentes porosos para la desulfuración de gases producidos mezclando óxidos de Zn con grafito; óxido de aluminio mezclado con un agente que facilita la formación de poros como la azodicarbamida. Carbonato sódico mezclado con carbón p.ej. lignito, y sujeto a calentamiento por encima de 1150°K en medio reductor. Para gases secos se emplea un anión de intercambio macroporoso sujeto a reacción con etiléndiamina o propiléndiamina.

La adsorción de óxidos de azufre se produce por mezcla de materiales hidrofílicos, tales como óxido de aluminio, gel de sílice o aluminosilicatos con hierro en polvo y carbón.

1.5.3.2 Catalizadores para la eliminación de compuestos de azufre en gases de combustión.

En el proceso de extracción de azufre de gases que contienen compuestos de azufre, suele emplearse la catálisis de contacto. El mecanismo de contacto con el catalizador es complejo y diferentes catalizadores actúan para la misma reacción.

Hasta el momento no hay base teórica suficiente para seleccionar el catalizador adecuado, sin recurrir a la experimentación. El catalizador es seleccionado mediante un proceso de prueba y eliminación. Los mecanismos de reacción pueden establecerse en algunos casos, pero los conceptos e ideas no pueden generalizarse. En los procesos de contacto tienen una gran importancia la adsorción y la difusión. Las moléculas reaccionantes deben fluir de la fase gaseosa hasta alcanzar la superficie de contacto mediante su difusión y lo mismo ocurre con los productos formados. El proceso en la superficie de contacto comienza con la adsorción de la molécula. Se asume que solamente son adsorbidas aquellas moléculas adecuadas a la naturaleza de los centros activos

del catalizador. Es deseable que la superficie de contacto sea lo más amplia posible.

La obtención de azufre a partir de gases combustibles puede tener lugar en (Wieckowska, 1995):

-Catalizadores soportados en alúmina, así como óxidos de aluminio activados y con metales de los grupos VI, VIII, IX y X como promotores.

-Carbones activos, coques y semicoques, pudiendo estar promovidos con metales de los grupos VI, VIII, IX y X .

-Zeolitas naturales o sintéticas

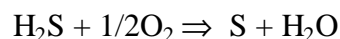
-Óxidos de titanio y circonio.

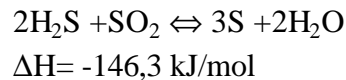
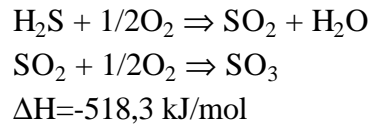
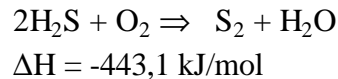
Los catalizadores empleados en la industria para la conversión de H₂S y SO₂ a azufre son, en primer lugar óxidos de aluminio, bauxita, y óxidos de aluminio activados, así como óxidos de aluminio modificados con elementos de los grupos VI, VIII, IX y X. Los elementos más empleados son Co, Mo, Ni, Cr, W y V.

Se obtienen catalizadores efectivos para la desulfuración saturando óxidos de aluminio con disoluciones acuosas de ytrio ó lantano. Se han empleado catalizadores de Ni-Mo/Al₂O₃ ó Cr-Mo/Al₂O₃ para la desulfuración de gases provenientes de una unidad Claus. El catalizador para la reacción de Claus también puede obtenerse mediante el tratamiento de una mezcla de bauxita y bohemita con una disolución de agua ácida y posterior secado.

Los catalizadores basados en óxidos de titanio y circonio son los más efectivos y selectivos en la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre, a pesar de su baja área superficial los catalizadores muestran una alta actividad hacia la reacción de oxidación.

El proceso de oxidación del sulfuro de hidrógeno tiene lugar en fase gaseosa de acuerdo a las siguientes reacciones:





La última reacción tiene una baja velocidad de reacción. Las sustancias porosas con un área superficial suficiente reducen la energía de activación de la reacción de oxidación del sulfuro de hidrógeno. En la práctica, todos los cuerpos sólidos porosos presentan actividad catalítica para la reacción de Claus (Alvarez, 1993). La reacción tiene lugar, con alta eficacia en el rango de bajas temperaturas. El parámetro de mayor importancia para la conversión es mantener una relación 2:1 entre el H_2S y el SO_2 .

Los catalizadores empleados en el proceso Claus han de tener una alta actividad, resistencia mecánica y baja desactivación. Varios materiales con las características físicas y químicas adecuadas se emplean en la actualidad. Los materiales más empleados son los óxidos de aluminio, bauxita y alúminas activadas. Las alúminas activadas son, a menudo modificadas con metales de los grupos VI, VIII, IX y X. Actualmente se está incrementando el uso de $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ó TiO_3 ; debido a su alta actividad. Otros catalizadores son los carbones activos, zeolitas y óxidos de hierro.

La composición química y la porosidad, especialmente el diámetro de poro, juega un papel primordial en la actividad de un catalizador Claus. Los carbones activados se caracterizan por una alta actividad pero baja selectividad. La presencia de agua o vapor hace disminuir su actividad, por esta razón son poco empleados.

La investigación ha conducido al uso de zeolitas en la reacción de Claus. Las zeolita se caracterizan por una alta selectividad y actividad. Sin embargo la presencia de agua provoca una reducción en la acidez de Lewis y la zeolita se desactiva. Varios autores citan la importancia de la porosidad del catalizador como uno de los factores más importantes en su actividad. Cuando el tamaño de los poros del catalizador es del mismo orden que la molécula de azufre adsorbida

(5-10 Å), el azufre es fuertemente adsorbido. La distribución de los meso y macroporos, también juega un papel importante en la actividad del catalizador.

1.6 Optimización de catalizadores

En la actualidad existe una demanda de métodos racionales para el desarrollo de nuevos catalizadores. Los esfuerzos realizados en esta dirección han llevado a un mayor conocimiento del fenómeno catalítico a nivel molecular. Desde el punto de vista industrial interesa disponer del camino más directo para la obtención de catalizadores utilizables comercialmente. En el diseño de un catalizador nos enfrentamos a dos problemas principalmente:

- El diseño de superficies catalíticas
- El diseño de partículas de catalizador y de su estructura porosa.

Con respecto al primer problema ha habido un considerable progreso durante los últimos diez años en métodos experimentales así como en aproximaciones teóricas. Se pueden encontrar en diferentes publicaciones como: van Santen (1990); Desjonqueres (1993); Somorjai (1994). La aplicación industrial de estos métodos está sólo en sus inicios.

Con respecto al segundo problema, el diseño de partículas de catalizador y de sus estructuras porosas, la situación es algo mejor. Según parece los primeros en realizar trabajos en este campo fueron Beskov y cols. en el periodo 1963-72, (Beskov, 1991). Sus resultados fueron empleados en la industria; en sus trabajos se investigó la influencia de la estructura porosa en la selectividad y la interacción entre una estructura porosa óptima y las dimensiones de la pastilla, así como las condiciones operacionales. Los parámetros de diseño deberían ser:

- La distribución de radio de poro
- La distribución de la longitud de poro
- La forma del poro
- La distribución de los centros activos.
- La conectividad, etc...

Los diferentes parámetros de diseño están limitados debido a las limitaciones físicas del material. DeLacey (1974) propuso un modelo de difusión simple y calculó la densidad óptima para catalizadores de composición fija. La reacción estudiada era de primer orden y reversible en condiciones isotermas.

Wohlfahrt (1982) estudió el diseño óptimo de pellets para diferentes reacciones. Hegedus (1980) empleó el modelo de poros al azar de Wakao y Smith para optimizar la estructura de poro de un catalizador para gases de escape de automóvil. El método de optimización fue el Complex desarrollado por Box en 1965. Los resultados de Hegedus indicaron un potencial significativo para la mejora del catalizador. Beekman y col. (1991) han desarrollado un modelo que describe la reducción del NO con NH₃ en los gases de combustión de una planta de energía, empleando un catalizador de tipo monolito de V-Ti. El modelo indicaba una mejora de hasta el 50% en la actividad empleando catalizadores con la estructura de poro optimizada. Beekman y col. (1991) han encontrado ciertos tipos de sílice sobre los que se puede desarrollar la estructura mencionada.

1.6.1 Influencia de la difusión

La predicción de la influencia de la difusión en la velocidad de reacción en catalizadores porosos es uno de los problemas fundamentales para la modelización de un catalizador (Sahimi, 1990). La aproximación más simple a este problema es la descripción del espacio poroso como un medio continuo consistente con su apariencia a escala macroscópica. El problema se convierte en predecir los parámetros efectivos que describen el transporte en el medio poroso. Para reacciones irreversibles de primer orden en régimen isoterma la ecuación de reacción-difusión es:

$$\nabla^2 C_A - (k/D_{\text{eff}})C_A = 0$$

Numerosos modelos y teorías han intentado predecir el valor de la difusividad efectiva, D_{eff} . La difusividad efectiva puede expresarse como:

$$D_{\text{eff}} = 1/\varepsilon \int D_A(r)f(r)dr = D_A(r) \varepsilon / \tau$$

donde D_A es el coeficiente de difusión molecular que puede calcularse empleando el método de Chapman-Enskog, o cualquiera de los citados en la bibliografía, $f(r)dr$ es la fracción de hueco de los poros en el intervalo $[r, r + dr]$ (Satterfield, 1970) y ε es la porosidad.

La tortuosidad τ representa el hecho de que la difusión en los poros no sigue el camino del flujo difusivo neto y también que el flujo está restringido por la geometría de los poros. El problema ahora es predecir los valores de la tortuosidad. El método empleado clásicamente ha sido determinar la difusividad

efectiva en ausencia de reacción y luego emplearla en la solución de la ecuación de difusión/reacción. Thiele (1939) representó el pellet como un solo poro y desde entonces ha habido otros modelos más complicados para predecir la difusividad efectiva. Wheeler (1951) consideró que los poros tenían un ángulo medio de 45° respecto a la dirección de difusión y obtuvo un valor de $\tau = 2$. Un valor de $\tau = \sqrt{3}$ fue propuesto por Weisz y col. (1962). Johnson y Stewart (1965) y también Feng y col. (1973) desarrollaron el modelo de poro-paralelo que da un valor de $\tau = 3$ para un conjunto de poros orientados al azar.

El modelo de micro-macroporo de Wakao y col. (1962) fue propuesto para modelizar estructuras de poro bidispersas ocasionadas en catalizadores pelletizados, estos últimos modelos han sido ampliamente empleados y probados para determinar tortuosidades a partir de datos experimentales de difusión. El modelo de poros al azar considera la difusión de Knudsen así como la difusión molecular. El modelo se basa en las siguientes ecuaciones:

$$D_K = 9,7 \times 10^3 r_{\text{macro or micro}} (T / M_A)^{1/2}$$

$1/D = [1/D_A + 1/D_k]$; se calcula para micro y macroporos

Donde D corresponde a la difusividad combinada

Teniendo en cuenta lo anterior, la difusividad efectiva del catalizador se calcula según:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{\text{macro}} \cdot \epsilon_M^2 + \epsilon_m^2 \cdot (1 + 3\epsilon_M) \cdot D_{\text{micro}}}{(1 - \epsilon_M)}$$

En estudios experimentales bajo condiciones de difusión Satterfield y col. (1968) han obtenido valores de tortuosidad entre 2,8 y 7,3, para un gran número de catalizadores comerciales, se determinó que para la mitad de las muestras la tortuosidad tenía un valor de 4 aún variando su estructura macroporosa. Froment y col. (1990) determinaron que valores entre 4 y 5 eran los más frecuentes. Beekman y col. (1979) emplearon un modelo de poros al azar, con una red de Bethe en la que cada poro está conectado a otros dos, para modelizar la desactivación de catalizadores. Froment y col. (1990.) calcularon una tortuosidad de 4 para este modelo bajo condiciones de restricciones difusionales. Bathia (1986) llevó a cabo un tratamiento estadístico de un modelo de poros al azar y

encontró que el número de coordinación de los poros y las condiciones de operación también influyen los valores de la tortuosidad.

1.7 Termodinámica de la reacción de Claus

La primera investigación intensiva de la termodinámica de la reacción de Claus, fue realizada en 1953 por Gamson y Elkins (Gamson, 1953). Los resultados de sus cálculos de equilibrio se representan en la figura 1.4. Estos resultados están basados en los datos termodinámicos disponibles en la época, que para las formas alotrópicas del azufre eran correspondientes a medidas de los años 1909 y 1937 realizados por Preuner y col. (1909); estos datos consideraban las especies S_2 , S_6 y S_8 .

Desde 1953, se ha confirmado la presencia de especies del azufre distintas de las citadas, en los trabajos de Berkowitz y cols.(1963), que también midieron la composición de las mezclas de azufre saturadas a diferentes temperaturas. Las medidas de la presión de vapor del azufre, realizadas por West y col. (1929) comprenden un rango de temperaturas que va desde la temperatura ambiente hasta la crítica. Sin embargo, los resultados publicados por los diferentes investigadores no siempre concuerdan.

Aun reconociendo la presencia de diferentes especies del azufre, muchos trabajos asumen, que el no considerar la presencia de todas las formas alotrópicas, no tiene una gran influencia en el cálculo del equilibrio Claus, aunque si se consideran todas las especies para los cálculos del punto de rocío. En el Anexo 1 se indican los valores de las propiedades físicas empleadas en los cálculos para cada compuesto interviniente en la reacción de Claus.

1.7.1 Cálculo del equilibrio químico

Existen dos métodos aptos para calcular el equilibrio químico de la reacción de Claus. Estos métodos son: el método de la constante de equilibrio y el método de la minimización de la energía libre. Se han conseguido resultados análogos con ambos métodos, si bien, según algunos autores, el método de minimización de la energía libre posee alguna ventajas, como son:

- a) Tiene un carácter más general, al no ser necesario el conocimiento de las reacciones que ocurren en el reactor.
- b) Posee menos dificultades de cálculo

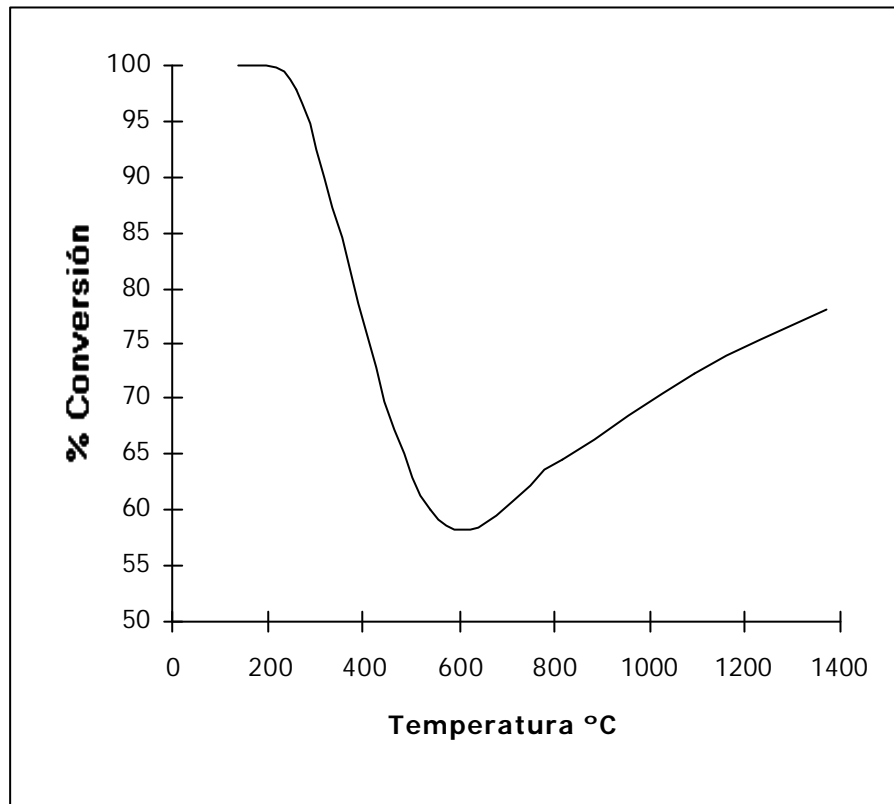


Figura 1.4 Curva de equilibrio de la reacción de Claus

En la bibliografía se encuentran numerosos ejemplos de cálculo empleando el método de minimización de la energía; como son los trabajos de Ma (1972), Boyd (1976), Gordon (1971). Gamson y Elkins (1953) realizaron el primer cálculo del equilibrio Claus empleando el método de la constante de equilibrio. Opekar y col.(1966) elaboraron un programa empleando el método de la constante de equilibrio y que calculaba el equilibrio de la reacción. Lees (1970) empleó el método de minimización de la energía para simular reactores reales. Boas y col.(1971) realizaron una simulación empleando el método de minimización de energía que permitía simular plantas reales. Maadah y col.(1978) modificaron el programa de minimización NASA SP-273 para la reacción Claus,

empleando hasta cincuenta especies distintas, entre ellas diez formas alotrópicas de azufre.

Person y col. (1985) realizaron un programa de ordenador, basado en la minimización de energía, a fin de simular el comportamiento de los catalizadores Kaiser. En 1987 Wen y cols. desarrollaron un programa de minimización que incluía una aproximación a la cinética de los reactores. También en 1987, ALCOA desarrolló un programa llamado SOLGASMIX (Chou, 1987), basado en la minimización de energía libre a fin de analizar el comportamiento de sus catalizadores.

Bragg (1981) realizó un modelo que permitía simular, desde un punto de vista operativo, una planta real y empleaba el método de minimización, también permitía simular un comportamiento adiabático de los reactores. En los últimos años la empresa Bover Western Research ha comercializado el programa SULSIM que permite la simulación de unidades Claus. Este programa también está basado en la minimización de energía libre.

La elección del método de cálculo del equilibrio químico, es un tema de preferencia y disponibilidad de datos termodinámicos, ya que resultados análogos, se han obtenido de ambas maneras. A continuación pasamos a describir brevemente la base de ambos métodos:

1.7.1.1 Método de la constante de equilibrio

En las siguientes ecuaciones se exponen las relaciones entre la constante de equilibrio de una reacción, su energía libre standard de reacción y la composición de las fases presentes:

$$\ln K = \sum v_i \ln p_i = \sum v_i \ln (x_i P) = - G/RT \quad [1.5]$$

siendo K : La constante de equilibrio

v_i : el coeficiente estequiométrico de cada componente

P_i : La presión parcial del componente i en fase gas

P : La presión total

G : La variación de la energía libre para cada reacción

R,T : La constante de los gases y la temperatura

x_i = fracción molar del componente i

En esta ecuación se supone comportamiento ideal de los gases

Por otra parte en una reacción los moles finales de un componente se pueden expresar de la siguiente manera:

$$n_i = n_{i0} + v_i e$$

Siendo n_{i0} los moles iniciales, v_i el coeficiente estequiométrico y e la extensión de la reacción. Si e es positivo, la reacción transcurre hacia la derecha, y si es negativo hacia la izquierda, no existiendo reacción si es cero.

En un sistema de reacción, como el de Claus, se pueden plantear m ecuaciones linealmente independientes de la forma de la ecuación [1.5] correspondiente a cada una de las m reacciones individuales y en función de las extensiones de cada reacción tenemos:

$$\begin{aligned} f_1(e_1, e_2, \dots, e_m) &= 0 \\ f_2(e_1, e_2, \dots, e_m) &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ f_m(e_1, e_2, \dots, e_m) &= 0 \end{aligned} \quad [1.6]$$

resolviendo este sistema de ecuaciones con la restricción de que n_i debe ser siempre positivo, obtendremos los valores de equilibrio de las especies implicadas. El procedimiento secuencial empleado es el siguiente:

1. Fijar temperatura y presión del sistema, así como las cantidades iniciales de reaccionantes en moles.
2. Determinar los valores de K_n para cada reacción, mediante correlaciones en función de la temperatura.
3. Estimar los valores de las extensiones de cada reacción (e_1, e_2, \dots, e_m). Se calculan los valores de n_i a partir de la ecuación $n_i = n_{i0} + v_{ij} e_j$
4. Se calcula $x_i = n_i / n_T$ (si $x_i = 0$ se asimila a 10^{-10})
5. Se evalúa cada $f_i = (-\ln K, \ln x_i P)$ a partir de la ecuación [1.5]

7.- Se resuelve el sistema planteado .

1.7.1.2 Método de minimización de la energía libre

En este método la energía libre total del sistema se minimiza empleando la energía libre molar de cada especie y manteniendo la conservación del número de átomos de cada elemento. Considerando una reacción o sistema de reacciones, que produzca n productos, a partir de m reactantes diferentes, la conversión de equilibrio de cada especie, cuyos moles se representan por n_j , se obtiene minimizando la expresión:

$$G(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum n_j [(\Delta G_T)_j / RT + \ln (n_j \cdot P)]$$

sujeta a las restricciones del balance de masa :

$$\sum a_{ij} \cdot n_j = b_i \quad (i= 1,2,\dots) ; \quad n_j \geq 0 \text{ para cualquier } j$$

donde: $G(n_1, n_2, \dots, n_N)$ es la energía libre total del sistema en calorías.

$\Delta(G_T)_j$ es la energía libre de formación a la temperatura $T(^{\circ}\text{K})$ para la especie j , definida a partir de sus elementos constituyentes en sus estados de referencia, cal/mol

b_i es la suma total de átomos gramo o gramos mol del elemento i , presentes en los reactantes

a_{ij} son el numero de átomos del elemento i de los reactantes presentes en los productos j

1.7.2 Análisis del equilibrio químico de la reacción de Claus

En la figura 1.5, se muestra la comparación del equilibrio Claus empleando el método de la constante de equilibrio y el método de minimización de energía libre, en estos cálculos se han incluido todas la formas alotrópicas del azufre (S_2, S_3, \dots, S_8); todas las curvas se han calculado sin considerar condensación de azufre y su eliminación del sistema, según los resultados a temperaturas inferiores a 119°C se formará azufre líquido.

La forma de la curva de equilibrio es el resultado directo de la dependencia de la composición del azufre vapor con la temperatura; las especies de alto peso molecular predominan a bajas temperaturas y las de bajo peso molecular lo hacen a altas temperaturas, por esto, para un número fijo de átomos de azufre, se forman menos moléculas a bajas temperaturas, lo cual hace disminuir la presión parcial del azufre vapor y, desplaza el equilibrio a la derecha incrementando la conversión. Lo contrario es cierto a altas temperaturas. Es este mismo fenómeno el que causa el que a bajas temperaturas aumente la conversión y a altas temperaturas disminuya.

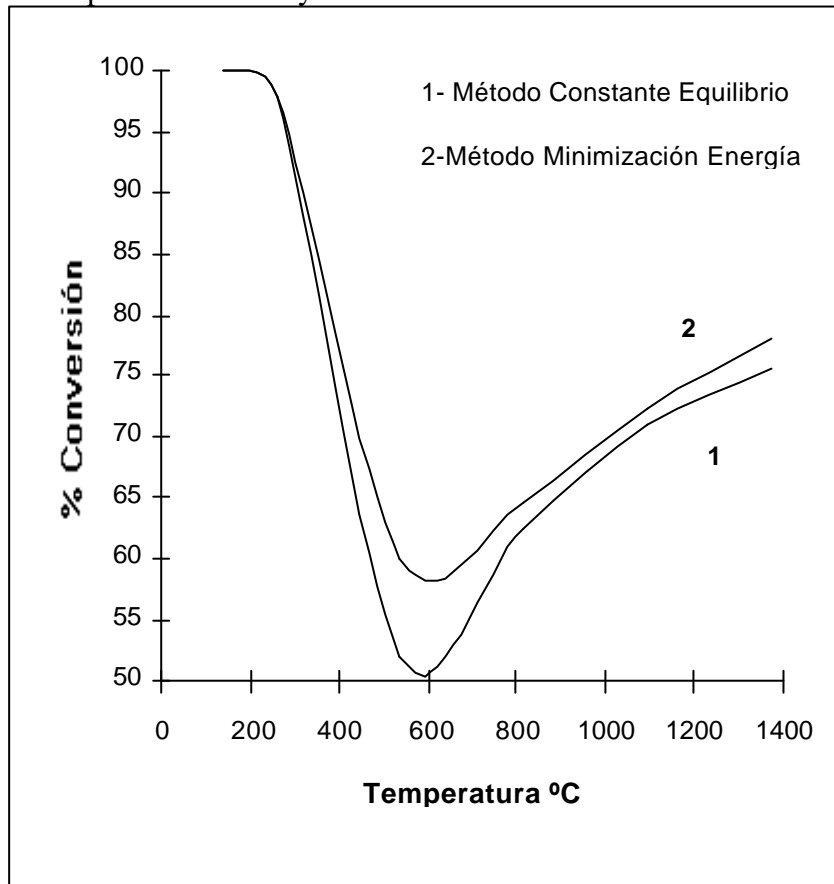
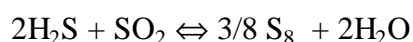
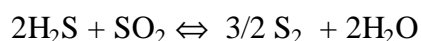


Figura 1.5

Debido a la gran influencia de la composición del azufre vapor, G.Paskall (1979) ha investigado el efecto de restringir el número de especies en el vapor de azufre, en los cálculos del equilibrio. La posición más extrema es que sólo esté presente una especie de azufre, representado por las ecuaciones:



Los cálculos de equilibrio para estas dos situaciones restringidas, se muestran en la figura 1.6. Los datos de energía libre, indican que la primera reacción no va a tener lugar por debajo de 550°C, y la segunda reacción no va a tener lugar por debajo de 1000°C. Como la práctica demuestra, la reacción tiene lugar en todo el rango de temperaturas, luego la hipótesis anterior es falsa.

Con objeto de obtener un modelo continuo para todo el rango de temperaturas, es necesario permitir la coexistencia de, al menos, dos especies de azufre vapor; una en cada región de temperatura. En la figura 1.6 se ha representado este caso y se han ido añadiendo especies de azufre hasta obtener los resultados anteriores. Se observa que la conversión se va incrementando a medida que aumentamos el número de formas alotrópicas de azufre consideradas. De lo expresado anteriormente, se deduce que es muy importante tener en cuenta el rango de temperatura de operación, para analizar cuantas especies de vapor hemos de incluir en los cálculos de equilibrio; por encima de 1200°C sólo es significativo el S₂, y por debajo de 200°C, sólo debemos tener en cuenta el S₈; por lo tanto en el intervalo 200-1200° cuantas más especies de azufre se incluyan más preciso será el cálculo del equilibrio.

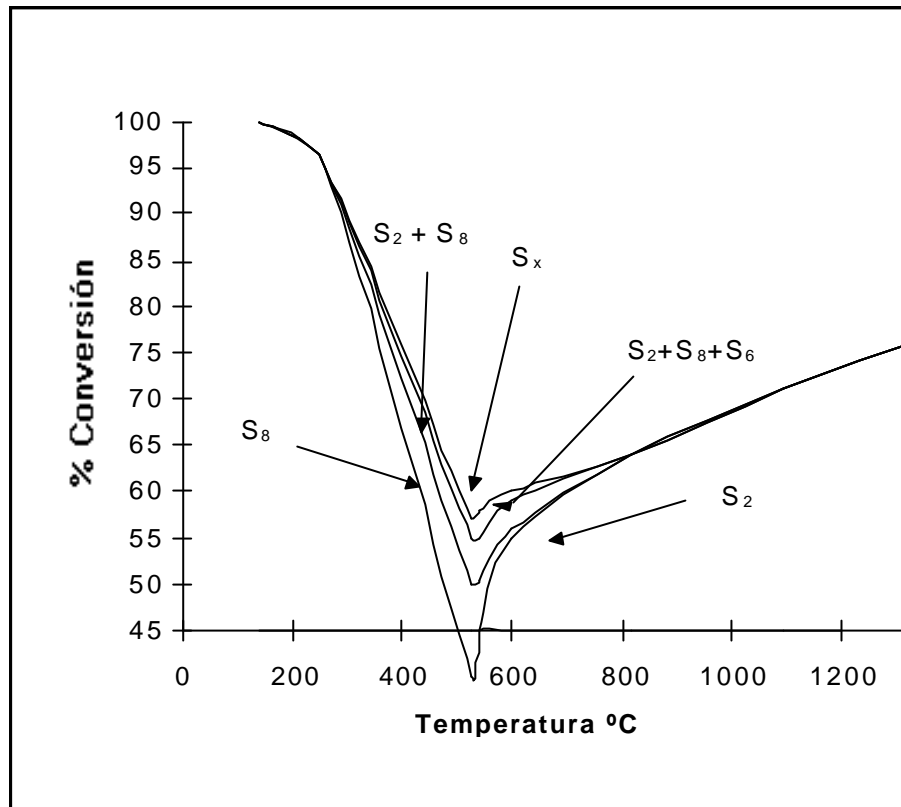
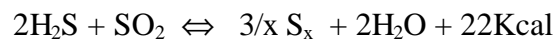


Figura 1.6 Efecto del número de especies consideradas en el cálculo del equilibrio

1.8 Catalizadores para la reacción de Claus

La conversión del H_2S a azufre en la etapa térmica de la reacción Claus, está limitada termodinámicamente a valores máximos en torno al 75%, para obtener valores superiores de conversión, es necesario extender la reacción a bajas temperaturas donde la conversión se ve favorecida termodinámicamente. La baja velocidad de reacción en estas condiciones obliga al empleo de catalizadores. La reacción predominante en los reactores Claus, es:



Empleando más de un reactor, eliminando el azufre producido mediante condensación del mismo, y trabajando en cada reactor a menor temperatura, es posible obtener conversiones del 98% respecto a la concentración de ácido sulfhídrico en la carga.

El catalizador más empleado en unidades de recuperación de azufre es la alúmina activada, de forma esférica y sin promotores. El catalizador se obtiene a partir de alúmina hidratada, a la cual se le ha eliminado el agua mediante calentamiento para producir una fase alúmina de transición. Las propiedades deseables en un catalizador para la reacción de Claus incluyen: alta actividad catalítica, disponibilidad, bajo coste, alta resistencia a la desactivación y envejecimiento, buena resistencia mecánica, baja resistencia al flujo de gas y una alta resistencia a la atrición. En general las bauxitas y alúminas activadas, son los catalizadores empleados.

La actividad de un catalizador depende en general de sus propiedades físicas y químicas: composición, estructura química, tamaño de partícula, porosidad y área superficial. La destrucción de alguna ó todas estas propiedades reducirá la actividad del catalizador. Además de la actividad, los factores que afectarán al rendimiento de un catalizador incluyen: temperatura, presión, concentración de reactantes y productos, así como el tiempo de contacto.

Los catalizadores Claus, deben tener una estructura de poro apropiada que minimice los microporos, ($d < 10 \text{ \AA}$) para evitar la condensación de azufre a las condiciones de operación de las plantas de azufre; maximice los mesoporos (20 \AA a 200 \AA) que suministran una gran área superficial y por tanto altas conversiones; y también maximice los macroporos ($> 200 \text{ \AA}$) que faciliten la difusión de los reactivos y productos a los centros activos.

Los requisitos de la unidades Claus, obligan a garantizar que la reacción llega al equilibrio en cada uno de los lechos catalíticos. La bauxita fresca, generalmente satisface esta condición; el equilibrio se obtiene en los primeros treinta centímetros del lecho de catalizador. Para las mismas condiciones la alúmina es generalmente mucho más activa que la bauxita, siendo el catalizador más empleado.

En las tablas 1.3 a y b, se muestran los diferentes resultados obtenidos por varios autores, para ensayos experimentales de la reacción de Claus.

1.8.1 Desactivación de catalizadores para la reacción de Claus

En general, para cualquier catalizador Claus fresco, la actividad no es un problema, y es relativamente fácil conseguir la conversión de equilibrio en los primeros centímetros de catalizador. El mayor problema es el deterioro de la actividad del catalizador, este deterioro está relacionado más con contaminantes

en la alimentación del reactor y problemas operacionales que con las propiedades intrínsecas del catalizador.

En la mayoría de las plantas de azufre, la altura del lecho catalítico es de, aproximadamente dos metros; con catalizadores frescos la reacción alcanza el equilibrio en los primeros 10 a 30 centímetros de catalizador. A medida que la desactivación del catalizador tiene lugar, la conversión no se ve afectada hasta que la totalidad del lecho está desactivado y no se consigue la conversión de equilibrio. A partir de este momento, se dice que la conversión en el lecho está limitada cinéticamente. Este hecho se caracteriza por una disminución del incremento de temperatura en el lecho debido a la exotermicidad de la reacción de Claus.

Los mecanismos de desactivación se pueden agrupar en dos categorías: la primera categoría contiene aquellos mecanismos que implican cambios en las propiedades estructurales intrínsecas del catalizador, entre ellas podemos agrupar :

-Disminución del área superficial debido a destrucción térmica de la estructura del catalizador,

-Cambios de fase, sinterización y atrición.

Tabla 1.3 (a)

| Referencia | Catalizador | Diametro. | Área | Temp. | t | Conc. | Conv. |
|-------------------------------------|-------------|-----------|-------------------|-------------|---------|---|-------|
| | | mm | m ² /g | °K | se g | H ₂ S/SO ₂ /H ₂ O | % |
| Kerr,Paskall,Ba llash (1976a) | Alumina | 2,0-4,0 | 300 | 505- 511 | 3 | 1,6/0,8/2 7 | 74 |
| | Bauxita | 2,0-4,0 | 240 | 505- 511 | 3 | 1,6/0,8/2 8 | 73 |
| Burns,Lippert, Kerr (1974) | Porocel | 4,0-8,0 | 224 | 505 | 5 | 1,5/0,75/ 25,4 | 82 |
| | Porocel | 2,0/4,0 | 235 | 505 | 5 | 1,5/0,75/ 25,5 | 80 |
| | Bauxita 1 | 2,0-3,0 | 251 | 505 | 5 | 1,5/0,75/ 25,6 | 74 |
| | Bauxita 2 | 3,0-4,0 | 243 | 505 | 5 | 1,5/0,75/ 25,7 | 79 |

| | | | | | | | |
|-----------------------------|--------------|---------|-----|-----|-----------|---------------------|------|
| | Alumina 1 | 5,0-8,0 | 368 | 505 | 5 | 1,5/0,75/ 25,8 | 82 |
| | Alumina 2 | 5,0-8,0 | 275 | 505 | 5 | 1,5/0,75/ 25,9 | 74,2 |
| | Alumina 3 | 4 | 310 | 505 | 5 | 1,5/0,75/ 25,10 | 78,2 |
| Pearson (1978) | Alumina S201 | 3,0-6,0 | 98 | 548 | | | 85 |
| | Alumina S201 | 3,0-6,1 | 146 | 548 | | | 55 |
| | Alumina S201 | 3,0-6,2 | 186 | 548 | | | 98 |
| Gamson,Elkins (1953) | Porocel | 4,0-8,0 | 224 | 503 | 15 | 6,78/3,3 9/26,83 | 97,9 |
| | Porocel | 4,0-8,0 | 224 | 533 | 15 | 6,78/3,3 9/26,84 | 96,7 |
| | Porocel | 4,0-8,0 | 224 | 573 | 15 | 6,78/3,3 9/26,85 | 94,8 |
| | Porocel | 4,0-8,0 | 224 | 503 | 7,5 | 6,78/3,3 9/26,86 | 96,9 |
| Dalla Lana (1978) | Porocel | 4,0-8,0 | 224 | 573 | 1,8 75 | 6,78/3,3 9/26,94 | 92,9 |
| | Alumina | | | 450 | 3,6 | 6,14/3,0 7/21,5 | 92 |
| | Alumina | | | 500 | 3,6 | 6,14/3,0 7/21,6 | 96 |
| | Alumina | | | 550 | 3,6 | 6,14/3,0 7/21,7 | 99 |
| | Alumina | | | 600 | 3,6 | 6,14/3,0 7/21,8 | 99 |

Tabla 1.3 (b)

| Referencia | Catalizador | Diametro | Área | Temp. | t | Conc. | Conv. |
|-----------------------|--------------|----------|-------------------|-------|------|--|-------|
| | | mm | m ² /g | °K | seg. | H ₂ S/SO ₂ / H ₂ O | % |
| Pearson (1977) | Alumina S201 | 3,0-6,0 | 350 | 408 | 6,55 | 0,75/0,375 /33,8 | 98 |
| | Alumina S201 | 3,0-6,0 | 148 | 408 | 6,55 | 0,75/0,375 /33,9 | 97 |
| | Alumina S201 | 3,0-6,0 | 82 | 408 | 6,55 | 0,75/0,375 /33,10 | 97 |
| | Alumina S201 | 3,0-6,0 | 32 | 408 | 6,55 | 0,75/0,375 /33,11 | 95 |

| | | | | | | | |
|----------------------------------|--------------|-------|-----|-----|------|-------------|----|
| Chou (1987) | Alumina S100 | 3,175 | 340 | 493 | 3,6 | 1,0/0,5 | 98 |
| | Alumina S100 | 3,175 | 340 | 493 | 0,72 | 1,0/0,5 | 88 |
| Pearson (1973) | Alumina S201 | | 320 | 548 | 3,6 | 4,0/2,0/8,0 | 83 |
| | Alumina | | 49 | 548 | 3,6 | 4,0/2,0/8,0 | 55 |
| | Bauxita | | 184 | 548 | 3,6 | 4,0/2,0/8,0 | 75 |
| | Co-Mo | | 270 | 548 | 3,6 | 4,0/2,0/8,0 | 84 |
| | Alumina S501 | | 270 | 548 | 3,6 | 4,0/2,0/8,0 | 85 |
| Alvarez, Me ndioroz (1995) | Alumina | | 208 | 373 | 36 | 8,0/4,0 | 98 |
| | Zeolita | | 920 | 373 | 36 | 8,0/4,0 | 99 |
| | Burrus | | 349 | 373 | 36 | 8,0/4,0 | 95 |
| | Myta | | 127 | 373 | 36 | 8,0/4,0 | 93 |
| | Silice | | 140 | 373 | 36 | 8,0/4,0 | 42 |

Estos mecanismos son irreversibles y aunque pueden minimizarse sus efectos no se pueden eliminar totalmente. Para las condiciones de operación de la reacción de Claus son en general muy lentos. La mayor desactivación del catalizador se debe a temperaturas excesivas de operación durante las maniobras de arranque y parada de la unidad de recuperación de azufre.

La pérdida de superficie debida a las altas temperatura, también llamada envejecimiento térmico, es el descenso gradual del área superficial a las condiciones de operación normales de una unidad Claus. Es un fenómeno irreversible y se debe al colapso de los poros más pequeños debido a la temperatura; el resultado es una disminución del área superficial y, por tanto, de la conversión. La pérdida de superficie es función del tiempo y de la temperatura.

La mayoría de los catalizadores son térmicamente estables hasta 480°C. Al ser la pérdida de superficie un fenómeno irreversible, solamente una cuidadosa estabilidad en la operación que evite las altas temperaturas y la adecuada instalación de termopares a lo largo del reactor, que permitan conocer las temperaturas en el reactor, son las medidas para que la vida útil del catalizador se cumpla, de dos a seis años.

Cuando la alúmina activada se ve sometida a altas presiones parciales de vapor de agua, puede producirse la rehidratación de la alumina. A las temperaturas normales de operación y a bajas presiones parciales de vapor de agua, el catalizador sufrirá la rehidratación lentamente. Sin embargo, si se inyecta vapor a menos de 175°C, debido a causas operacionales, se producirá una rápida pérdida del área superficial del catalizador.

La segunda categoría engloba agentes externos a la reacción y que, mediante reacción química o simplemente por deposición sobre la estructura porosa del catalizador, impiden el acceso de los reactantes hacia los centros activos. Los principales mecanismos en esta categoría son: sulfatación, cenizas, sales y productos de corrosión de las tuberías. En general la desactivación debida a estos mecanismos es reversible. Muchas veces es necesario eliminar la fuente de productos contaminantes para evitar problemas crónicos de desactivación.

La desactivación debida a coque, depende en gran manera de la estructura del depósito carbonoso. Las cenizas como las formadas en el cracking del CS_2 o mediante la combustión subestequiométrica de hidrocarburos ligeros no desactiva el catalizador, es más, el carbón activo se empleó originalmente como catalizador Claus. Este tipo de depósito puede convertirse en un problema, si se deposita en cantidades tales que ocasione problemas de pérdida de carga a través del lecho ó contamine el azufre producido. Los depósitos de carbón de tipo cristalino, desactivan rápida y permanentemente el catalizador. Este tipo de material encapsula los pellets de catalizador con un recubrimiento que bloquea el acceso de los reactivos a los centros activos.

1.8.1.1 Condensación de azufre

Shoofs (1985) ha analizado el problema de la condensación del azufre sobre el catalizador, haciendo un estudio de la condensación en los poros, y como se ven influenciados por el tamaño de los mismos. Kelvin (1870) confirmó que la presión de vapor de un líquido contenido en un capilar de pequeño diámetro, es menor que la presión de vapor del líquido en una superficie libre. Para el caso en que se analice la evaporación de un líquido en un poro parcialmente lleno, obtuvo la expresión:

$$d = \frac{-4\gamma V \cos\theta}{RT \ln(p/p_0)} \quad [1.7]$$

donde,

d = Diámetro del capilar o poro que contiene el líquido condensado, cm

γ = Tensión superficial del líquido, dina/cm

V = Volumen molar del líquido, cc/mol

θ = Ángulo de contacto, °

$R = 8,314E7$, erg/mol°K

T = Temperatura absoluta, °K

p = Presión parcial del gas que condensa en el capilar o poro, mmHg

p_o = Presión de vapor normal del líquido, mmHg

Esta ecuación suministra la base para estimar el tamaño de los poros y su distribución en el método de adsorción de nitrógeno. Modificándola, con la hipótesis de Cohan (1938) en la que postulaba el hecho de que, los poros en condensación se llenan radialmente y en evaporación lo hacen verticalmente, obtenemos:

$$d = \frac{-2\gamma V}{RT \ln (p/p_o)} \quad [1.8]$$

Esta ecuación puede emplearse en poros cuyos diámetros son, al menos, cuatro veces mayores que la molécula del líquido implicado. Para la condensación del azufre puede emplearse para poros de al menos 15Å de diámetro. Los poros con diámetros más pequeños que los obtenidos a partir de la ecuación [1.8], probablemente no tendrán actividad catalítica debido a que los reactantes no tendrán acceso al mismo.

En reactores con baja temperatura de operación, pero por encima del punto de rocío, la deposición de azufre en el interior de los poros del catalizador mediante adsorción y condensación capilar, puede impedir el acceso de los reactivos a los centros activos, y por lo tanto producir una limitación cinética de la conversión en el lecho. Este tipo de desactivación temporal puede remediarse, elevando durante cortos periodos de tiempo la temperatura de los reactores en unos 15-20°C y eliminando el azufre depositado. Después de 24 a 36 horas, la temperatura del reactor se reduce lentamente a la temperatura normal de operación. Este método, conocido como "heat soak", es ampliamente empleado en la industria.

1.8.1.2 Sulfatación

La sulfatación de los centros activos, se considera la principal causa de desactivación en catalizadores Claus. Desafortunadamente, una cierta proporción de sulfatación es inevitable debido a la quimisorción del SO₂ (Ziolek, 1991). La

quimisorción del SO_2 alcanza el equilibrio a valores del 2 a 4% en peso. En mayor escala los niveles de sulfatación pueden incrementarse rápidamente debido a la formación de SO_3 o al paso de O_2 desde la etapa de combustión, por un mal estado o mala operación de los quemadores de gas ácido. En la tabla 1.4 se muestra un análisis típico de catalizadores Claus frescos, semidesactivados y desactivados:

Tabla 1.4
Análisis de catalizadores Claus

| Catalizador | Área Superficial | Azufre | SO_2 | Carbón |
|-------------|-----------------------|--------|---------------|---------|
| | m^2/g | % peso | % peso | % peso |
| Fresco | 325-340 | 0 | 0 | 0 |
| Semidesac. | 200-250 | 0-4 | 2-4 | 0,1-0,5 |
| Desac. | 0-25 | 5-7 | 1-3 | |

La sulfatación es reversible, mediante agentes reductores que eliminen el sulfato de la superficie del catalizador. La presencia de varios agentes reductores en la corriente de proceso (H_2S , S_x , H_2O), hace posible la regeneración del catalizador en línea.

El proceso de regeneración en línea, usualmente empleado, consiste en la modificación de la relación aire-gas ácido, a fin de forzar la presencia de una mayor proporción de H_2S en la corriente de carga a los catalizadores. Esto se consigue con relaciones $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ entre 2,5-10. Después de 24-36 horas, la planta retorna a su condición de operación normal. Se recomienda realizar esta operación, al menos una vez al mes para mantener el catalizador activo.

1.8.2 Cinética de la reacción de Claus

La medida y correlación de las velocidades de reacción para especies como el H_2S , SO_2 , H_2O , S_x ,..., en reactores Claus, representa un problema experimental complejo. Los primeros trabajos comenzaron en la Universidad de Alberta en 1965, dirigidos por Dalla Lana (1978). En aquel momento, el único trabajo fiable disponible era el realizado en 1953 por Gamson y Elkins. Hasta mediados de los años setenta se realizaron diferentes trabajos empleando como

catalizador la bauxita y la alúmina activada, la temperatura de trabajo estaba en el intervalo de 483-563°K, se empleaba un reactor diferencial a una presión constante de 830 mmHg. Las expresiones obtenidas de estos trabajos en la Universidad de Alberta fueron del tipo:

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = k_0 \cdot \exp(-7440/RT) \cdot \frac{[\text{p}_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \text{p}_{\text{SO}_2}^{0.5}]}{[1 + b \cdot \text{p}_{\text{H}_2\text{O}}]}$$

donde b es constante.

En este trabajo los valores de conversión obtenidos estaban lejos de los valores de equilibrio. Posteriormente, empleando un método analítico basado en la fotometría infrarroja, y empleando alúmina como catalizador condujo a la obtención de la siguiente ecuación de velocidad:

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = k_0 \cdot \exp(-7440/RT) \cdot \frac{[\text{p}_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \text{p}_{\text{SO}_2}^{0.5}]}{[1 + b \cdot \text{p}_{\text{H}_2\text{O}}]^2}$$

donde la constante b , coincidía con la ecuación precedente. Debido a la similitud de estas dos ecuaciones, obtenidas independientemente para dos catalizadores distintos, se justificaba su uso con propósitos de diseño.

Burns y cols.(1974) proponen un sistema de elección de catalizadores para la reacción de Claus. Los autores proponían una expresión de primer orden con respecto al sulfhídrico $-r_{\text{H}_2\text{S}} = k \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$ y empleando la ecuación de Thiele-Wheeler obtenían la relación:

$$\log (\% \text{Conversión}) = 4/S_v \cdot (6 \cdot v_a \cdot k)^{1/2} \cdot (V/R)$$

donde S_v , es la velocidad espacial del gas, v_a la velocidad molecular media, k es la constante de velocidad, V el volumen de poro y R el diámetro de partícula del catalizador (Sato, 1973). La ecuación fue comprobada sobre un reactor isoterma con alúmina y bauxita a 520°K.

Kerr y cols. (1976a), proponen una ecuación de segundo orden para la velocidad de reacción :

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = 24148/v_a \cdot \exp(-2526/T) \cdot [-x_{\text{H}_2\text{S}} \cdot x_{\text{SO}_2} + 1/K \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{S}_x}]$$

donde v_a es la velocidad lineal del gas. El catalizador empleado era la bauxita y la alúmina activada. El modelo se desarrolló a partir resultados experimentales en un reactor isoterma y condiciones de operación similares a las utilizadas en una planta industrial. Los parámetros que influían en la velocidad de reacción, eran los siguientes:

- La concentración de los reactantes a la entrada
- La concentración de productos a la salida
- El tiempo de residencia en el reactor
- La temperatura del gas
- La actividad del catalizador

La energía de activación determinada a partir de los resultados obtenidos fue de 5,02 Kcal/g-mol; este resultado coincidía con el obtenido por George (1974) de 5,5 Kcal/g-mol. George empleó como catalizador cobalto y molibdeno sobre alúmina, operando a 523°K en un reactor integral de lecho fijo. La ecuación obtenida por George (1974) fue:

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = k \cdot \frac{[p_{\text{H}_2\text{S}}]}{[1+0,1 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}]}$$

Grancher (1978) realiza una serie de experimentos cinéticos, empleando alúmina como catalizador y diferentes condiciones de operación; aunque no publicaba la ecuación de velocidad, reflejaba que ésta era de primer orden con respecto al ácido sulfhídrico, de orden 0,5 respecto al SO_2 y era inhibida por el agua. En el trabajo se reflejaba que la reacción estaba limitada por la velocidad de difusión interna en los poros, más precisamente por los macroporos. La reacción también está limitada por la transferencia de materia si la velocidad de los gases es demasiado baja. Por lo tanto, los catalizadores óptimos debían tener un tamaño de partícula pequeña y un macroporosidad alta. La validez del modelo cinético fue verificada en una planta industrial en Lacq (Francia) empleándose para optimizar las unidades Claus instaladas en los yacimientos de gas natural, situados en esa localidad.

Quet (1980) estudió la sulfatación de la alúmina y su efecto sobre la actividad del catalizador, dando una ecuación de velocidad válida para temperaturas superiores a 540°K. La ecuación determinada fue la siguiente:

$$-r_{H_2S} = k_0 \cdot \exp(E/RT) \cdot \frac{[p_{H_2S} \cdot p_{SO_2} - 1/\sqrt{K} p_{H_2O} \cdot p_S^{0.5}]}{[1 + c \cdot p_{H_2O}]}$$

El Masry (1985) analizó el efecto de las variaciones cíclicas de la alimentación en reactores Claus determinando la siguiente ecuación cinética.

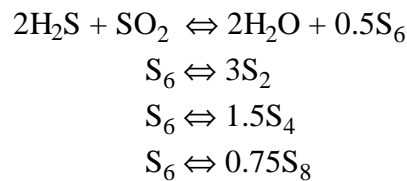
$$-r_{H_2S} = 3,537 \exp(35,1/RT) p_{H_2S} p_{SO_2}^{0.4}$$

Razzaghi y cols.(1984) calcularon el factor de efectividad para la reacción de Claus, en un rango de temperaturas de 520 a 673°K. Razzaghi y cols. utilizaron las ecuaciones cinéticas obtenidas por Dalla Lana y cols.. (1972, 1976). Las ecuaciones eran respectivamente:

$$-r = 6.6E-3 \exp(-31149.8/RT) \cdot \frac{[p_{H_2S} \cdot p_{SO_2}^{0.5}]}{[1 + 0,03173 p_{H_2O}]}$$

$$-r = 5.24E-3 \exp(-30773/RT) \cdot \frac{[p_{H_2S} \cdot p_{SO_2}^{0.5}]}{[1 + 0,045 p_{H_2O}]^2}$$

En los cálculos para la obtención del factor de efectividad se suponía que en un reactor tenían lugar simultáneamente las reacciones:



La primera reacción estaría limitada cinéticamente y las restantes, al ser las transformaciones alotrópicas del azufre dependientes de la temperatura, alcanzarían el equilibrio instantáneamente. En el intervalo de temperatura de

trabajo de un reactor Claus, inferior a 400°C, las especies predominantes serían S₆ y S₈.

Por lo tanto en un reactor Claus estaríamos considerando una reacción reversible exotérmica y tres reacciones paralelas consecutivas a la reacción principal; se asume que su composición es la del equilibrio para cada forma alotrópica del azufre.

La ecuación de velocidad de la reacción reversible toma la forma:

$$-r_{H_2S} = \frac{k [p_{H_2S} p_{SO_2}^{0.5} - (p_{H_2O} p_{S_6}^{0.25} / K^{0.5})]}{[1 + 0,045 p_{H_2O}]^2}$$

El análisis matemático de Razzaghi, define un modulo de Thiele modificado Φ , que tiene en cuenta el hecho de que la reacción esta limitada por los valores de equilibrio, de forma que:

$$\phi = (d_p/6) [\sqrt{(\rho T_s r / D p_{H_2S})}]$$

$$\Phi = \phi / \sqrt{(1 - \Psi_0)}$$

$$\Psi_0 = p_{H_2S_{eq}} / p_{H_2S}$$

Los valores del factor de efectividad η calculados de esta manera no aparecen afectados por variaciones de temperatura, en los rangos de trabajo del reactor Claus, ni por variaciones en la conversión de sulfuro de hidrógeno. La curva, $\eta-\Phi$, obtenida puede emplearse en la modelización de reactores Claus, generando valores de Φ a partir de valores de composición de la carga y valores medios de conversión y temperatura en la superficie del catalizador.

En 1995, S.Mendioz y cols., han presentado un estudio cinético de la reacción de Claus a baja temperatura, y empleando alúmina como catalizador. La expresión cinética obtenida, a temperaturas entre 373-473°K, es la siguiente:

$$-r_{H_2S} = \frac{k K_{H_2S} K_{SO_2} C_{H_2S} C_{SO_2}}{(1 + 2\sqrt{K_{H_2S} C_{H_2S} + K_{SO_2} C_{SO_2}})^2}$$

Este modelo responde a un mecanismo en el cual:

- Sólo un tipo de centros activos toman parte
- La primera etapa de la reacción es la adsorción de los reactantes en equilibrio
- La energía de activación es de 56,5 KJmol⁻¹

1.9 Criterios de diseño de unidades Claus

El reactor usualmente empleado en las plantas de azufre, consiste en esencia, en un cilindro horizontal con la entrada de gas en la parte superior y la salida en la inferior. El catalizador está soportado mediante una rejilla metálica aproximadamente a la mitad del cilindro. Todos los diseños de reactores tienen en común, una baja pérdida de carga, esencial para la operación de la unidad. Esto a veces significa diseños con una pobre distribución del gas a través del catalizador; a menudo se emplean distribuidores de gas en la entrada de los reactores para minimizar este problema.

A medida que se han tenido disponibles más datos sobre la cinética de la reacción de Claus, los reactores se han dimensionado con más precisión; la tendencia actual es diseñar para bajas velocidades espaciales, entre 200-1000 h⁻¹. Sin embargo, para reactores donde los reactantes estén más diluidos, como por ejemplo en una tercera etapa, las velocidades espaciales pueden ser aún más bajas.

1.9.1 Parámetros que influyen en el rendimiento

Las condiciones de operación de las plantas de azufre, contribuyen significativamente al aumento de la recuperación de azufre. Una vez que las condiciones de operación (temperatura, presión, caudales, etc...) han sido establecidas, el parámetro con mayor influencia sobre el rendimiento es la relación aire-gas ácido. Los efectos de esta relación se muestran en la figura 1.7 .

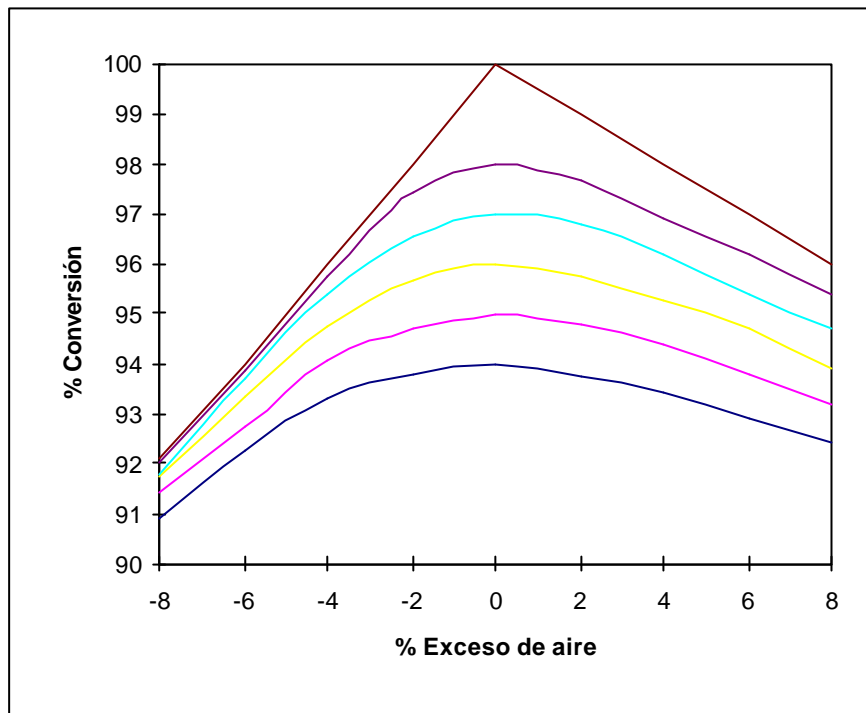
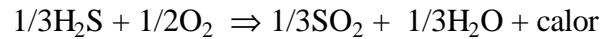


Figura 1.7 Influencia del exceso ó defecto de aire en la conversión

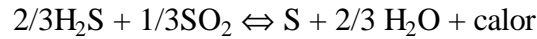
Dos hechos se desprenden de la figura 1.7, en primer lugar las conversiones más altas exigen un control muy estricto de la relación; y en segundo lugar la pérdida de eficacia es mayor en el caso de operar con defecto de aire, que en exceso de aire. Esto es debido a que, por cada mol de oxígeno en defecto, hay dos moles de H_2S que no pueden oxidarse, mientras que por cada mol de oxígeno en exceso sólo 0,5 moles de H_2S pueden ser oxidados a SO_2 . La condición de exceso o deficiencia de aire, puede determinarse fácilmente, analizando la proporción $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ en el gas de cola. Si esta relación es igual a 2 la relación es correcta; si es mayor de 2 estamos trabajando en defecto de aire; y si es menor de 2 hay exceso de aire.

1.9.1.1 Control del exceso de aire

El proceso Claus modificado, consta de tres etapas principales. La primera etapa consiste en la oxidación de parte del H_2S , de la alimentación, a SO_2 ; la oxidación se verifica mediante combustión en el horno de reacción, según:



En la segunda etapa el SO_2 producido, reacciona con el H_2S restante, obteniéndose azufre mediante la reacción:



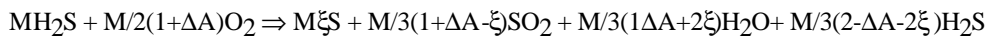
En la tercera etapa se enfrían los productos de reacción para condensar el azufre y recuperar el calor de reacción como vapor. A fin de analizar el efecto del exceso de aire en la conversión introducimos los conceptos (Beamish, 1979):

M = moles iniciales de H_2S

ΔA = Exceso de O_2

ξ = Conversión de H_2S a S

Incorporando estos términos en la suma de las ecuaciones anteriores, que describen las dos primeras etapas de la reacción de Claus modificada obtenemos:



Esta ecuación es un resumen de lo que ocurre en el proceso Claus, en ella se indica que si el H_2S y el SO_2 no están en relación 2:1, la conversión estará estequiométricamente limitada. Tomando n_i como los moles del componente i en el producto de reacción, la relación R , se puede expresar como:

$$R = n_{\text{H}_2\text{S}}/n_{\text{SO}_2} = \frac{M/3(2-\Delta A-2\xi)}{M/3(1+\Delta A-\xi)} \quad [1.9]$$

Resolviendo esta ecuación para ΔA , obtenemos:

$\Delta A = (1-\xi)(2-R)/(R+1)$, sustituyendo $R = n_{\text{H}_2\text{S}}/n_{\text{SO}_2}$, obtenemos:

$$\Delta A = \frac{(1-\xi)(2n_{\text{SO}_2} - n_{\text{H}_2\text{S}})}{n_{\text{SO}_2} + n_{\text{H}_2\text{S}}} \quad [1.10]$$

Cuando el exceso de aire, ΔA , se expresa como una función de la relación, $R = n_{H_2S}/n_{SO_2}$ en el producto de reacción; la ecuación es no lineal y dependiente de la conversión en el punto donde estamos midiendo la relación R . Si no se conoce la conversión en el punto de medida, ξ , existen un número infinito de posibles excesos de aire para una relación dada excepto cuando la relación es 2:1.

Como ya se ha indicado, la estequiometría nos indica que se necesitan dos veces más moles de H_2S que de SO_2 . Según la ecuación [1.9], se puede escribir:

$$2n_{SO_2} - n_{H_2S} = 2/3 M(1 + \Delta A - \xi) - M/3(2 - \Delta A - 2\xi), \quad [1.11]$$

o,

$$\Delta A = (2n_{SO_2} - n_{H_2S}) / M \quad [1.12]$$

De esta forma, el exceso de aire, ΔA , se puede determinar mediante una función simple y lineal, que es independiente de la conversión. Esta ecuación es un reflejo del hecho de que, ΔA , el exceso de aire se fija en el momento en que el H_2S reacciona con el oxígeno en el horno de reacción.

Esta expresión se emplea para las estrategias de control, aprovechando el hecho de ser una relación lineal. En la tabla 1.5 se muestra la simplicidad de la ecuación [1.12] frente a la ecuación [1.9].

Tabla 1.5
Efecto de la variación de la relación $H_2S:SO_2$ en el gas de cola con la conversión

| DA (%) | m H_2S | m SO_2 | m H_2S/mSO_2 | 2m SO_2 -m H_2S | x (R=2) | x (R ¹ 2) |
|--------|----------|----------|----------------|---------------------|---------|----------------------|
| -8 | 240,94 | 0,47 | 512,640 | -240 | 98 | 91,95 |
| -8 | 254,00 | 7,00 | 36,330 | -240 | 95 | 91,30 |
| 8 | 56,70 | 148,36 | 0,382 | 240 | 95 | 93,16 |
| 8 | 15,30 | 127,65 | 0,119 | 240 | 98 | 95,24 |

*m representa moles de la especie indicada.

Debido a la necesidad de mantener altas conversiones de manera continuada, la relación correcta debe mantenerse con mínimas variaciones. Existen diversos sistemas para mantener el control de esta relación, el grado de complejidad y exactitud varían de unos a otros. Como la relación H_2S/SO_2 es

función de la conversión y del exceso de aire, el procedimiento usual de control es el siguiente:

- Medir la relación H_2S/SO_2
- Ajustar el aire actuando sobre la válvula de control correspondiente.
- Medir de nuevo la relación H_2S/SO_2 , y comprobar la bondad del ajuste
- Repetir la operación.

Estos sistemas suelen estar limitados, al usar cromatógrafos como elemento de análisis de relación, lo que conlleva un tiempo de al menos seis minutos entre análisis. Existen sistemas que emplean otros métodos de análisis, como son los de fotometría ultravioleta o infrarroja, aunque éstos están sujetos a problemas de calibración e interferencias.

1.9.1.2 Contenido de agua en la alimentación

El contenido de agua del gas ácido se considera como un problema operacional ya que, en muchas circunstancias, se puede ejercer algún control sobre el mismo. La concentración de agua depende de las condiciones de presión y temperatura, por lo que la operación en las unidades de absorción de ácido sulfhídrico a bajas temperaturas -ya que la presión suele mantenerse constante- contribuye a disminuir la concentración de agua.

La presencia de agua en la unidad Claus inhibe la conversión, debido a que el agua es un producto de la reacción y su presencia desplaza el equilibrio de acuerdo a la ley de acción de masas. Según Paskall (1979) si fuera posible, mediante algún mecanismo, secar la carga que entra al primer reactor Claus, la conversión en éste podría incrementarse de 87,2% al 95.8%.

1.9.1.3 Punto de rocío

Según se indicó anteriormente, el equilibrio de la reacción de Claus se ve favorecida por las bajas temperaturas de operación; este hecho está limitado por la condensación del azufre vapor en azufre líquido, el azufre al condensar sobre el catalizador desactiva el mismo tal y como es descrito en la bibliografía. Es difícil, aunque no imposible, operar los reactores Claus con su temperatura de salida situada en el punto de rocío del azufre. Cualquier fluctuación de las condiciones

de operación puede provocar la condensación y por tanto la desactivación del catalizador.

Los valores del punto de rocío dependen de la conversión y, por lo tanto, pueden variar por lo que es un parámetro que no se conoce con exactitud. La práctica habitual, es mantener un margen de temperatura suficiente que permita asegurar que la variación de las condiciones no afectará al catalizador. Los márgenes habituales se sitúan entre 5 y 15°C sobre el punto de rocío. En la tabla 1.6 se indica la pérdida de conversión debida a operar una unidad de recuperación a 8°C por encima del punto de rocío.

Tabla 1.6
Influencia del punto de rocío en la conversión

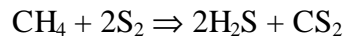
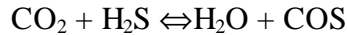
| Etapa | % Disminución de Conversión |
|-------------------|-----------------------------|
| Horno de Reacción | 0 |
| Primer Reactor | 0 |
| Segundo Reactor | 0,29 |
| Tercer Reactor | 0,18 |
| TOTAL | 0,47 |

Otro fenómeno usual relacionado con la condensación del azufre son las nieblas de azufre. Las nieblas de azufre se producen al no condensarse el azufre en los tubos de los condensadores donde se verifica la condensación del azufre producido en las etapas térmica y de reacción y es debida a que, cuando existe una gran capacidad de transferencia de calor en los condensadores de azufre, la velocidad de enfriamiento es comparable a la velocidad de transferencia de materia y puede provocarse que la temperatura del gas se sitúe por debajo del punto de rocío. Una vez se produce, el azufre pasa a las etapas posteriores provocando pérdidas de eficacia y altas emisiones. Como solución a este problema, se recomienda que la velocidad másica del gas en los condensadores de azufre no supere el valor de 12 kg/min/cm².

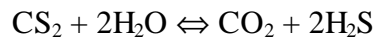
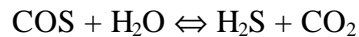
Otro fenómeno parecido, son los arrastres de azufre que se producen a altas velocidades de paso del gas por los condensadores, fruto de cargas superiores a las de diseño. Este fenómeno se evita con adecuado diseño de los condensadores e instalando mallas coalescedoras a la salida de los mismos.

1.9.1.4 Contaminantes en la alimentación de las unidades Claus

Cuando existen hidrocarburos o CO_2 en la alimentación a la unidad Claus, pueden ocurrir reacciones no deseadas (Chute, 1977) en la etapa térmica con producción de CS_2 y COS .



Estas reacciones repercuten en una pérdida de conversión de la unidad. Manteniendo la temperatura de salida del primer reactor superior a 300°C se consigue la hidrolización de estos compuestos (Kerr, 1976b).



Los catalizadores con alto contenido en titanio se han mostrado muy eficaces en la eliminación de COS y CS_2 (Grancher, 1978).

Otro contaminante que puede ocasionar múltiples problemas en la operación de una unidad Claus es el amoníaco. El amoníaco suele provenir de unidades de tratamiento de aguas ácidas y ocasiona obstrucciones en los reactores y condensadores de azufre debido a la formación de sulfuro amónico, para evitar su deposición es necesario mantener temperaturas superiores a 120°C . La combustión del amoníaco en la etapa térmica provoca temperaturas superiores a 1200°C pudiendo ocasionar daños al inyector de gas ácido. El límite establecido para evitar estos problemas es del 2 ó 3% vol. (Chute, 1977) aunque se han registrado problemas a concentraciones del 0,1% vol. en amoníaco.

1.10 La Pumita

La pumita es un material volcánico abundante en la isla de Tenerife, cuyas características y posibles usos pasamos a describir.

1.10.1 Características geológicas de la isla de Tenerife

La isla de Tenerife, con una extensión de 2058 Km² y una altura de 3178 m. en el pico del Teide, es la más extensa y elevada del archipiélago Canario. Su principal accidente morfológico, localizado en la parte central de la Isla, corresponde a las Cañadas del Teide, una gran depresión semicircular con 17 Km. de eje mayor, cuyo fondo se sitúa hacia los 2000 m. quedando rodeada en su mitad meridional, por escarpadas paredes que alcanzan alturas de hasta 2700 m. El borde septentrional de esta depresión, aparece destruido y ocupado por los materiales emitidos por el complejo volcánico Teide-Pico Viejo, dos grandes edificios situados en su interior, cuyos productos se derraman hasta la costa norte de la isla.

A partir del extremo NE de las Cañadas se extiende una alineación montañosa, la cordillera dorsal, en cuyos flancos existen también dos grandes depresiones, los valles de La Orotava y Güimar, abiertos respectivamente hacia el N y NE.

Desde la pared meridional de las Cañadas, descienden sobre las zona sur de la isla hasta las costas SE y SO, un conjunto de formaciones geológicas con laderas más o menos suaves y cortadas por una red de barrancos radiales que forman las llamadas "Bandas del Sur".

Las zonas NE y NO de Tenerife, las penínsulas de Anaga y Teno respectivamente, corresponden a dos escarpados macizos montañosos que presentan una red de profundos barrancos y costas muy acantilados con escarpes en Teno de hasta 500m.

1.10.2 Orígenes de la Pumita

La pumita o piedra pómez es una roca magmática efusiva. Su componente principal es vidrio volcánico, y sus componentes secundarios son hornblenda y piroxeno. Es de color blanco a gris claro y tiene numerosas cavidades, es muy ligera pudiendo flotar en el agua. Se origina a partir de proyecciones volcánicas muy ricas en gases, encontrándose en capas producidas por lavas ricas en ácido silícico.

Las rocas magmáticas son las que se han formado a partir de un mineral petrogénico en estado de fusión (magma). Si el material magmático se ha consolidado en la superficie o muy cerca de ella, reciben el nombre de rocas efusivas, volcánicas o eruptivas.

Durante una erupción, se produce una fracción volátil compuesta de gases segregados a partir del magma, y una fracción lávica en estado líquido y con gases disueltos. El material lávico sufre un proceso de desgasificación, enfriamiento y consolidación en contacto con la atmósfera, dando lugar a las rocas volcánicas. El material lávico se clasifica en fragmentario (piroclastos) y masivo (domos y coladas).

Existen fundamentalmente dos mecanismos que dan lugar a la formación de piroclastos:

- a) Mecanismo magmático, por el que se produce una nudación vesicular, y crecimiento del magma al escapar violentamente los gases arrastrando porciones del fundido.
- b) Mecanismo hidrovolcánico, que se produce durante el contacto del fundido con agua externa (marina, lacustre, fluvial o subterránea) en la superficie terrestre o cerca de ella.

Las rocas magmáticas pueden presentar aspectos muy diversos. Las rocas efusivas, se caracterizan por su masa fundamentalmente de grano fino que puede contener gran cantidad de sustancia vítrea. Así, el aspecto de estas rocas se debe a que se han consolidado con gran rapidez en la superficie terrestre, de modo que los minerales no han dispuesto de tiempo suficiente para la creación de grandes cristales. La estructura es típica de una roca efusiva. Las cavidades redondeadas, ocupadas al principio por gases en la roca aun viscosa, han quedado recubiertos con formaciones minerales más recientes, generalmente de tipo zeolítico.

1.10.3 La Pumita como catalizador

La pumita es un piroclasto con una alta composición ácida (alto contenido de sílice). Su color varía entre el blanco hasta el gris claro y se encuentra en fragmentos de todos los tamaños. Es un material muy poroso, debido a la dilatación producida en el magma por las burbujas de gas durante los procesos de formación. En la piedra pómez las cavidades son tan numerosas que llegan a formar la mayor parte de la roca, dándole un peso específico muy bajo. Existen un gran volumen, extensión y multiplicidad de afloramientos en la isla de Tenerife. La zona con mayor extensión de yacimientos, queda limitada al NO por la pared de Las Cañadas, al NE por la línea que une el Porís y Arico Viejo, al SO por la línea que une El Médano y Vilaflor, y la SE por la línea de la costa.

En la tabla 1.7 se muestra un análisis químico realizado tras digestión con HF/ agua regia.

Tabla 1.7
Composición química de la pumita natural

| Compuesto | % Peso |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 51,10 |
| Al ₂ O ₃ | 26,02 |
| TiO ₂ | 0,61 |
| FeO | 3,07 |
| MgO | 1,39 |
| CaO | 1,77 |
| K ₂ O | 4,99 |
| Na ₂ O | 3,86 |
| H ₂ O | 7,19 |

Estudios realizados mediante difracción de rayos X, (García, 1992) han demostrado la presencia en la pumita de una parte amorfa y otra cristalina: las zeolitas naturales chabazita y phillipsita.

Para el uso del material como catalizador se le ha sometido a diversos tratamientos físicos y químicos, buscando una mejora en sus características estructurales.

-Separación por densidad

De acuerdo a los trabajos publicados por De Gennaro (1979); las zeolitas de la pumita pueden concentrarse sometiendo al material a un tratamiento empleando agua como medio de separación, se obtienen dos fracciones distinguibles mediante difracción de rayos X. Las zeolitas se concentran en la fase densa, en esta fase (Brito, 1993) se observó una disminución del 43% en la porosidad provocando una disminución en el área superficial del 24% con respecto al material natural. Las características estructurales de la fase ligera muestran un aumento del 26% en el área específica mientras que la porosidad es ligeramente inferior a la del material sin separar.

-Pelletización

Otro tratamiento de la pumita (Brito, 1995a) ha sido su compresión en pellet cilíndricos de tamaño 2x5 ó 9x4 mm, el estudio se realizó con pumita natural y con pumita fase densa según el tratamiento descrito anteriormente.

En la tabla 1.8 se presentan las características estructurales de la pumita pelletizada. La superficie específica del material pelletizado se ha doblado con respecto al natural. Sin embargo en la fase densa de la pumita el tratamiento no ha supuesto gran aumento en el área superficial.

Tabla 1.8
Características estructurales después de la pelletización

| Tipo | Natural | Fase Densa | Fase Densa |
|----------------------------|---------|------------|------------|
| Dxh | 9x4 | 9x4 | 5x2 |
| ρ_s , g/ml | 4,19 | 2,69 | 2,23 |
| ρ_{ap} , g/ml | 1,88 | 1,89 | 1,63 |
| ϵ | 0,55 | 0,29 | 0,27 |
| S_e , m ² /ml | 79,65 | 28,53 | 24,87 |
| $D_p(V)$, Å | 6864 | 5171 | 4212 |
| V_t , * | 0,293 | 0,155 | 0,165 |

*Volumen de poro total, cm³/gr

*Dxh Diámetro x altura del pellet.

-Tratamiento térmico

El aumento de temperatura es otro tratamiento que puede influenciar las características estructurales del material. La pumita natural y pelletizada fue sometida a tratamientos térmicos entre 200 y 600 °C en periodos de tiempo de 1 a 48 horas. Como consecuencia de este tratamiento la pumita natural mostró prácticamente la misma reducción en porosidad y volumen de intrusión para todos los tratamientos. En el rango de 10^4 y 10^5 Å es donde se observa la mayor reducción en el volumen de poro.

En contraposición a los resultados de la pumita natural, la fase densa de la pumita muestra una mejora en sus parámetros a valores de temperatura en torno a 200°C (Brito y cols, 1992). El tratamiento térmico a las muestras con mayor contenido en zeolitas, confirmó los trabajos de Garcia y cols. (1992), que sugerían una reestructuración de la estructura debida a la migración de aluminio hacia la superficie, lo que da lugar a zonas amorfas y a nuevos grupos OH. Los análisis por difracción de rayos X de las muestras tratadas térmicamente confirman la disminución de las zeolitas presentes en la pumita a temperaturas 300°C y su desaparición a 600°C.

La pumita pelletizada se sometió a tratamientos a 200, 300 y 500°C durante 3, 5 y 24 horas respectivamente, estos resultados reflejan incrementos en el área específica y porosidad con un valor máximo de 81,39 m²/gr, para muestras tratadas a 500°C y 3 horas.

-Tratamiento ácido

Con objeto de aumentar la acidez del material, para mejorar sus características como catalizador de cracking, los cationes Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, etc; presentes en el material natural han sido eliminados en diferente grado.

Se han utilizado dos procedimientos (Brito, 1996b), ataques del material con ácido clorhídrico o con acetato amónico. Muestras de pumita con tamaños de partícula entre 0,5 y 1 mm, se sometieron a tratamiento a diferentes concentraciones, el tratamiento con el segundo reactivo fue seguido de calentamiento a 400°C para eliminar el amoniaco.

Al comparar el poder de intercambio de los dos tratamientos, se encontró que el ácido clorhídrico producía un tratamiento más efectivo para todos los iones. El área específica se incrementa con ácido clorhídrico y decrece con el acetato amónico.

En el estudio cualitativo de la acidez de la pumita por espectroscopía infrarroja, el incremento del cambio de curvatura a 980 cm^{-1} indica un aumento de acidez cuando se trata con ácido clorhídrico; la acidez también se incrementa con el volumen de ácido, concentración y tiempo de tratamiento. La relación Si/Al crece con el tiempo de tratamiento y la concentración del ácido. Con la intención de variar la relación entre el aluminio estructural y superficial e incrementar la migración de iones Al^{3+} a la superficie, se realizó un tratamiento hidrotérmico después del tratamiento ácido. Este procedimiento provocó una ligera dealuminización de la pumita debida a la eliminación de iones Al^{3+} de la superficie.

-Impregnación metálica

Se ensayó la pumita como catalizador bifuncional para la isomerización del n-pentano; las muestras ácidas fueron recubiertas con Pt mediante tres métodos de impregnación, de ellos el propuesto por Bouttonnet y cols., (1987) ha producido los mejores resultados de dispersión metálica.

En los trabajos realizados por Brito y cols. (1994, 1995b y 1996a) se estudió la actividad catalítica de la pumita en reacciones de craqueo. El alto índice de porosidad del material analizado, favorecería el aumento de la concentración de reactivos en el interior de las partículas catalíticas y por tanto una mayor conversión. La reacción elegida fue el cracking del cumeno, obteniéndose bajas conversiones, empleando pumita natural, con la fase densa de la pumita se obtuvieron conversiones del 70%, con una baja selectividad hacia el benceno.

La selectividad de la reacción hacia el benceno se mejoró, empleando pumita pelletizada, si bien la conversión del cumeno bajó hasta un 40%. Empleando la pumita tratada con ácido clorhídrico la conversión aumentó hasta el 80% pero con una rápida desactivación.

Los estudios realizados por García y cols. (1992) sobre la influencia de los tratamientos térmicos en las modificaciones estructurales de las zeolitas, han demostrado la migración del Al(IV) y la subsiguiente amorfización de la estructura cristalina. Los huecos así creados en la estructura, pueden estabilizarse a través de la formación de grupos silanol (Si-OH) o siloxano (Si-O-Si). En el último caso, los sitios vacantes en la red son ocupados por átomos de sílice, migrados

desde las zonas amorfas. Como resultado del tratamiento térmico, se generan nuevos grupos OH, mediante mecanismos de dealuminización, debido a la interacción del vapor de agua con grupos Al-O-Si, o como resultado de la disociación de las moléculas de agua en los campos electrostáticos de los cationes insaturados coordinados. Las modificaciones estructurales pueden ocurrir simultáneamente durante el tratamiento térmico, resultando en un sistema de poros secundario, ocupado por grupos Al-OH.

Fagherazzi y cols. (1994a y b) han empleado pumita procedente del sur de Italia como soporte para dispersar Pd, realizando un estudio de caracterización y empleando el catalizador obtenido en reacciones de hidrogenación del 1,3-ciclooctadieno a ciclocteno. El análisis de los resultados obtenidos sugiere que la etapa controlante es la reacción en la superficie del catalizador en la que se forma un complejo activado con el 1,3-ciclooctadieno. La selectividad es muy alta y el ciclooctano sólo es detectado cuando la reacción ha consumido todo el 1,3-ciclooctadieno.

Las características estructurales y la presencia en su composición química compuestos activos para la reacción de Claus, nos han hecho pensar en la viabilidad de este material como catalizador para la recuperación de azufre a partir del proceso Claus.

1.11 Objetivos de la presente investigación

Este trabajo forma parte de una investigación más amplia en la que se estudian las posibilidades de utilizar pumita natural o modificada como agente catalítico o soporte de catalizadores en reacciones de interés industrial.

Una de dichas reacciones es la reacción de Claus, mediante la cual se puede eliminar el azufre de los compuestos que forman las distintas fracciones del petróleo, recuperando de esta forma un potente veneno de los catalizadores y evitando la contaminación por óxidos de azufre.

Aunque actualmente se utiliza alúmina, tradicionalmente se han utilizado sílice-alúminas con algo de hierro como catalizadores, ello nos ha animado a estudiar la pumita, que como ya se ha indicado es una sílice-alúmina con algunos metales, como catalizador.

Para alcanzar este objetivo general, es necesario conocer las características del material natural y su actividad para catalizar la reacción. En caso de que la actividad no sea suficiente, ha de procederse a la modificación de algunas características del material como su área específica y su acidez, que pueden ser fundamentales en su actividad para la reacción de Claus. Por eso, también es un objetivo el estudio de las modificaciones del material y como éstas afectan a su actividad.

El estudio de la actividad de la pumita natural y modificada se realizará mediante reacciones en condiciones lo más similares posible a las utilizadas en los procesos industriales, cambiando las condiciones de concentración, temperatura y tiempo de residencia en un intervalo no muy amplio de las condiciones anteriores.

Además, se pretende comparar las ecuaciones cinéticas encontradas en la bibliografía para catalizadores industriales con las que se obtienen para la pumita natural y como estas ecuaciones están afectadas por las diferentes propiedades estructurales y de acidez que se obtienen en los materiales modificados.

Por último se realizarán estudios de modelización tanto del proceso industrial como de laboratorio para comparar los diferentes materiales pumíticos con los catalizadores industriales que se están usando en estos momentos.

Capítulo 2

2.1 Instalación Experimental

En el transcurso de la presente investigación, se llevó a cabo el diseño construcción y puesta a punto de una instalación donde llevar a cabo los experimentos, encaminado a determinar la actividad del material volcánico, pumita, como catalizador para la reacción de Claus.

Dicha instalación consta principalmente de un reactor catalítico de lecho fijo, sistema de flujo y sistema eléctrico necesario para el calentamiento del reactor y toma de muestra para su análisis.

2.1.1. Instalación utilizada. Sistema de flujo

Se diseñó y construyó una instalación donde se realizaron los experimentos de producción de azufre mediante la reacción de Claus. Dicha instalación se encuentra esquematizada en la figura 2.1 y consta de un reactor, sistema de calentamiento, sistema de flujo y medida de caudales, así como medidas de temperaturas, toma de muestras para su análisis y también sistema para la neutralización y venteo de los gases residuales de la reacción.

El sistema de flujo está compuesto por tres botellas presurizadas conteniendo Nitrógeno (especificación N-55), Anhídrido Sulfuroso

(especificación mezcla precisa) y Acido Sulhídrico (especificación mezcla precisa) respectivamente. La salida de los gases, en cada botella, se regula mediante un manorreductor de doble paso, dotado de dos manómetros para conocer, en todo momento, la presión de salida del gas y la presión en el interior de la botella.

Para la medida y el control de los caudales de H_2S y SO_2 se utilizan medidores de caudal tipo rotámetro, marca "Fisher&Porter" modelo "Purgemaster" de hasta 125 cc/min, con válvulas de control incorporadas que permiten medir y a la vez controlar el flujo de los gases.

Para el caudal de Nitrógeno se utiliza un medidor-controlador tipo rotámetro de gases marca "Kobold" para caudales de hasta 16 l/hr.

Los tres gases se mezclan en la tubería previa al reactor, disponiéndose de una conexión en forma de T con válvula de acero inoxidable, que permite la toma de muestra de los gases a reaccionar, una vez mezclados.

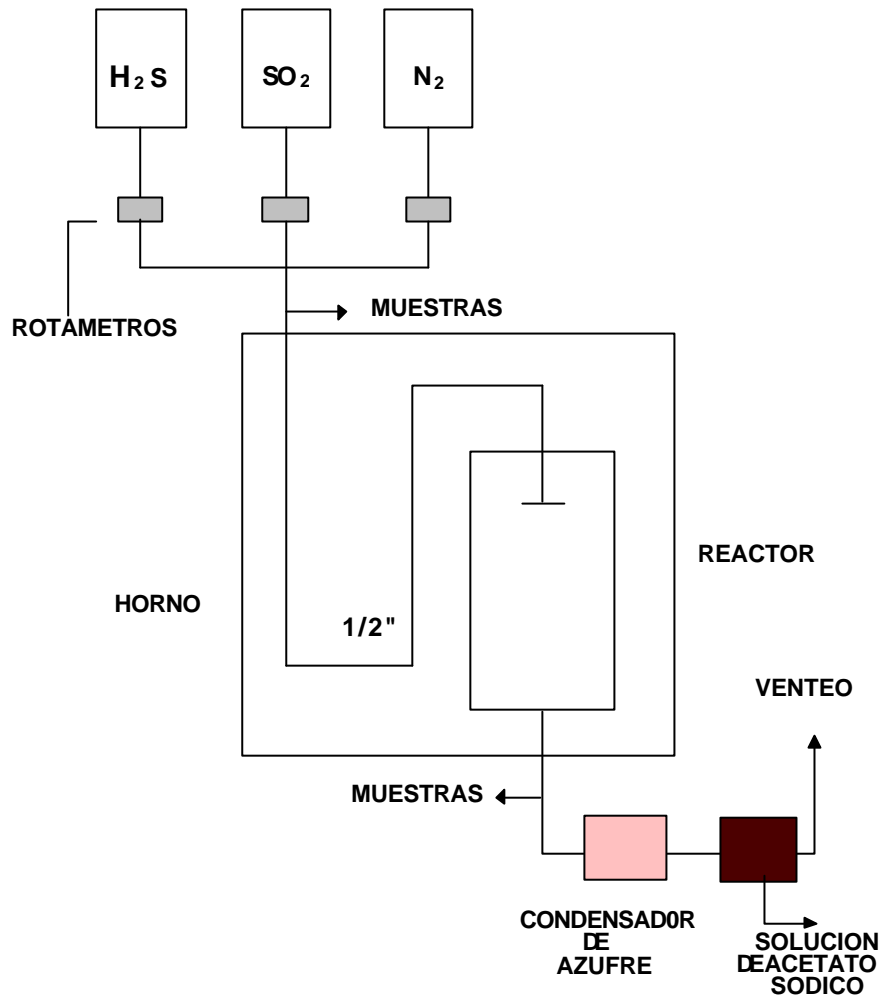


Figura 2.1 Esquema del sistema de reacción

Con objeto de que la corriente gaseosa de los reactivos llegue a la entrada del reactor a temperatura próxima a la de reacción, ésta se hace pasar por un precalentador que consiste en una resistencia eléctrica de 750 W,

arrollada al tubo de proceso y que le suministra calor. Mediante un variador de voltaje se regula la temperatura de la resistencia eléctrica.

El precalentador, en su conjunto, se halla envuelto en lana de vidrio y recubierto en su parte más externa por láminas de aluminio. Una vez precalentados los gases de reacción entran en el reactor por la parte superior del mismo. Los productos de reacción salen por la parte inferior donde existe una conexión de acero inoxidable, en forma de T, que permite la toma de muestras gaseosas de los productos, una vez enfriados.

Los gases procedentes de la reacción, se envían a un recipiente condensador a temperatura ambiente, donde se separa el azufre producido, y los gases residuales se envían a su vez a un matraz conteniendo una disolución acuosa de acetato sódico al 3%, a fin de retener el ácido sulfhídrico y anhídrido sulfuroso restante, los gases así tratados son evacuados a la atmósfera. La medida de presión se efectúa mediante un manómetro, marca "Nuova Firma" de 0 a 1000 mm H₂O, conectado a la salida del reactor.

La instalación en su totalidad, se encuentra en el interior de una campana extractora, que permite la evacuación de posibles fugas y aumenta la seguridad de la operación.

La presión en el interior del reactor es controlada por la altura de líquido en el matraz de lavado, regulándose a 100 mm H₂O de presión manométrica a la salida del reactor.

2.1.2. Reactor catalítico

La reacción de Claus se ha llevado a cabo en un reactor catalítico tubular cuya vista en sección frontal se muestra en la figura 2.2.

Se trata de un reactor de acero inoxidable de una sola pieza, fabricado por la empresa CAE S.A., de 24,1 mm. de diámetro interno y 26 cm. de longitud total, siendo la longitud útil del lecho de 18 cm. El reactor está cerrado por un sistema de rosca e interiormente sellado con juntas de fluorocarbono inertes a los gases de reacción y que evitan completamente las fugas. Las características de fabricación se muestran en la Tabla 2.1.

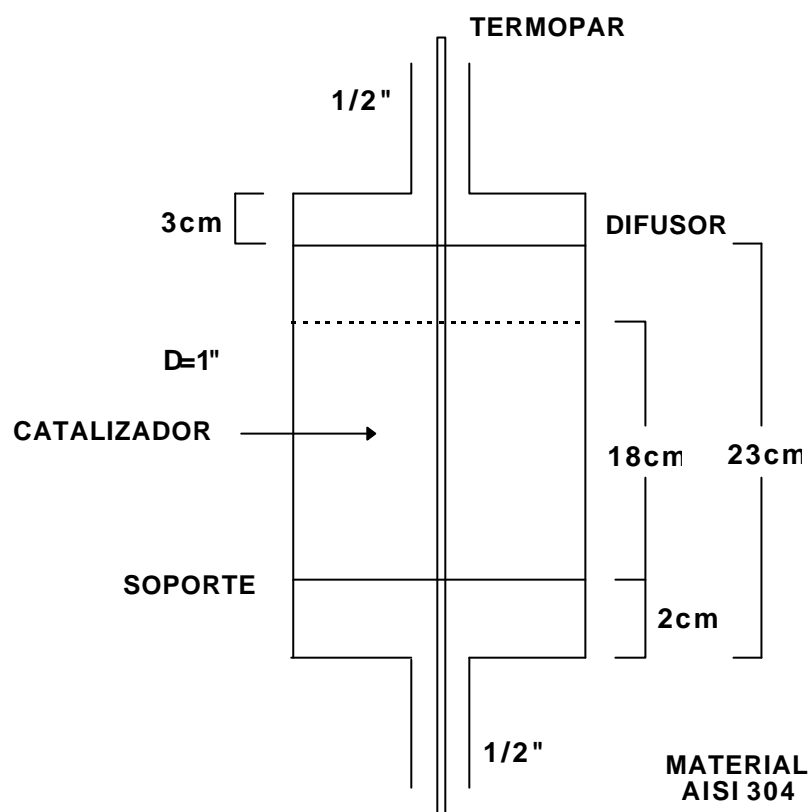


Figura 2.2 Diseño reactor piloto

Tabla 2.1

Características del Reactor

| Tipo | Reactor lecho fijo |
|---------------------------------------|--|
| Forma | Cilíndrico |
| Posición de utilización | Vertical |
| Designación de los fluidos a contener | H ₂ S, SO ₂ , N ₂ , H ₂ O y S _x |
| Presión de cálculo | Atmosférica |
| Presión de prueba | 2 bar |
| Temperatura de servicio mínima | Ambiente |
| Temperatura de servicio máxima | 550 °C |
| Diámetro interior | 25 mm. |
| Material | Acero inoxidable AISI 304 |

El reactor posee un sistema de calentamiento, consistente en una resistencia de 750 W, arrollada alrededor de la pared exterior de un tubo de cobre, que ajusta al exterior del reactor cubriéndolo en su totalidad. El reactor y la resistencia están aislados del exterior, por lana de vidrio aislante y en su capa más externa una lámina de aluminio que dificulta la transmisión de calor por radiación.

En el interior del reactor se dispone concéntricamente una sonda móvil de temperatura. La temperatura de reacción es regulada por un variador de voltaje marca "Electrónica Boar" de 0 a 250 V.

El sistema calefactor, una vez instalado queda en contacto directo con el reactor, asegurando un área de contacto máxima; de este modo se logra reducir al mínimo los gradientes de temperatura y la fatiga térmica del material.

El tamaño del reactor ha sido elegido basado en los siguientes criterios generales.

El reactor ha de tener la longitud suficiente para que la influencia de la dispersión axial sea despreciable. Carberry (1952) ha demostrado que en estado estacionario, para operación isoterma y $Re > 20$, los efectos de dispersión axial pueden considerarse despreciables si la longitud del reactor es mayor que cincuenta diámetros de partícula. En el caso de operación no isoterma, la relación longitud/diámetro de partícula ha de incrementarse hasta tres veces el criterio para régimen isoterma.

El diámetro del reactor ha de ser, al menos, 10 veces el diámetro de partícula para que la influencia de la dispersión radial y los efectos de pared puedan minimizarse. Basado en el hecho de que el número de Peclet radial es aproximadamente 5 ó 6 veces más grande que si se evalúa axialmente, los perfiles radiales se afectan menos fácilmente por la dispersión que los perfiles axiales. Como resultado de lo anterior, la relación para el diámetro del reactor es de 5 a 6 veces más pequeña que para la longitud del reactor.

En el interior del reactor se dispone el lecho catalítico constituido por ≈ 100 grs. de catalizador, consistente en el material volcánico pumita, o en alúmina activada tipo S-201 de la casa Kaiser; las características y composición de ambos se presentan en la Tabla 2.2; siendo las de la pumita características medias al tratarse de un material natural.

La carga del catalizador en el reactor se hace simplemente vertiendo las partículas en su interior. Para alturas de lecho inferiores a 18 cm se dispone un tubo de vidrio de las mismas dimensiones del reactor, donde medir con exactitud la cantidad de catalizador a añadir, en longitudes superiores a 18 cm es difícil mantener las condiciones isotermas del lecho.

Al principio del reactor se dispone de una pieza de acero inoxidable en forma de campana con una rejilla que actúan como distribuidor y que es necesaria para conseguir una temperatura uniforme en el lecho catalítico.

Tabla 2.2
Características y composición media de pumita y alúmina comercial

| Característica | Alúmina | Pumita |
|--------------------------------------|---------|--------|
| Área Superficial (m ² /g) | 340,00 | 67,00 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 95,10 | 26,02 |
| SiO ₂ (%) | 0,02 | 51,10 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0,02 | 3,07 |
| Na ₂ O (%) | 0,30 | 3,86 |
| TiO ₂ (%) | | 0,61 |
| CaO (%) | | 1,77 |
| MgO (%) | | 1,39 |
| K ₂ O (%) | | 4,99 |
| H ₂ O (%) | | 7,19 |

2.1.3. Medida de la temperatura

Para medir la temperatura en cualquier posición del lecho catalítico en el centro del lecho catalítico se dispone, concéntrico al reactor, un tubo de acero inoxidable de 6 mm. de diámetro externo y 4 mm. de diámetro interno, en cuyo interior se introduce una sonda móvil con un termopar de Cromel-Alumel de 1,5 mm. de diámetro que se desliza a lo largo del reactor,

La sonda está conectada a un termómetro digital (marca Greisinger Electronic, modelo GTH 110), con rango comprendido entre -50 y 650 °C y sensibilidad opcional de 1°C y 0,1°C.

A la salida del precalentador se dispone un termómetro digital análogo al anterior para conocer la temperatura de los gases a la entrada del reactor. De igual manera existe una vaina de termopar en el condensador de azufre que permite conocer la temperatura en su interior.

2.2. Descripción de otras instalaciones utilizadas

Como complemento al sistema general de reacción se han utilizado otras instalaciones necesarias para el análisis de los productos de reacción y preparación del material.

2.2.1 Medida del área superficial en sólidos porosos

La determinación del área superficial de un catalizador es una herramienta fundamental en la preparación y comparación de catalizadores. Las medidas de adsorción física indican el área superficial y dan información sobre la estructura porosa del sólido y la porosimetría de nitrógeno es un método ampliamente establecido para la caracterización de sólidos porosos.

En general la porosimetría de nitrógeno permite calcular la distribución de poro, así como, a partir de las isothermas de adsorción y desorción, la forma de los poros.

Entre los métodos usualmente empleados pasamos a describir, brevemente, los siguientes:

Método BET

Método t

Método MP

2.2.1.1 Método BET

El método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (Brunauer, 1938) es el más ampliamente empleado, estos autores han derivado una ecuación de gran utilidad en la interpretación de las isothermas de gas adsorbido sobre sólidos y en el valor del área superficial.

Cuando la superficie de un sólido es expuesta a nitrógeno a su punto de ebullición, tiene lugar la adsorción de moléculas de nitrógeno sobre la estructura del sólido. Debido a la naturaleza del nitrógeno y a las condiciones aplicadas la adsorción es en multicapa, las razones que justifican este hecho son:

- Interacción entre la capa adsorbida y la superficie del sólido.
- Interacción entre las moléculas adsorbidas
- No homogeneidad de la superficie del sólido.

Varios autores han desarrollado modelos simples para describir el comportamiento del nitrógeno y otros vapores adsorbiéndose sobre sólidos; el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET), ha sido el que ha descrito, de manera más exacta, la adsorción de nitrógeno a presiones relativas intermedias. La ecuación BET es la siguiente:

$$N/N_m = Cx / (1-x)(1-x+Cx) \quad [2.1]$$

donde N = número de moles adsorbidos

N_m = número de moles adsorbidos para llenar una monocapa

x = presión relativa de nitrógeno p/p_0

C = Constante adimensional

Esta fórmula se ajusta a casi todas las isothermas experimentales de nitrógeno, en un rango de presiones restringido ($0,05 < p/p_0 < 0,3$). La ecuación BET se acepta generalmente como una ecuación empírica para determinar N_m con varios pares de valores de N y p/p_0 .

Calculando los valores de N_m y C en el rango de presiones indicado, se puede obtener una isoterma completa hasta la presión de saturación. La ecuación indica que para $p/p_0=1$ el volumen de nitrógeno adsorbido sería infinito. Se ha demostrado experimentalmente que a altas presiones relativas la isothermas se desvían de lo calculado por la ecuación BET. Schull (1948) determinó el volumen adsorbido de nitrógeno para varios adsorbentes inorgánicos; se calculó una curva presentando un relación única entre la cantidad de nitrógeno adsorbido por unidad de superficie y la presión relativa. Cuando se supone una cierta densidad de nitrógeno (p.ej. la densidad del nitrógeno líquido a la temperatura de ebullición), el espesor medio (t) de la capa adsorbida de nitrógeno se puede calcular y representarse frente a las presiones relativa (curvas- t).

De Boer y col. (1965) han mostrado una relación entre el espesor de la capa adsorbida y la presión relativa para un gran número de adsorbentes, tales como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , $BaSO_4$ y silicatos de níquel. El rango de presiones relativas empleadas fue de 0,084 a 0,75. Broekhoff (1969) ha extendido el rango de presiones relativas hasta 0,92 en experimentos realizados sobre TiO_2 , $BaSO_4$ y Cr_2O_3 .

La curva experimental obtenida se ajustó a la siguiente ecuación:

$$\log p/p_0 = 0,034 - 13,99/t^2 \quad [2.2]$$

donde

p/p_o = presión relativa

t = Espesor de la capa adsorbida, Å

Esta relación describe las curvas obtenidas experimentalmente sobre un rango de presiones relativas de 0,084 a 0,8. Extrapolando a $p/p_o=1$, el espesor de la capa toma un valor de 20,3 Å. Broekhoff (1969) ha propuesto una ecuación empírica que describe el espesor de la capa adsorbida hasta presiones relativas de 0,92:

$$\log p/p_o = 0,1682 \exp (-0,1137t) - 16,11/t^2 \quad [2.3.]$$

Esta ecuación puede aplicarse cuando t es mayor de 5,5 Å y presiones relativas por encima de 0,4. Este es el rango en el que tiene lugar el fenómeno de condensación capilar.

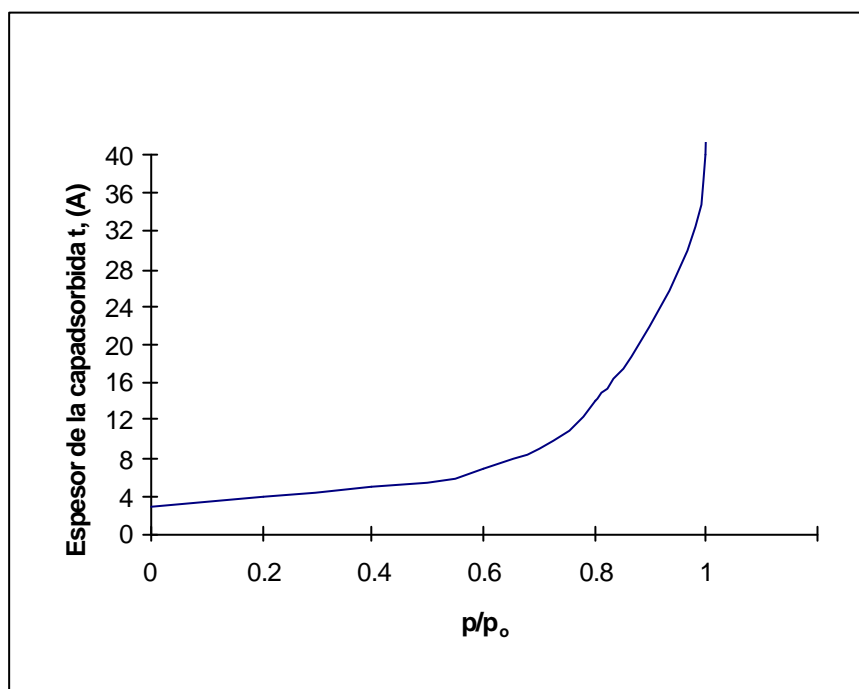


Figura 2.3 Espesor de la capa adsorbida frente a la presión relativa

En la figura 2.3 se muestra como se incrementa el espesor de la capa adsorbida a medida que se aumenta la presión relativa. El espesor ha sido calculado a partir del área superficial (BET) y el volumen de nitrógeno adsorbido.

$$t = 15,47 \cdot V_a / S_{\text{BET}} \quad [2.4]$$

donde

t = espesor de la capa adsorbida, Å
 V_a = volumen adsorbido de N_2 , ml/g
 S_{BET} = área superficial, m^2/g

Cuando un material poroso es sujeto a la adsorción de nitrógeno en su superficie, el volumen adsorbido, V_a , se representa frente a p/p_0 teniendo en cuenta la ecuación [2.4], el volumen adsorbido puede también representarse frente a t . Si el material es no poroso la curva V_a-t será una línea recta con ordenada en el origen. La pendiente de la curva será una medida del área superficial

Si el material posee micro y mesoporos podemos imaginar que los microporos estarán llenos de nitrógeno incluso a bajas presiones a medida que incrementemos la presión relativa, el nitrógeno ira adsorbiéndose sobre la totalidad del área superficial. La curva V_a-t tendrá dos pendientes, la pendiente con el origen está relacionada con el área superficial del material, la pendiente corresponde al área restante una vez que los microporos se han llenado.

Otra posibilidad es que la curva V_a-t presente una variación en su pendiente. Esta desviación indicaría que se ha adsorbido más nitrógeno que el que puede adsorber el área superficial del material. Indicaría en definitiva condensación capilar en los poros del material.

Un análisis de las isotermas de nitrógeno obtenidas para un material, mediante las curvas V_a-t nos dan una primera indicación del sistema poroso del material investigado. Si obtenemos desviaciones bruscas, indicando la posibilidad de condensaciones capilares, sería necesario un análisis más profundo, realizando cálculos sobre la distribución de poro a fin de obtener la forma de los poros y su tamaño.

2.2.1.2 Método t

El método está basado en el uso de una curva V_a-t apropiada. Según Lippens (1964) y DeBoer (1965), cualquier isoterma de adsorción para un sólido no poroso puede convertirse en una línea recta de acuerdo a la ecuación:

$$t = 10^4 V_a/S_{\text{BET}}$$

Para un punto dado de la isoterma, el volumen de nitrógeno adsorbido se convierte en V_a , el valor de t para cada p/p_0 , se determina a partir de la ecuación correspondiente, y V_a se representa frente a t . La curva V_a - t para un sólido no poroso debe ser una línea recta con ordenada en el origen. Para sólidos porosos se obtiene una línea recta al menos a bajas presiones relativas.

La pendiente de la curva V_a - t nos da la superficie específica del adsorbente. Esta superficie, que designamos S_t , debe ser análoga a la obtenida con el método BET, tal como indica la ecuación [2.2]. No obstante se han detectado numerosos casos en los que las dos superficies no coinciden, con diferencias de hasta un 17%.

La explicación más obvia para estas discrepancias es la de que la curva- t empleada no era la correcta para el adsorbente analizado. Si el adsorbente analizado tiene un calor de adsorción mayor que el adsorbente en el que se basó la curva V_a - t , la S_t obtenida tendrá un valor más alto que el real.

El valor de la constante C en la ecuación BET es una buena medida del poder de adsorción por unidad de superficie de un adsorbente, a una determinada presión relativa de adsorbato. La constante C de la curva- t , debe tener un valor próximo a la constante C del adsorbente analizado.

Una vez obtenida la isoterma de nitrógeno del adsorbente en estudio, se convierte a la curva V_a - t . Lippens y cols. (1964) han descrito tres posibilidades con respecto a la forma de la curva V_a - t . Si tiene lugar adsorción multicapa, la curva adopta la forma de una línea recta. Si la adsorción multicapa, a alguna presión relativa p/p_0 , se ve aumentada al tener lugar el fenómeno de condensación capilar en un sólido poroso, los puntos de la curva comienzan a desviarse hacia abajo variando la pendiente de la curva V_a - t . Si algunos poros estrechos del adsorbente se llenan debido a la adsorción multicapa, alterarán el volumen de adsorción ya que parte de la superficie no será accesible. La variación de la forma de la curva fue empleado por DeBoer y col (1965), para separar un sistema poroso en dos partes, poros anchos y poros estrechos; también les permitió calcular las áreas superficiales y el volumen de la totalidad del sistema de poros. El método descrito se denomina método t .

2.2.1.3 Método MP

Este método desarrollado por Brunauer (1967), con el nombre "Micropore Analysis Method" ó "MP Method"; es aplicable para la determinación del volumen de poro y de la distribución de microporos. La desviación de la curva V_a-t , puede emplearse para la determinación del volumen de poro y de la distribución de poro de los microporos.

El procedimiento seguido, consiste en determinar el punto donde comienza el cambio de pendiente de la curva V_a-t ; que nos indica que hay poros estrechos que se han llenado con nitrógeno adsorbido. Tomamos un intervalo de valores de espesor de capa adsorbida, t_1 a t_2 , que puede ser de $0,5\text{Å}$; t_1 sería el valor de t en el que comienza el cambio de pendiente de la curva. La pendiente de la curva en t_1 tiene un valor de área superficial asociado S_1 , que será mayor que el área superficial asociada a t_2 , al ser la pendiente en t_1 mayor que en t_2 . El valor S_1-S_2 indica el área de los poros que se han llenado con nitrógeno adsorbido.

Si representamos los poros como planos paralelos, el valor estadístico medio de la capa adsorbida será :

$$t_m = (t_1+t_2)/2$$

y también será la mitad de la distancia entre planos (el radio hidráulica). El volumen de este primer grupo de poros estará representado por:

$$V_p=10^4(S_1-S_2) t_m$$

Procedemos de la misma manera con el siguiente grupo de poros, con radios hidráulicas entre t_2 y t_3 , y así sucesivamente el análisis se continua hasta que no hay descenso en los valores de la pendiente de la curva V_a-t , lo que indica que no hay más bloqueo de poros debido a adsorción multicapa.

2.2.1.4 Procedimiento experimental de las medidas de adsorción de N_2

Las variaciones en la superficie específica de la pumita sometida a diferentes tratamientos, se estudiaron mediante la técnica de adsorción de N_2 .y empleando los métodos citados en los apartados anteriores.

Las medidas de adsorción de nitrógeno (BET) se realizaron en un analizador OMNISORB 100 de COULTER dotado de un sistema de adsorción en flujo continuo permitiendo realizar isotermas con incrementos de presión muy pequeños. Es posible realizar isotermas de adsorción con más de 2000 puntos de equilibrio. Las condiciones de pretratamiento de las muestras de catalizadores fueron:

Temperatura : 150°C
Presión : 10^{-5} Torr
Tiempo : 6 horas

Las medidas de adsorción se realizaron siempre a la temperatura del nitrógeno líquido. El OMNISORB introduce el gas adsorbato en continuo a la muestra a través de un control de caudal másico. La temperatura de la muestra es mantenida a la temperatura del nitrógeno líquido durante todo el proceso. La velocidad del flujo de gas se mantiene constante durante las etapas de adsorción y desorción. El volumen adsorbido es calculado mediante la integración del caudal respecto al tiempo y sustrayendo el volumen muerto, previamente determinado.

Se realizan medidas precisas de las presiones p , p_0 y cada punto de la isoterma p/p_0 se calcula empleando la media de estas lecturas. A continuación se crean las isotermas a partir de estas medidas básicas del volumen adsorbido y las presiones parciales.

El equipo suministra la siguiente información de resultados:

- Impresión de los datos de presión frente al tiempo
- Datos de adsorción y desorción
- Análisis del valor de área superficial
- Análisis del área t-plot
- Análisis del volumen de microporos
- Análisis numérico de los datos de desorción
- El equipo permite determinar la distribución de poro desde 3 a 400 Å.

2.2.2 Fluorescencia de rayos X

Para el análisis de la composición de los catalizadores empleados se ha utilizado un aparato de fluorescencia de Rayos X, marca PHILIPS PW-1480, la fuente utilizada ha sido un tubo de Escandio/Molibdeno y la cuantificación de resultados se ha hecho con el programa UNIQUANT

2.3. Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental llevado a cabo en la presente investigación se explica con detalle en los siguientes apartados, donde se presentan los ensayos realizados en el reactor catalítico, describiendo también los tratamientos a los que se ha sometido la Pumita a fin de aumentar su actividad como catalizador.

2.3.1 Reacción de Claus

Antes de iniciar cada experimento se carga el catalizador en el reactor, se introduce en el horno y se cierran las conexiones pertinentes, comprobando que no existen fugas en ningún punto de la instalación. Previamente se ha ajustado la presión de operación a 100 mm H₂O llenando el matraz de lavado con el nivel adecuado de disolución de acetato sódico al 3%.

A continuación se conecta el calentamiento del horno y precalentador, ajustando los voltajes en cada caso, según la temperatura inicial fijada. Se hace pasar nitrógeno como gas inerte y una vez alcanzada la temperatura adecuada y conseguido el estado estacionario se ajusta el caudal de nitrógeno hasta el requerido por la concentración de diluyente, completando con ácido sulfhídrico y anhídrido sulfuroso en la proporción deseada. Así tiene lugar la reacción de Claus, esperando una hora a fin de lograr nuevamente el estado estacionario antes de comenzar a tomar muestras.

Durante la reacción se miden las temperaturas a lo largo del lecho catalítico y se toman muestras de la alimentación al reactor y de los gases producto. Dada la disposición del horno de calentamiento, la baja exotermicidad de la reacción y la concentración diluida de los reaccionantes, el incremento de temperatura en el reactor se mantiene por debajo de 3°C.

Durante el periodo de reacción se garantiza, haciendo análisis cada 15 minutos, que la relación $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ se mantiene en todo momento 2:1, condición de la estequiometría de la reacción y de gran importancia en la obtención de la máxima conversión.

Cuando se carga en el reactor un catalizador fresco por primera vez, éste tiende a adsorber una cierta cantidad de SO_2 y por lo tanto se observa una deficiencia de SO_2 en los gases de salida. Este hecho se corrige gradualmente y en aproximadamente una hora y media se consiguen las condiciones estequiométricas; en utilizaciones sucesivas del catalizador no se ha detectado este fenómeno.

En la figura 2.4 se representa el comportamiento de la relación $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ a la salida del reactor frente al tiempo, manteniendo la relación $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ a la entrada del reactor igual a 2.

Finalizado el tiempo de reacción, se corta el suministro de gases reactivos y se aumenta el caudal de nitrógeno hasta el total; se mantiene una temperatura de $\sim 250^\circ\text{C}$ durante una hora, continuando el paso de inerte hasta que se garantiza que el catalizador queda libre de posibles deposiciones de azufre. A continuación se corta la corriente eléctrica y se enfría el interior del reactor.

Cuando el reactor se encuentra frío, se abren las conexiones de entrada y salida, se extrae la sonda del termopar, deslizándola a través de la funda metálica que atraviesa el reactor, y se saca el reactor del sistema calefactor para, una vez fuera de la instalación, proceder a la extracción de muestras de catalizador.

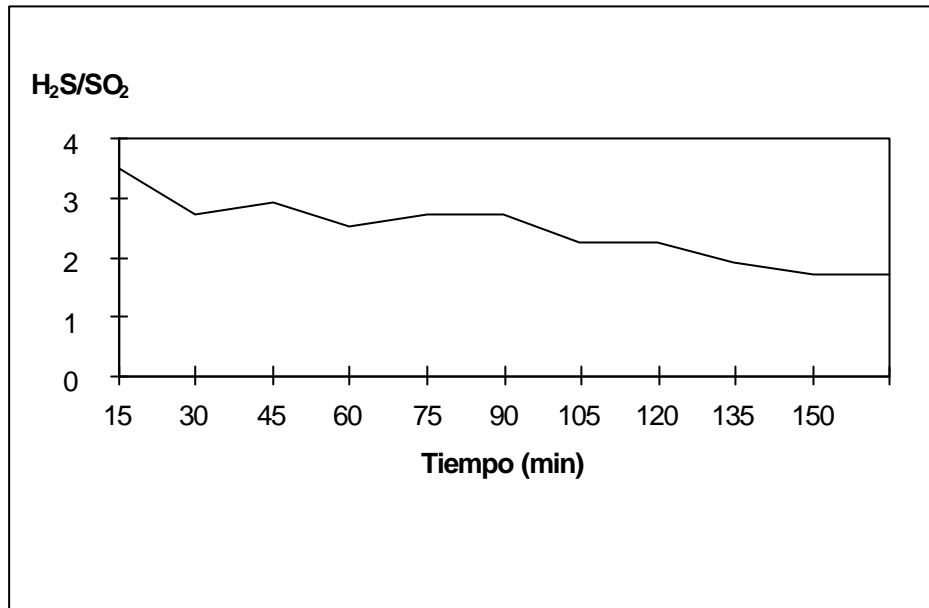


Figura 2.4 Relación H₂S /SO₂ frente al tiempo.

2.3.2 Tratamiento de la Pumita

La Pumita procedente del yacimiento situado en la zona de Arico (Sur de Tenerife); fue extraída de una zona de aproximadamente 3 m². El material se encontraba en rocas de entre 0,5 y 5 Kgs, tras eliminar la materia orgánica que acompañaba a las muestras; se tomaron rocas diferentes al azar hasta un total de 15 Kg estas fueron sometidas a molienda y posterior tamizado; 0,5 Kg fueron triturados y tamizados a tamaño <0,2 mm para su posterior pelletización.

2.3.2.1 Tratamientos Mecánicos

Los equipos utilizados en estas operaciones fueron; un molino de 0,5 CV de potencia, con un posterior tamizado de las muestras mediante tamices de la marca Retsch tipo ASTM, en un tamizador automático de la misma marca con velocidad variable y sistema de agitación vibratorio. Los tamices utilizados han sido de 0,105, 0,123, 0,250, 1, 2, 4 y 6 mm.

Para la pelletización se empleó un pelletizador marca Bonals SA con sistema manual. Los punzones fueron fabricados por Bonals SA, produciendo pellets de 5x2 mm.

2.3.2.2 Tratamiento ácido

Con objeto de mejorar las características ácidas y aumentar su área superficial se sometió a la pumita tamizada a tamaño 2 mm y 0,2 mm a diferentes tratamientos ácidos que se resumen en la tabla 2.3:

Tabla 2.3
Tratamientos ácidos

| Tamaño | Acido | Concentración | Tiempo |
|--------|-------|---------------|--------|
| 0.2mm | HCl | 6M | 1h |
| 2mm | HCl | 0,5M | 1h |
| 2mm | HCl | 3M | 8h |
| 2mm | HCl | 6M | 1h |

El procedimiento de tratamiento es el siguiente:

-Se pesan 100 gramos de Pumita disponiéndose en cinco matraces con 20 gramos cada uno.

-Se introduce ácido clorhídrico de la concentración deseada en proporción 200ml HCl:20 gr Pumita; se observa un gran desprendimiento de gases en los momentos iniciales.

-Se agitan los matraces cada cinco minutos durante el tiempo que dure el tratamiento

- Se filtra a vacío el contenido de los matraces en un quitasato y se lava la pumita filtrada con agua miliQ, en proporción 500 ml de agua:20 gr Pumita.

-Se seca la Pumita en una mufla Heraeus a 50°C durante 24 horas

A fin de observar la influencia de la temperatura en el tratamiento de acidificación, también se realizó todo el proceso anterior en el interior de la mufla a una temperatura de 60°C.

2.4 Métodos de Análisis

La conversión de la reacción, se siguió a través de la concentración de H₂S obtenida a la salida del reactor. A continuación se exponen las distintas etapas que intervienen en esta medida, así como su análisis estadístico.

2.4.1 Toma de muestras

La toma de muestras tiene gran importancia para garantizar la exactitud de los resultados. En general, los componentes implicados en la reacción son especies altamente reactivas y las muestras deben enfriarse para evitar que sigan reaccionando durante el muestreo, a tal fin se ha elegido como método de análisis los denominados tubos detectores Dräger, que como se verá más adelante es un método instantáneo y fiable para los objetivos del presente trabajo.

Para la toma de muestras se han seguido las recomendaciones recogidas en Paskall (1981) y que está basado en EPA (1974).

A fin de evitar posibles errores en la toma de muestras, el punto de toma dispone de un tubo de poliamida que permite que los gases extraídos se tomen del centro de la tubería, se citan en la bibliografía resultados erróneos debidos a muestras extraídas sin este dispositivo, provocándose posible catálisis entre la muestra y el acero de la tubería de conducción.

La muestra de gas es aspirada del tomamuestra mediante una bomba, haciéndolo pasar a través de un tubo relleno con lana de vidrio y pentóxido de fósforo, donde se elimina el posible azufre y agua que fuera arrastrado con la muestra y que interferirían en el análisis.

Dada la baja concentración mortal del ácido sulfhídrico y su propiedad de bloquear el sentido del olfato tras una corta exposición al mismo, la totalidad de la instalación se encuentra en el interior de una campana de extracción de gases; como medida complementaria durante el ensayo se dispone de un detector portátil de H₂S marca Dräger, con un límite de detección de 1 ppm. y con alarma visual y sonora a 5 ppm.

2.4.2 Análisis de las muestras gaseosas

Tal y como se comentó anteriormente, los reactivos H_2S y SO_2 , se analizan mediante un sistema Dräger de detección de gases. Este método es ampliamente empleado para el análisis de H_2S y SO_2 tal como se cita en los artículos de H.M.Lizama y cols. (1993a y b); J.W.Palm y cols. (1978); L.F.Sudduth y cols. (1970).

El sistema permite el análisis de diferentes gases o mezclas de gases, mediante el paso de un volumen determinado del gas a analizar por un tubo de vidrio calibrado, conteniendo un reactivo de alta sensibilidad, que produce una reacción colorimétrica cuya extensión es proporcional a la concentración de la sustancia a medir en el gas.

La base del método es la reacción química entre la sustancia a medir y el reactivo en el interior del tubo. La conversión en el interior del tubo es proporcional a la masa del gas reaccionante y se interpreta como la longitud del cambio de color sobre la escala graduada del tubo. El sistema de medida consta de una bomba que aspira un volumen constante de gas a una velocidad determinada, a través del tubo que contiene la sustancia reaccionante. En la tabla 2.4 se describen las características de la bomba.

Tabla 2.4
Características de la bomba de detección

| Aplicación | Medida de gases con tubos Dräger |
|-----------------------|----------------------------------|
| Diseño | Bomba manual de resorte |
| Nº de carreras | 1 a 50 |
| Volumen de Aspiración | 100 ml |
| Tamaño | 85x170x45 mm |
| Peso | app.250 g |

Al ser éste un ensayo volumétrico se han tenido en cuenta las condiciones ambientales en el momento del ensayo, los tubos detectores están calibrados para 1013 mbar y 20°C. El valor de concentración obtenido se multiplica por un factor de corrección, F, para tener en cuenta la presión de operación, que se calcula según:

$F = 1013 \text{ mbar}$ / Presión atmosférica actual en mbars

Para el análisis del H_2S se han empleado los tubos detectores que se muestran en la tabla 2.5 y para el de mezclas $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}$ se ha empleado los de la tabla 2.6.

Los tubos detectores Dräger están fabricados de acuerdo a la norma ISO-9001 y están certificados según NIOSH Method/TCA/A-012, para la medida de gases.

Tabla 2.5
Tubos detectores de H_2S

| Identificación | CH-29101 | CH-28101 |
|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Rango de medida | 100 a 2000 ppm | 0,2 a 7% vol |
| Volumen de medida | 100 ml | 100 ml |
| Tiempo de medida | app. 10 seg. | app. 15 seg. |
| Cambio de color | Blanco a marrón | Azul a negro |
| Principio de reacción | Formación sulfuro de plomo | Formación de sulfuro de plomo |

Tabla 2.6
Tubos detectores de mezclas $\text{H}_2\text{S-SO}_2$

| Identificación | CH-28201 |
|-----------------------|---|
| Rango de medida | 0,2 a 7% vol |
| Volumen de medida | 100 ml |
| Tiempo de medida | app. 20 seg. |
| Cambio de color | Marrón a Amarillo pálido |
| Principio de reacción | $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \Rightarrow 2\text{HI} + \text{S}_x$ $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ |

2.4.3 Estudio estadístico del método de análisis

El propósito de este apartado es realizar un análisis estadístico de los resultados obtenidos mediante análisis volumétrico con tubos Dräger, de los gases empleados en el presente trabajo.

Se prepararon tres muestras diferentes de H₂S, SO₂ y N₂; barriendo el intervalo de concentraciones empleado en el estudio; los valores de concentración fueron de 0,25, 0,53 y 1,23 expresados en % en volumen. Se hicieron 6 análisis, de cada muestra, respetando las condiciones de repetibilidad:

- igual muestra
- mismo operario
- mismo equipo de análisis
- mismo lugar de medida
- mismas condiciones
- intervalo de tiempo pequeño

Los resultados obtenidos, expresados como % en volumen de H₂S, después de corregir por presión y temperatura; se indican en la tabla 2.7:

Tabla 2.7
Comprobación de la reproducibilidad del análisis volumétrico

| Muestra n° | 1 | 2 | 3 |
|----------------------|------|------|------|
| Tamaño de la muestra | 6 | 6 | 6 |
| Análisis 1 | 0,27 | 0,54 | 1,24 |
| Análisis 2 | 0,27 | 0,54 | 1,24 |
| Análisis 3 | 0,22 | 0,49 | 1,18 |
| Análisis 4 | 0,27 | 0,54 | 1,18 |
| Análisis 5 | 0,27 | 0,59 | 1,24 |
| Análisis 6 | 0,22 | 0,54 | 1,18 |

En la tabla 2.8 se indican los parámetros calculados para cada población.

Tabla 2.8
Parámetros estadístico de los ensayos.

| Mediana | 0,270 | 0,540 | 1,210 |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| Moda | 0,270 | 0,540 | 1,240 |
| Media Geométrica | 0,252 | 0,539 | 1,209 |
| Varianza | 6,66E-4 | 1E-3 | 1,08E-3 |
| Desv. Standard | 0,0258 | 0,03162 | 0,03286 |
| Error Standard | 0,0105 | 0,0129 | 0,01341 |
| Mínimo | 0,220 | 0,049 | 1,18 |
| Máximo | 0,27 | 0,59 | 1,24 |
| Rango | 0,05 | 0,1 | 0,06 |
| Sesgo | -0,9682 | 0 | 0 |

A efectos de determinar los intervalos de confianza y debido al pequeño tamaño de la muestra, se utiliza la distribución "t de Student". Los intervalos de confianza vienen definidos por la siguiente expresión:

$$-t_s \cdot (\delta(N-1)) < X < t_s \cdot (\delta(N-1))$$

donde,

t_s = valor estadístico de la distribución para la mitad del nivel de confianza

δ = desviación standard

N = número de individuos de la muestra

X = media

En la tabla 2.9 se indican los intervalos de confianza, calculados según la fórmula citada. Los valores de "t" para la distribución de Student, se han tomado de la tabla publicada por R.A.Fisher y col. (1961).

Tabla 2.9
Valores de "t" para la distribución de Student

| Valor de "t" | 2,57 | 4,03 |
|------------------------------------|-------------|-------------|
| Grados de libertad | 5 | 5 |
| $t_s \cdot (\delta(N-1))$ Muestra1 | 0,029 | 0,046 |
| $t_s \cdot (\delta(N-1))$ Muestra2 | 0,036 | 0,057 |

| | | |
|----------------------|-------|-------|
| t..(sδ(N-1) Muestra3 | 0,037 | 0,059 |
|----------------------|-------|-------|

Por último en la tabla 2.10 se indican los intervalos en que con un 95% y un 99% de probabilidad, respectivamente, se encuentra el valor verdadero de la media de cada muestra analizada.

Tabla 2.10
Intervalos de medida con un 95 y 99% de probabilidad

| % de Probabilidades | 95% | 99% |
|---------------------|------------------|------------------|
| Muestra1 | De 0,224 a 0,282 | De 0,207 a 0,299 |
| Muestra2 | De 0,504 a 0,576 | De 0,483 a 0,597 |
| Muestra3 | De 1,173 a 1,247 | De 1,151 a 1,269 |

2.4.4 Balance de materia en el reactor experimental

Para el cálculo del balance de materia en el reactor experimental, se ha empleado el método AFR (Analytical Flow Ratio) para calcular los balances de materia componente a componente; el método está basado en la solución de un sistema generalizado de ecuaciones y se describe a continuación.

Excluyendo las reacciones atómicas, cada especie atómica, x, involucrada en un proceso químico está sujeta a la ecuación de conservación de la forma:

$$[\sum n Q_i \sum x_i]_{\text{entrada}} = [\sum m Q_j \sum x_j]_{\text{salida}} \quad [2.5]$$

donde $(\sum x)_i$ y $(\sum x)_j$, corresponden a las sumas de las concentraciones de los compuestos que contienen el elemento x, en base a los átomos de x, a las corrientes de entrada (i) y salida (j), respectivamente. Los sumatorios exteriores corresponden a las corrientes de entrada y salida, n y m, con caudales molares representados por Q_i y Q_j respectivamente.

Para el problema en estudio, x corresponde a átomos de S, H, N y O. Para resolver la ecuación [2.5], se deben conocer las composiciones de todas las corrientes involucradas y al menos el caudal de una de ellas.

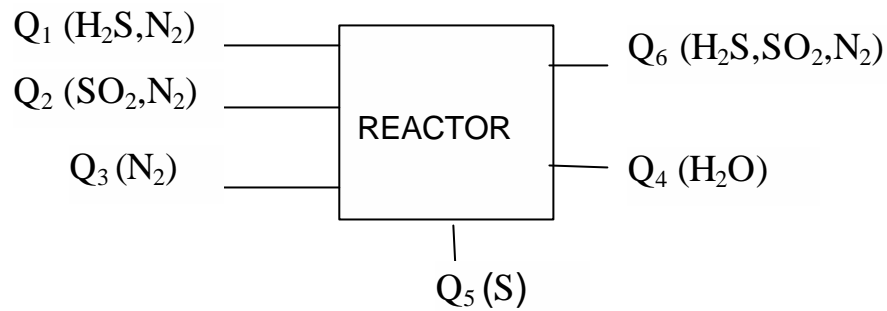


Figura 2.5
Balance de materia en el Reactor

En la figura 2.5, se expone el balance planteado para el caso del reactor y siguiendo la ecuación [2.5], para cada uno de las especies atómicas presentes obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$Q_1 \sum H_1 = Q_6 \sum H_6 + Q_4 \cdot \sum H_4 \quad [2.6a]$$

$$Q_2 \sum O_2 = Q_6 \sum O_6 + Q_4 \cdot \sum O_4 \quad [2.6b]$$

$$Q_1 \sum N_1 + Q_2 \sum N_2 + Q_3 \sum N_3 = Q_6 \cdot \sum N_6 \quad [2.6c]$$

$$Q_1 \sum S_1 + Q_2 \sum S_2 = Q_6 \sum S_6 + Q_5 \cdot \sum S_5 \quad [2.6d]$$

Los caudales Q_1 , Q_2 y Q_3 se fijan en cada caso, es decir son conocidos, así como las composiciones de esas corrientes, que proceden de las botellas a presión. También se conoce la composición de la corriente Q_5 que está compuesta de azufre, la corriente Q_4 que está compuesta de agua y la corriente Q_6 que se ha analizado mediante tubos detectores Dräger después de eliminar su contenido en agua y azufre.

Dividiendo las ecuaciones [2.6a] a [2.6d] por Q_1 , ya que este caudal se conoce con precisión, introduciendo las sumas de átomos conocidas y modificando el sistema se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$(Q_6/Q_1)\Sigma H_6 + (Q_4/Q_1)\Sigma H_4 = \Sigma H_1$$

$$(Q_6/Q_1)\Sigma O_6 + (Q_4/Q_1)\Sigma O_4 = (Q_2/Q_1)\Sigma O_2$$

$$(Q_6/Q_1)\Sigma N_6 - (Q_3/Q_1)\Sigma N_3 - (Q_2/Q_1)\Sigma N_2 = \Sigma N_1$$

$$(Q_6/Q_1)\Sigma S_6 + (Q_5/Q_1)\Sigma S_5 - (Q_2/Q_1)\Sigma S_2 = \Sigma S_1$$

Este sistema de ecuaciones se resuelve para cada uno de las relaciones de caudales, mediante la herramienta SOLVER® en la hoja de cálculo EXCEL®.

Los caudales individuales se obtienen a partir de las relaciones de caudales correspondientes, completando el balance de materia componente por componente. En la tabla 2.11 se muestra el balance correspondiente al experimento P17.

Tabla 2.11
Balance de materia del experimento P17

| % Comp. | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ | Q ₄ | Q ₅ | Q ₆ | Q _t |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| H ₂ S | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,21 | 0,209 |
| SO ₂ | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0,105 | 0,104 |
| S | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |

| | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|--------|------|------|---------|--------|
| N ₂ | 92 | 96 | 100 | 0 | 0 | 99,68 | 99,35 |
| H ₂ O | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0,331 |
| TOTAL | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Caudal cc/m | 24,46 | 24,46 | 313,45 | 1,20 | 2,86 | 360,57 | 361,77 |
| H | 0,16 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0,0042 | |
| O | 0 | 0,08 | 0 | 1 | 0 | 0,0021 | |
| S | 0,08 | 0,04 | 0 | 0 | 1 | 0,00315 | |
| N | 1,84 | 1,92 | 2 | 0 | 0 | 1,9937 | |

2.5 Productos Químicos Utilizados

A continuación se enumeran y se describen las características de los productos utilizados en esta investigación:

GASES:

- Nitrógeno industrial, suministrado por OXICAN.
- Nitrógeno pureza 99% (N-55), suministrado por OXICAN.
- Acido Sulhídrico en nitrógeno al 8% en volumen, (mezcla gaseosa patrón), suministrado por OXICAN.
- Dióxido de azufre en nitrógeno al 4% en volumen (mezcla gaseosa patrón), suministrado por OXICAN.

OTROS:

- Gel de sílice con indicador de humedad, MERCK.
- P₂O₅ suministrado por el Laboratorio de CEPSA Refinería de Tenerife
- Acido Clorhídrico MERCK
- Catalizador comercial de alúmina S-201, de la casa Kaiser en forma esférica, tamaño nominal 4 y 6 mm.
- Pumita procedente de la zona de Arico (Tenerife).

Capítulo 3

3.1 Composición y modificaciones de la Pumita

La pumita natural es un aluminosilicato cuya composición se ha obtenido por fluorescencia de rayos X y se presenta en la tabla 3.1 como M1. Esta composición corresponde a la de la pumita sin ningún tratamiento, pero para el estudio de este material como catalizador Claus ha sido necesario modificarlo mediante diferentes tratamientos físicos y químicos con objeto de mejorar sus características estructurales y acidez.

Los tratamientos físicos a los que se ha sometido a la pumita son los de molienda y separación en diferentes tamaños de grano así como posterior pelletización de los mismos. Además ha sido sometida a diferentes tratamientos con ácido clorhídrico para eliminar algunos cationes y así modificar la acidez del material y sus características estructurales. Estas muestras de mayor acidez se han utilizado tanto en forma de grano como pelletizadas.

Los tratamientos ácidos utilizados han sido HCl 0,5M durante 1 hora, HCl 3M durante 8 horas y HCl 6M durante 1 hora. Para determinar el efecto de la temperatura sobre la eliminación de cationes, se ha realizado el tratamiento durante 1 hora con ácido clorhídrico 6M a una temperatura de 60°C.

En la tabla 3.2 se presenta la nomenclatura utilizada para identificar los diferentes materiales resultantes de las modificaciones realizadas a la pumita, antes y después de haber sido sometidos a la reacción de Claus

Algunos de estos tratamientos, obviamente, influyen en la composición del material a utilizar en el reactor y en la tabla 3.1, se muestran los resultados obtenidos para dicha composición, en las diferentes muestras mediante análisis por fluorescencia de rayos X.

A medida que aumenta la fuerza del tratamiento ácido, el material, como se observa en la figura 3.1, va eliminando alguno de los cationes, encontrándose pérdidas entre el 30 y el 40% para los más significativos. El aumento de la severidad del tratamiento también influye en las concentraciones de aluminio y silicio remanentes en la muestra. Así, en la figura 3.2, donde se presentan las concentraciones de Al_2O_3 , SiO_2 y la relación Si/Al, se observa una pérdida de aluminio hasta un 50% produciéndose una dealuminización que hace que la concentración de silicio

Tabla 3.2

Nomenclatura utilizada para los diferentes materiales de pumita obtenido en sus diferentes modificaciones

| | |
|---|-------------|
| PUMITA 2mm (Fresca) | M1 |
| PUMITA 2mm (Gastada) | M2 |
| PUMITA PELLETIZ. 2x5 mm (Fresca) | M3 |
| PUMITA PELLETIZ. 2x5 mm (Fresca) Rep. | M3R |
| PUMITA PELLETIZ. 2x5 mm (Gastada) | M4 |
| PUMITA 0,5M/1h 2mm(Fresca) | M5 |
| PUMITA 3M/8h 2mm(Fresca) | M6 |
| PUMITA 3M/8h 2mm (Gastada) | M7 |
| PUMITA 6M/1h 2mm (Fresca) | M8 |
| PUMITA 6M/1h 2mm 1h. de uso | M8-1 |
| PUMITA 6M/1h 2mm 2h de uso | M8-2 |
| PUMITA 6M/1h 2mm 8h de uso | M8-3 |
| PUMITA 6M/1h 2mm (Gast.) 10h de uso | M9 |
| PUMITA PELLETIZ 1h/6M (Fresca) | M10 |
| PUMITA PELLETIZ. 1h/6M (Gastada) | M11 |
| PUMITA PELLETIZ. 1h/6M 60°C 2mm (Fresca) | M12 |

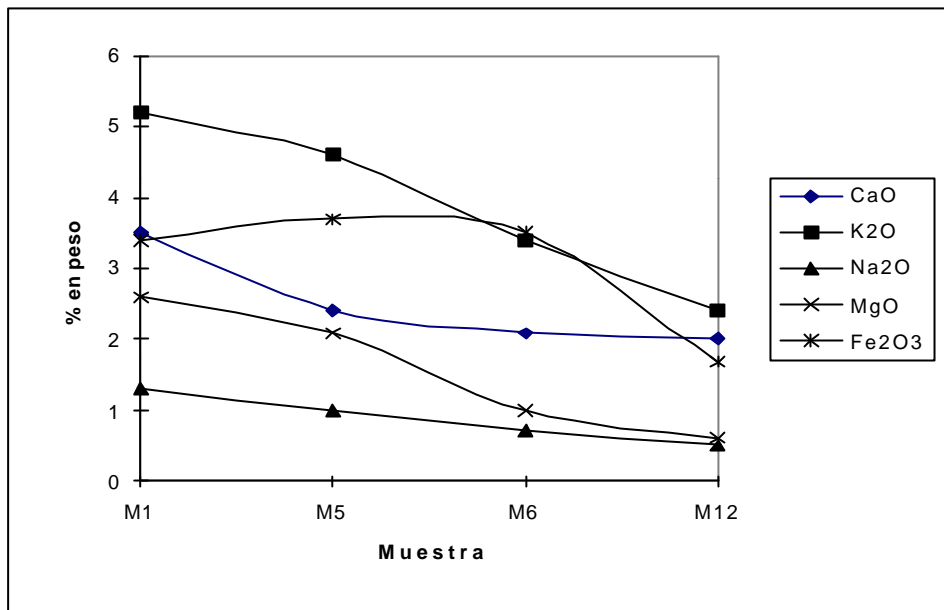


Figura 3.1 Concentración de varios cationes en diferentes materiales modificados

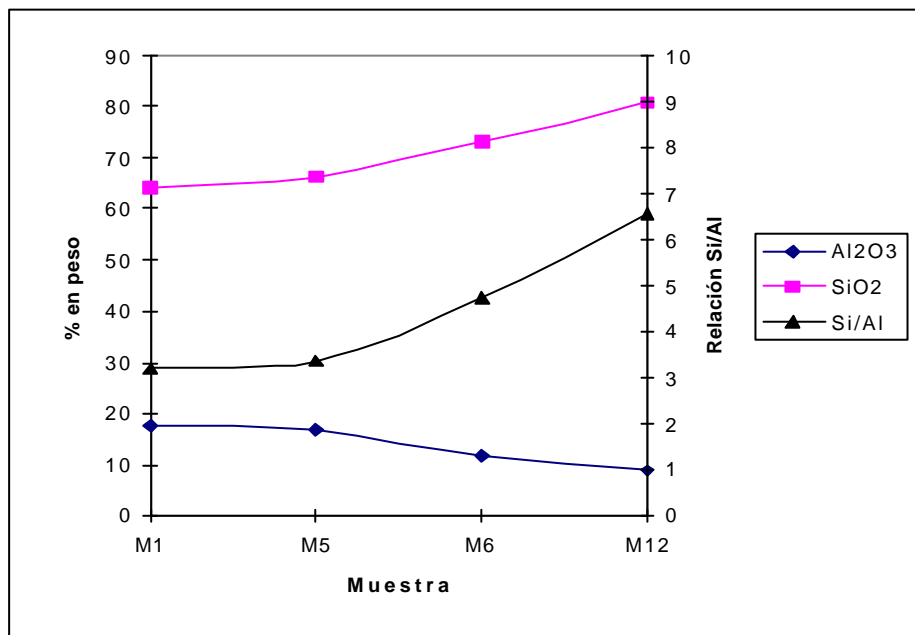


Figura 3.2 Concentración de Sílice y Alúmina, así como relación Si/Al en varios materiales modificados

en las muestras aumente, variando significativamente la relación Si/Al, parámetro muy importante en la actividad de un catalizador.

Se observa que después de utilizada la pumita en la reacción de Claus (M2, M4, M7 y M9) desaparece el fósforo y el tántalo y aparece el azufre, lo que está de acuerdo con la apreciación experimental de que se puede condensar algo de azufre en los poros del catalizador durante la reacción.

3.2 Análisis estructural de los diferentes materiales de pumita

Se ha realizado un estudio de las isothermas obtenidas de la absorción de nitrógeno en la pumita natural con el objetivo de analizar los parámetros estructurales que pudieran influir en su actividad catalítica. Este estudio se ha extendido a los diferentes materiales obtenidos de las modificaciones a las que se ha sometido la pumita, antes y después de haber sido utilizados como catalizador en la reacción de Claus

En la tablas 3.3 a 3.5, se presentan los valores de superficie específica y volumen de microporo resultantes de la aplicación de la ecuación BET, método curva-t y método MP; para cada uno de los materiales citados en la tabla 3.2 y para el catalizador comercial de alúmina activada.

Uno de los parámetros determinante de la actividad de un catalizador cuando es utilizado en la reacción de Claus es su superficie específica, por lo que uno de los objetivos de los tratamientos a los que se somete la pumita es aumentar dicho parámetro. Así, los valores obtenidos para las diferentes muestras se encuentran como área BET, en la tabla 3.3. En la figura 3.3 se representan las correspondientes a los materiales obtenidos mediante tratamientos ácidos, observándose claramente como aumenta la superficie específica a medida que lo hace la fuerza del tratamiento, llegando a valores de $\sim 158 \text{ m}^2/\text{g}$ que, aunque todavía inferior a los del catalizador industrial, ya puede considerarse dentro del orden de magnitud de un material catalítico.

El efecto de la pelletización se presenta en la figura 3.4. Para la pumita natural, ésta da lugar a un aumento de la superficie específica, produciéndose el caso contrario para la pumita ácida. Aparentemente esta disminución podría entenderse como negativa desde el punto de vista del uso del material como catalizador, por lo que se ha estudiado la actividad en ambos casos y los resultados se presentan posteriormente en ésta memoria.

Tabla 3.3**Características estructurales de diferentes materiales de pumita****METODO BET**

| MUESTRA | BET | | |
|--------------------------|---------------------------|---------|---------------------|
| | Área m ² /g | C | Vol Adsorb. cc/g |
| M1 | 16,58 | 548,60 | 3,81 |
| M2 | 16,99 | 87,24 | 3,90 |
| M3 | 31,31 | 256,72 | 7,19 |
| M3-R | 31,87 | 210,58 | 7,32 |
| M4 | 16,80 | 120,98 | 3,86 |
| M5 | 41,16 | 299,79 | 9,46 |
| M6 | 66,88 | -104,61 | 15,37 |
| M7 | 20,86 | 170,45 | 4,79 |
| M8 | 125,22 | -83,808 | 28,787 |
| M8-1 | 91,36 | -119,93 | 21,00 |
| M8-2 | 75,98 | -116,65 | 17,47 |
| M8-3 | 51,25 | -103,1 | 11,781 |
| M9 | 41,64 | -121,75 | 9,57 |
| M10 | 84,711 | -184,75 | 19,473 |
| M11 | 74,21 | -128,44 | 17,06 |
| M12 | 158,24 | -96,08 | 36,38 |
| Catalizador S-201 | 328,55 | 63,89 | 75,53 |

Tabla 3.4**Características estructurales de diferentes materiales de pumita****CURVA t**

| MUESTRA | TPLOT | | |
|--------------------------|---------------------------|--------|-----------------------|
| | Área m ² /g | t A | Vol.Microporo cc/g |
| M1 | 11,78 | 4 a 9 | 0,00227 |
| M2 | 15,82 | 4 a 9 | 0,00043 |
| M3 | 22,03 | 4 a 9 | 0,00443 |
| M3-R | 21,89 | 4 a 9 | 0,00472 |
| M4 | 15,82 | 4 a 9 | 0,0004 |
| M5 | 28,54 | 4 a 9 | 0,00588 |
| M6 | 11,45 | 5 a 9 | 0,02725 |
| M7 | 17,32 | 4 a 9 | 0,00158 |
| M8 | 15,29 | 5 a 9 | 0,05387 |
| M8-1 | 21,94 | 4 a 9 | 0,003386 |
| M8-2 | 15,05 | 4 a 9 | 0,02927 |
| M8-3 | 7,796 | 5 a 9 | 0,0213 |
| M9 | 7,04 | 5 a 9 | 0,01693 |
| M10 | 25,97 | 5 a 9 | 0,0287 |
| M11 | 17,66 | 5 a 9 | 0,02762 |
| M12 | 23,17 | 4 a 9 | 0,06497 |
| Catalizador S-201 | 283,89 | 4 a 9 | 0,01784 |

Tabla 3.5**Características estructurales de diferentes materiales de pumita****METODO MP**

| MUESTRA | MP | | |
|-------------------|---------------------------|------------------|---------------|
| | Área m ² /g | Vol.Poro cc/g | t Halsey Å |
| M1 | 14,54 | 0,02735 | 6 a 10 |
| M2 | 15,16 | 0,02994 | 6 a 10 |
| M3 | 27,65 | 0,03997 | 6 a 10 |
| M3-R | 27,99 | 0,04262 | 6 a 10 |
| M4 | 15,03 | 0,02999 | 6 a 10 |
| M5 | 35,94 | 0,07742 | 6 a 10 |
| M6 | 65,81 | 0,04269 | 4 a 10 |
| M7 | 18,38 | 0,03039 | 6 a 10 |
| M8 | 128,57 | 0,06124 | 3,8 a 10 |
| M8-1 | 87,94 | 0,06966 | 4 a 10 |
| M8-2 | 73,27 | 0,05127 | 4 a 10 |
| M8-3 | 50,89 | 0,03514 | 4 a 10 |
| M9 | 39,92 | 0,02984 | 4 a 10 |
| M10 | 78,251 | 0,0753 | 4 a 10 |
| M11 | 70,73 | 0,06057 | 4 a 10 |
| M12 | 157,94 | 0,09453 | 4 a 10 |
| Catalizador S-201 | 290,68 | 0,3761 | 6 a 10 |

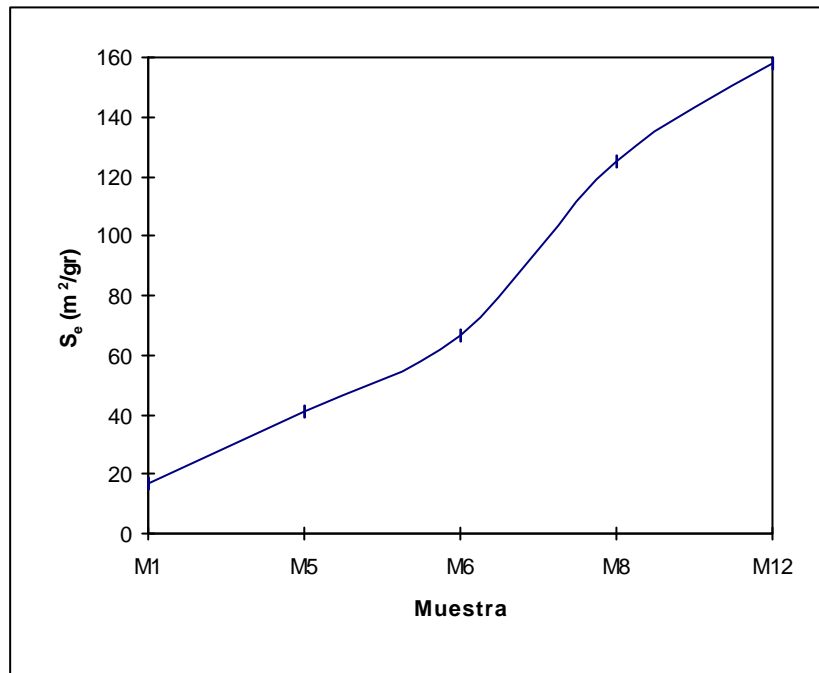


Figura 3.3 Superficie específica de diferentes materiales modificados.

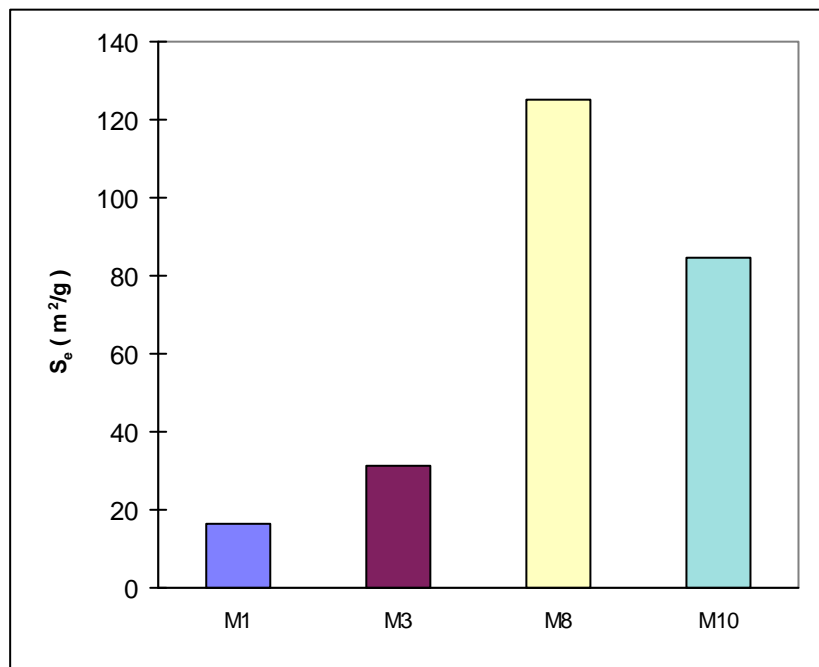


Figura 3.4 Efecto de la pelletización sobre la superficie específica del material natural y modificado.

Ahora bien, la pelletización no sólo afecta a la superficie específica sino también a la distribución de poros en el material y en la tabla 3.6, se presenta la distribución de microporo expresada como % del volumen total de poros, para los diferentes materiales empleados en este trabajo y la alúmina activada correspondiente al catalizador industrial S-201. En ella se observa que el catalizador industrial presenta mayor volumen de poros que los materiales pumíticos, estando el mayor porcentaje entre 10 y 20 Å. A partir de diámetros de 30 Å, algunos de los materiales obtenidos presenta prácticamente la misma distribución de micro y mesoporos que la alúmina, como se observa en la figura 3.5.

Los resultados indican que la pelletización del material da lugar a una mayor cantidad de mesoporos, lo que se puede observar en la figura 3.6 donde se ha representado la distribución de poros de la pumita natural y natural pelletizada, observándose un aumento de volumen de poros a partir de diámetros de 50 Å. Además, se han utilizado dos muestras procedentes de pelletizaciones diferentes comprobándose que el proceso es reproducible, estando las diferencias encontradas en el rango de error de la medida experimental

El efecto de la pelletización es todavía más acusado para la pumita ácida, como se muestra en la figura 3.7 donde se presenta la distribución de poros de la pumita tratada con HCl 6M/1h con un tamaño de grano de 2mm y este mismo material pelletizado. La pelletización ha dado lugar a un aumento de los poros entre 0 y 200 Å, que llega a triplicar el volumen de poros sobre 55 Å, encontrándose después una disminución progresiva. En cualquier caso este incremento de volumen no siempre se manifiesta en un aumento de la superficie específica, como ya se comentó en la figura 3.4 en donde se presentó la superficie específica de la pumita tratada con HCl 6M/1h y el mismo material pelletizado, encontrándose una disminución del 32% para éste último, probablemente debido a una disminución de los poros de mayor tamaño.

Por tanto, los tratamientos ácidos influyen en el material virgen aumentando su superficie específica y la pelletización aumentando el volumen de micro y macroporos, aunque para la pumita sometida a tratamientos más enérgicos disminuyen los poros de mayor tamaño.

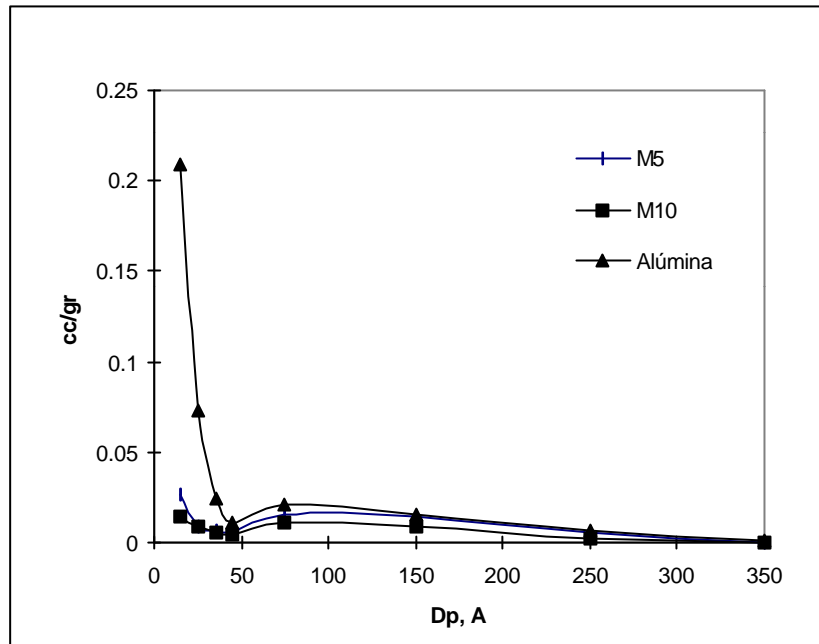


Figura 3.5 Distribución de micro y mesoporo para alúmina comercial y pumita ácida

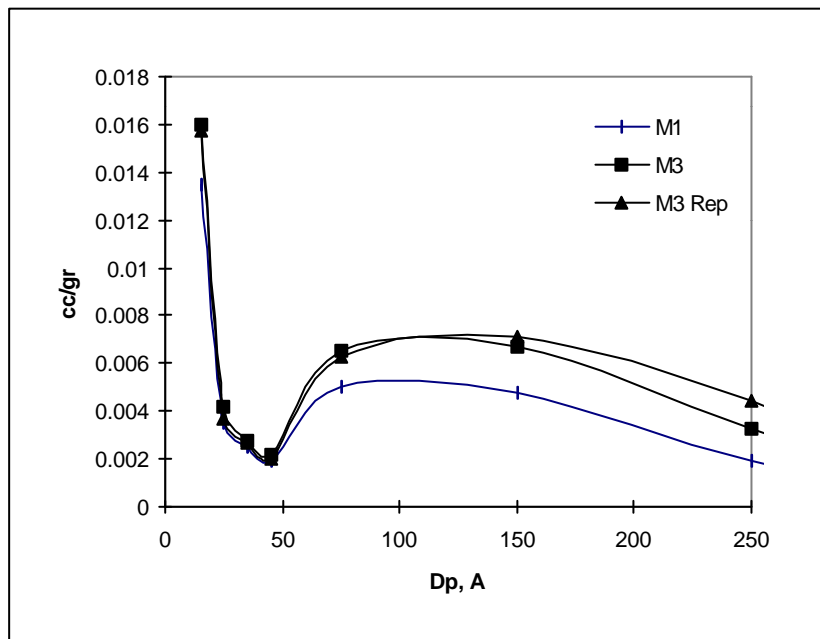


Figura 3.6 Distribución de poros entre 0 y 250 Å en pumita natural y natural pelletizada.

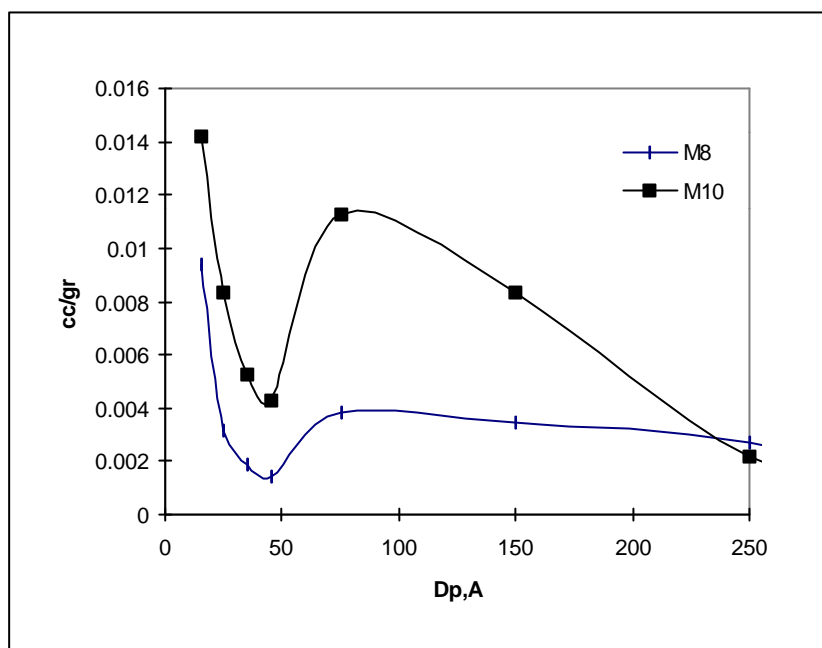


Figura 3.7 Distribución de poros entre 0 y 250 Å en pumita ácida tratada con HCl 6M/ 1h y este material pelletizado.

3.3 Condensación de azufre en los poros

Uno de los productos de la reacción de Claus es el azufre y dependiendo de las condiciones de operación, el punto de rocío del azufre puede encontrarse a temperaturas próximas a las de reacción. Esta situación es similar a la que se encuentra en la adsorción de nitrógeno sobre un sólido, a fin de determinar su porosidad. El azufre puede condensar en los poros del catalizador produciendo el bloqueo de los centros activos y por tanto una desactivación del lecho.

Por tanto, una vez conocida la distribución de poro de la pumita y sus diferentes materiales modificados, será necesario obtener el diámetro de poro útil para que no condense el azufre determinando así la utilidad del material. Para ello, se realiza a continuación un estudio teórico para calcular dicho poro útil y después comparar con las condiciones de operación de este trabajo.

3.3.1 Estudio Teórico

Shoofs (1985) ha analizado el problema de la condensación del azufre sobre catalizadores, haciendo un estudio de la condensación en los poros y como se ve influenciada esta condensación por el tamaño de dicho poro, aplicando un tratamiento análogo al de adsorción de nitrógeno.

Kelvin (1870) confirmó que la presión de vapor de un líquido contenido en un capilar de pequeño diámetro es menor que la presión de vapor del líquido en una superficie libre. Para el caso en que se realice la evaporación de un líquido en un poro parcialmente lleno, obtuvo la expresión:

$$d = \frac{-4\gamma V \cos\theta}{RT \ln(p/p_0)} \quad [3.1]$$

donde,

d = Diámetro del capilar o poro que contiene el líquido condensado, cm

γ = Tensión superficial del líquido, dina/cm

V = Volumen molar del líquido, cc/mol

θ = Ángulo de contacto, °

R = 8,314E7, erg/mol K

T = Temperatura absoluta, K

p = Presión parcial del gas que condensa en el capilar o poro, mmHg

p_0 = Presión de vapor normal del líquido, mmHg

Esta ecuación suministra la base para estimar el tamaño de los poros y su distribución en el método de adsorción de nitrógeno. Modificándola, con la hipótesis de Cohan (1938) en la que postulaba el hecho de que, los poros en condensación se llenan radialmente y en evaporación lo hacen verticalmente, se obtiene:

$$d = \frac{-2\gamma V}{RT \ln(p/p_0)} \quad [3.2]$$

Esta ecuación puede aplicarse a poros cuyos diámetros son al menos cuatro veces mayores que la molécula del líquido implicado. Para la condensación del azufre, y debido al tamaño de su molécula, puede emplearse para poros de al menos 10 Å de diámetro. Los poros con diámetros más pequeños que los obtenidos a partir de la ecuación [3.2], probablemente no tendrán actividad catalítica debido a que los reactantes no tendrán acceso a los mismos.

Para resolver la ecuación deberemos sustituir en la ecuación [3.2], los valores correspondientes al azufre. Shoofs (1985) empleó las siguientes correlaciones para determinar las diferentes propiedades:

$$V = Mp$$

donde M es el peso molecular del azufre y ρ su densidad en g/cc.

La densidad del azufre según West(1950), para el intervalo $433K < T < 633K$ se puede obtener de:

$$\rho = 2,0363 - 6,0137E-4.T$$

La tensión superficial, ha sido estimada por Kellas (1918) y Fanelli (1950) en función de la temperatura ($433K < T < 720K$) como:

$$\gamma = 81,16 - 0,0566.T$$

Fanelli (1950) ha confirmado el hecho de que la tensión superficial no varía por el hecho de estar el azufre líquido saturado en H_2S .

La ecuación basada en las medidas realizadas por West y col. (1929), da la presión de vapor normal del azufre, según:

$$\ln(p_o) = 89,273 - 13,436/T - 8,9643.\ln(T)$$

Si un reactor Claus tiene una temperatura T que está T (K) por encima del punto de rocío del azufre, la presión parcial de éste será aproximadamente:

$$p = p_s = p_o \text{ (evaluada a } T - \Delta T)$$

donde, p_s es la presión de vapor del azufre en mmHg.

Aplicando la ecuación [3.2] para los valores de las propiedades a diferentes temperaturas, en el caso de la alúmina activada se obtiene el diámetro máximo de los poros del catalizador que se obstruirán con azufre, en función de la temperatura del reactor y del margen de temperatura con el punto de rocío del azufre, que se presentan en la figura 3.8.

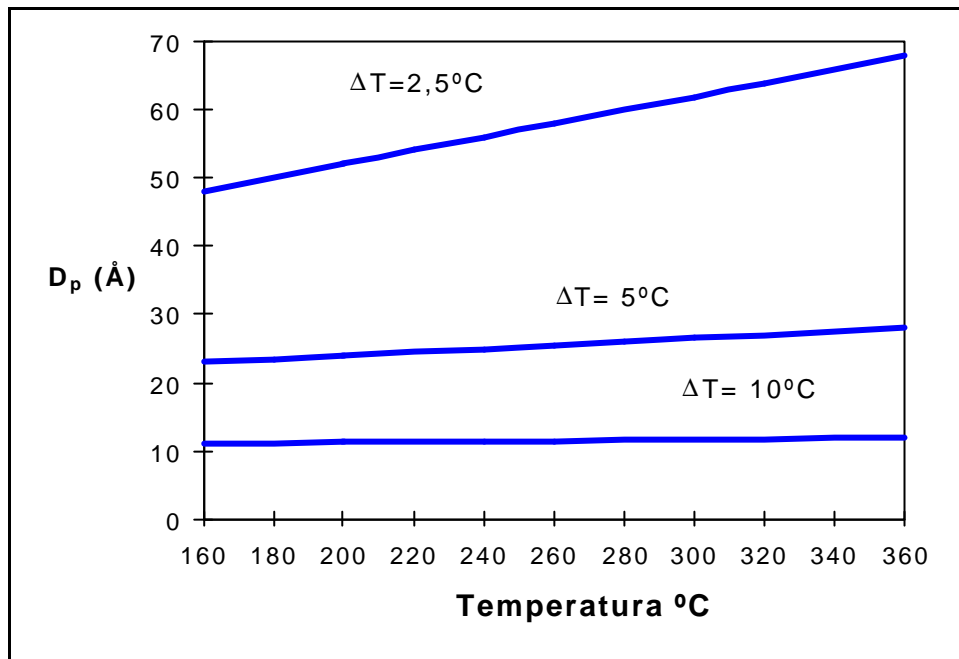


Figura 3.8 Diámetro máximo de poros obstruidos con azufre, en función de la temperatura de reacción y la diferencia a la temperatura de rocío del azufre

Teniendo en cuenta que, la distribución de tamaño de poro en muchos catalizadores comerciales presenta un valor medio de 40Å, la pérdida de actividad catalítica podría ocurrir en valores de T inferiores a 5°C sobre el punto de rocío del azufre. Lo que da lugar a que industrialmente se opere a unos 10 °C sobre el punto de rocío.

3.3.2 Aplicación a las condiciones de operación de este trabajo

El reactor industrial opera a diferentes presiones, independientemente del catalizador utilizado y dicha presión influirá sobre el diámetro mínimo de poro necesario para evitar la condensación de azufre. Aplicando las ecuaciones obtenidas en el apartado anterior a diferentes presiones de trabajo, se obtiene ese diámetro mínimo de poro, que se presenta en las figuras 3.9 a 3.11, en función de la temperatura de reacción, donde los puntos de rocío del azufre correspondientes a cada presión de la representadas son:

| Presión (mmH ₂ O) | Punto Rocío (°C) |
|---------------------------------|---------------------|
| 100 | 153 |
| 1000 | 205 |
| 5000 | 253 |

En este trabajo se ha operado a presiones de 100 mmH₂O y temperaturas en el rango de 214 a 276 °C, lo que implica, según la figura 3.9, que todos los poros estarán libres de condensación de azufre.

Según Meyer (1976) y Chao (1980), el tamaño de la molécula de azufre S₈ está sobre 3,75 Å y de acuerdo a Shoofs (1985) para que un poro tenga actividad catalítica ha de ser cuatro veces mayor que la molécula que se mueve en su interior. No obstante según la bibliografía consultada todos los poros superiores a 10 Å tienen actividad catalítica para la reacción de Claus.

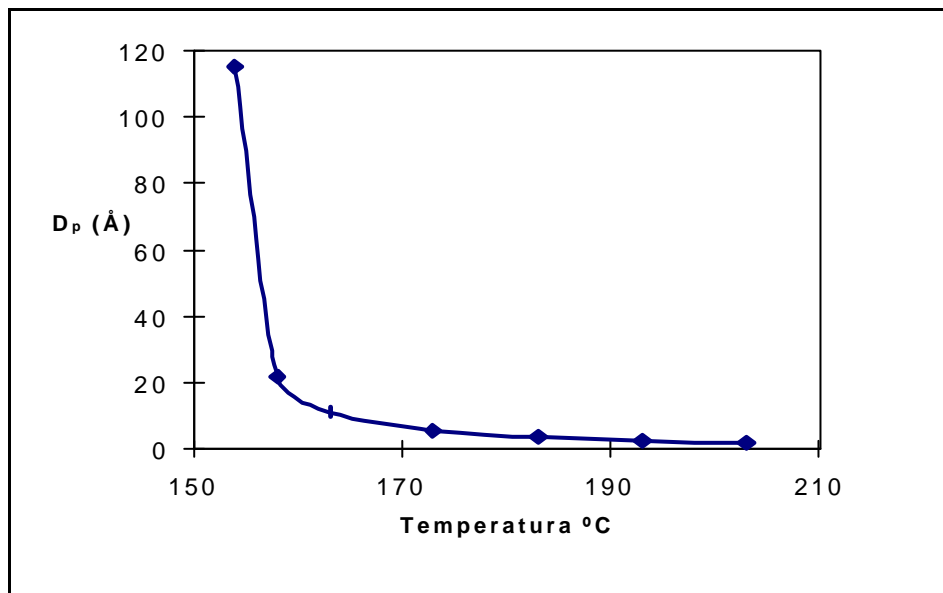


Figura 3.9 Diámetro mínimo de poro para presiones de trabajo de 100 mmH₂O

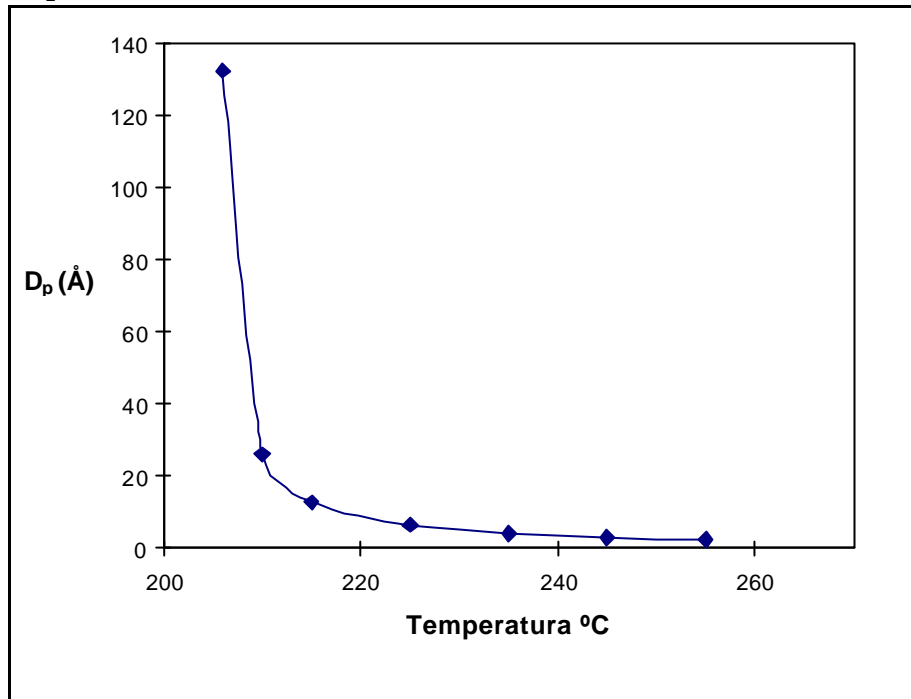


Figura 3.10 Diámetro mínimo de poro para presiones de trabajo de 1000 mmH₂O

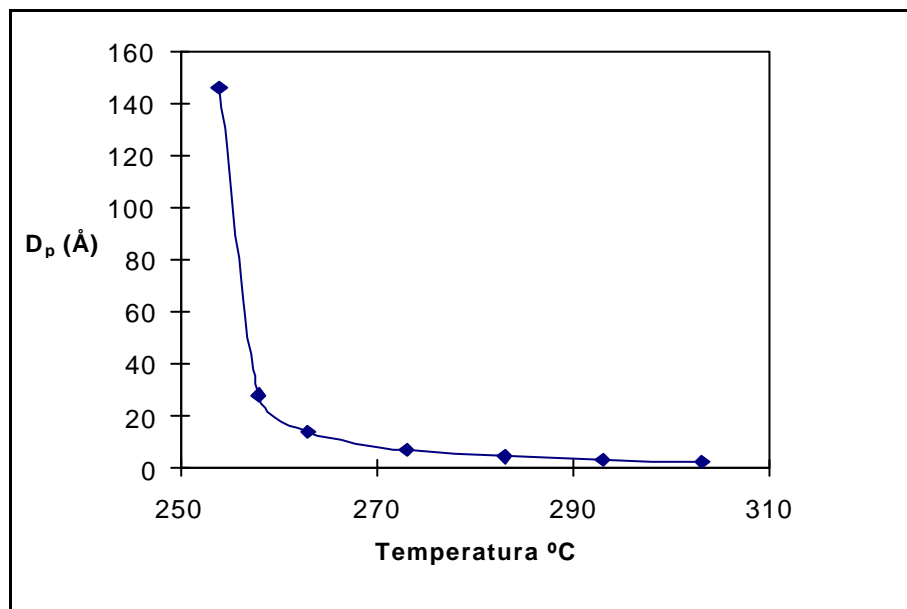


Figura 3.11 Diámetro mínimo de poro para presiones de trabajo de 5000 mmH₂O

3.4 Variación del factor de efectividad con las características estructurales

La actividad de la alúmina comercial como catalizador de Claus, depende de sus centros ácidos y básicos, superficie y de las características estructurales del material (Pineda, 1997). El estudio de como influyen alguna de estas características en el factor de efectividad se puede realizar de forma teórica.

La difusividad efectiva de un catalizador se puede calcular mediante el modelo de poros al azar comentado en la introducción de esta memoria. Conocida esta difusividad efectiva, el análisis matemático realizado por Razzaghi y col. (1984) permite obtener un módulo de Thiele modificado Φ que tiene en cuenta el hecho de que la reacción está limitada por los valores de equilibrio, de tal forma que

$$\Phi = \phi \sqrt{1 - \Psi_0} \quad [3.3]$$

donde ϕ es el módulo de Thiele sin modificar,

$$\phi = (d_p/6) \sqrt{(\rho T_s r / D_e P_{H_2S})} \quad [3.4]$$

y la función que relaciona ambos módulos, Ψ_0 depende de las condiciones de equilibrio según:

$$\Psi_0 = P_{H_2S_{eq}} / P_{H_2S} \quad [3.5]$$

A partir de este módulo de Thiele modificado se puede obtener el factor de efectividad que, en los rangos de trabajo del reactor Claus, no aparece afectado por variaciones de temperatura, ni por variaciones en la conversión de sulfuro de hidrógeno. La curva, η - Φ , obtenida puede emplearse en la modelización de reactores Claus, generando valores de η a partir de valores de composición de la carga y valores medios de conversión y temperatura en la superficie del catalizador. En la figura 3.12 se presenta la curva obtenida a partir de estas ecuaciones.

Al analizar la expresión del módulo de Thiele podemos considerar que hay factores como el diámetro de partícula, la difusividad efectiva y la densidad

del catalizador que pueden considerarse como parámetros estructurales macroscópicos relacionados con las características del catalizador, el resto de factores como la constante cinética intrínseca y la

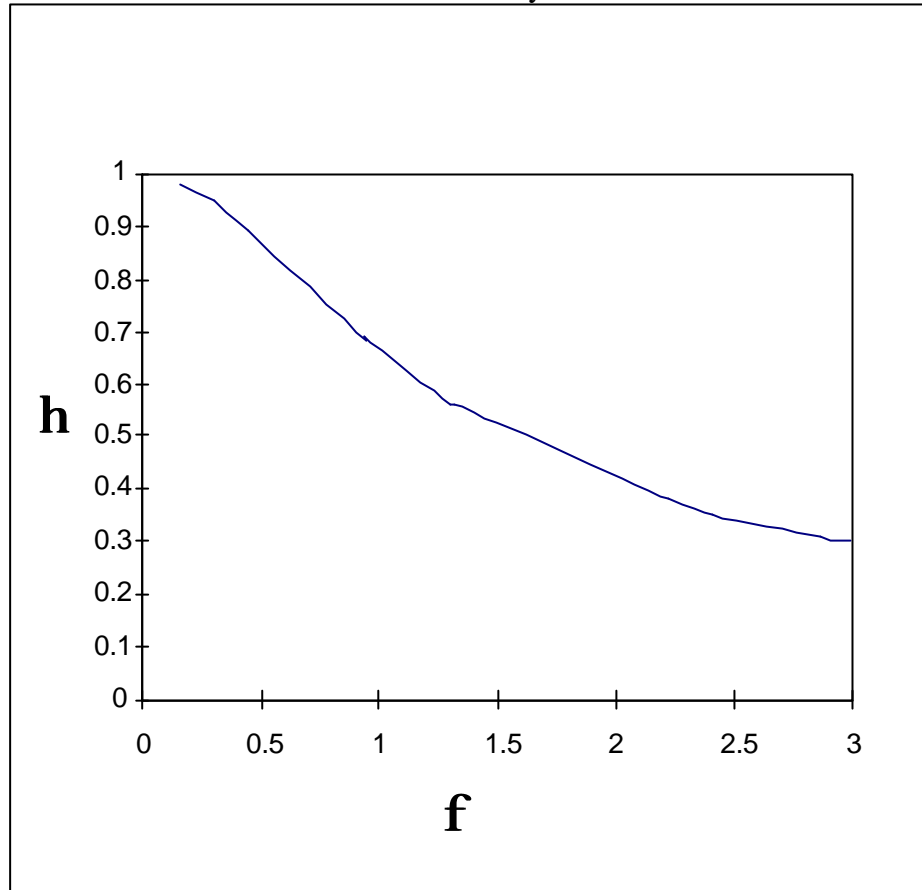


Figura 3.12 Relación entre el módulo de Thiele modificado y el factor de efectividad

concentración de reactante dependen de las propiedades microscópicas de este catalizador y de las condiciones de operación, respectivamente. Dado que la constante intrínseca es una característica del catalizador y la concentración de reactivo puede venir fijada por circunstancias operacionales; para disminuir el valor del módulo de Thiele y aumentar el factor de eficacia se ha de intentar determinar la influencia de las características estructurales del catalizador, como son:

-Radio de macroporo, R_M

- Radio de microporo, R_m
- Volumen de macroporo, V_M
- Volumen de microporo, V_m

Para realizar el estudio de la influencia de estas variables se ha partido de un caso base, que consiste en utilizar un catalizador comercial de alúmina Kaiser S100, del que se disponen sus características estructurales y que se presentan en la tabla 3.7.

Tabla 3.7
Características estructurales de un catalizador comercial de alúmina

| Parámetros | Kaiser S100 |
|---------------------------|-------------|
| Diámetro, mm | 5 |
| ρ_s , g/cc | 3,15 |
| ρ_p , g/cc | 1,24 |
| V_p , cc/g | 0,49 |
| ϵ | 0,606 |
| S_e , m ² /g | 325 |
| R_m , Å | 24,87 |
| V_m cc/g | 0,404 |
| R_M , Å | 10462 |
| V_M cc/g | 0,085 |

Para el estudio se ha considerado la constante de velocidad de la reacción de Claus, según datos publicados por El-Masry (1985) para alúmina con una energía de activación de 7500 cal/mol y una k_0 de 3,537 mol/hr gr mmHg^{1,4}.

Se ha empleado el modelo de poros al azar en el que; los parámetros son el volumen y radio medio de macro y microporo, además de la expresión del módulo de Thiele generalizado publicado por Levenspiel (1981) modificándolo según Dalla Lana (1972) y la curva $\eta-\Phi$ de la figura 3.12.

A partir del caso base de un catalizador comercial se ha modificado cada parámetro manteniendo el resto constante. Así, en la figura 3.13; se presenta la variación del factor de efectividad con el radio de macroporo, observándose que éste prácticamente permanece constante. Cuando la variación se presenta en el radio de microporo, figura 3.14, si que aumenta el factor de efectividad a medida

que éste lo hace; pero como era de esperar por el resultado anterior, cuando el radio de microporo se hace más alto comienza a tener menor influencia sobre el factor de efectividad.

Durante el estudio anterior la densidad del pellet permanece constante, ya que ésta no depende de los radios de poro y microporo, siempre y cuando el volumen de poro y microporo permanezca constante. Ahora bien, cuando estos dos últimos parámetros varían, afectan a la densidad del pellet, por lo que habrá que tener en cuenta, no solamente como varía el factor de efectividad sino la densidad de dicho pellet.

Así, en las figuras 3.15 y 3.16 se presenta la influencia del volumen de macro y microporos respectivamente, sobre el factor de efectividad y la densidad del pellet, observándose en algunos casos que a medida que aumenta el volumen lo hace el factor de efectividad pero disminuye la densidad del pellet. Esta última, para un catalizador industrial no debe tener valores inferiores a 0,7 g/cc, lo que significa un tope en el factor de efectividad máximo a conseguir.

Teniendo en cuenta estos resultados se ha realizado una optimización para obtener la estructura del catalizador más adecuado para la reacción de Claus. La optimización parte del catalizador comercial cuyas características se presentaron en la tabla 3.7, considerando la cinética de reacción dada por El-Masry y empleando el modelo de poros al azar y las expresiones del módulo de Thiele y factor de efectividad utilizados en el estudio del factor de efectividad comentado anteriormente.

El algoritmo de optimización utilizado ha sido el método del gradiente conjugado (Goldfarb, 1968) y se han optimizado los parámetros de volumen de macro y microporo, radio de macro y microporo para conseguir el máximo factor de efectividad que da lugar a un pellet de densidad igual o superior a 0,7 g/cc

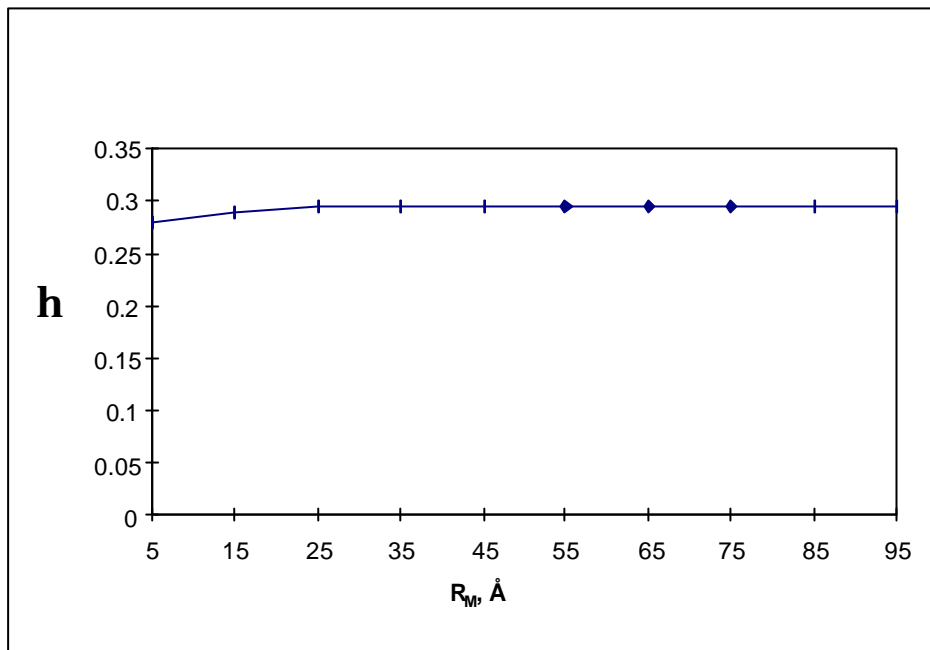


Figura 3.13 Variación del factor de efectividad con el radio de macroporo

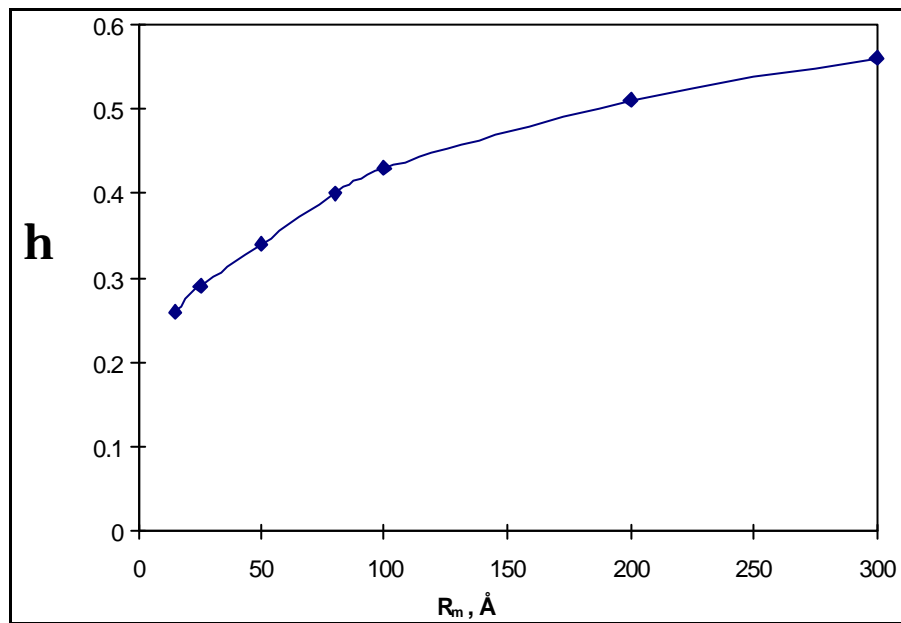


Figura 3.14 Variación del factor de efectividad con el radio de microporo

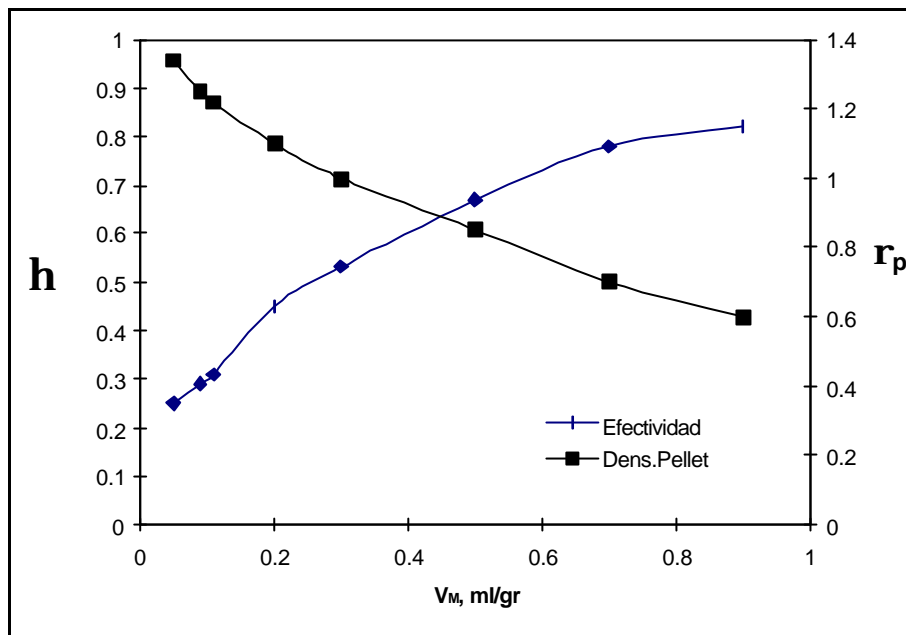


Figura 3.15 Influencia del volumen de macroporo sobre la densidad del pellet y el factor de efectividad.

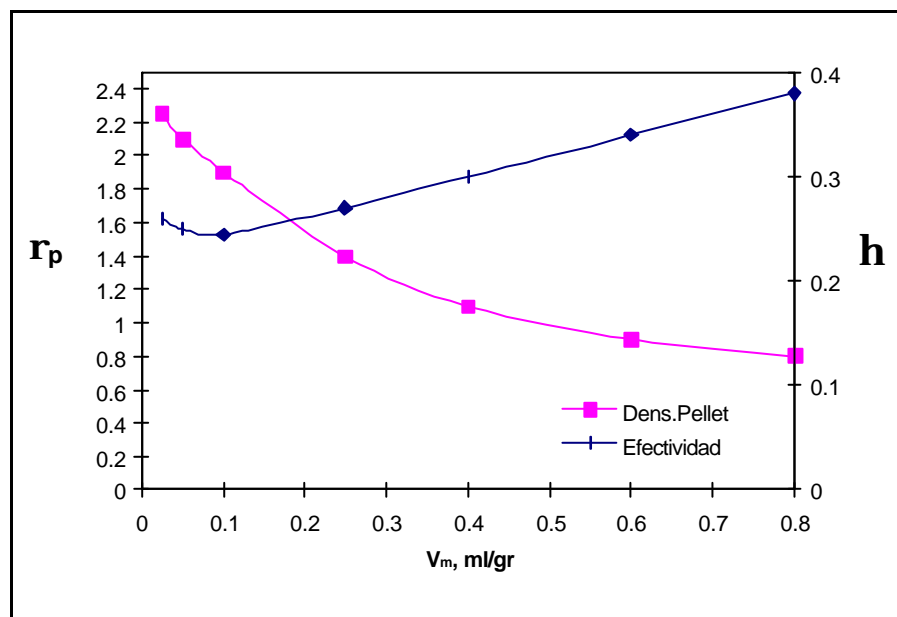


Figura 3.16 Influencia del volumen de microporo sobre la densidad del pellet y el factor de efectividad

evitando el problema de atrición. Las características estructurales óptimas obtenidas se presentan en la tabla 3.8; dando lugar a un catalizador con un factor de efectividad para esta reacción de 0,895.

Alguno de estos resultados están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía Legendre y Nouguyrede, Nedez y col. (1996), etc. Así, los últimos autores encuentran de una forma experimental que el catalizador de Claus óptimo debe de tener un tamaño de partícula entre 3,1 y 6,3 mm, un volumen de poros de diámetro superior a 0,1 μm por encima de 12 ml/100gr y una relación de volumen de poros de diámetro 1 μm a 0,1 μm mayor que 0,7.

Tabla 3.8
Características estructurales óptimas para un catalizador Claus

| | |
|---|-----------------------|
| η | 0,895 |
| ρ_s (g/cc) | 3,15 |
| V_M (cc/g) | 0,284 |
| V_m (cc/g) | 0,619 |
| R_M (cm) | 0,001 |
| R_m (cm) | $7,194 \cdot 10^{-7}$ |
| ρ_p (g/cc) | 0,819 |
| ϵ_M | 0,233 |
| ϵ_m | 0,507 |
| S_e (m^2/g) | 172,21 |
| Φ | 0,454 |
| d (cm) | 0,5 |
| D_{eff} (cm^2/s) | 0,00227 |

Capítulo 4

4.0 Resultados experimentales e interpretación de los mismos

En este capítulo, estudiaremos la actividad de los diferentes materiales comentados en el apartado anterior, entendiéndola como la capacidad para alcanzar una conversión determinada en la reacción de Claus. Dicha reacción se ha llevado a cabo, según el procedimiento presentado en el capítulo 2 de esta memoria, para diferentes condiciones de caudales y concentración de alimentación, así como temperatura.

Se comenzó comprobando el equipo experimental, pasando posteriormente a estudiar el efecto de las variables de reacción sobre la conversión de la reacción y relacionando la actividad con las propiedades estructurales de los materiales. Por último, se han comprobado varias ecuaciones de velocidad teniendo en cuenta las diferentes expresiones cinéticas encontradas en la bibliografía para la reacción de Claus.

4.1 Comprobación del equipo experimental

Con el objeto de comprobar el funcionamiento de la instalación se han realizado ensayos de blancos y se ha utilizado en el proceso el catalizador industrial, alúmina activada, para comparar su actividad con la que se obtiene en un equipo contrastado. Además se ha comprobado la reproducibilidad de los resultados para las mismas condiciones de reacción.

4.1.1 Determinación de blanco

Se han realizado ensayos en ausencia de catalizador a fin de evaluar los efectos catalíticos de la instalación experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla, para dos temperaturas de reacción y el mismo caudal de gas de alimentación.

| Temperatura °C | Caudal Ncc/Min | Conversión % |
|----------------|----------------|--------------|
| 282 | 358,5 | 14,09 |
| 252 | 358,5 | 9,55 |

La conversión de la reacción se puede definir como:

$$X_{(H_2S)} = \frac{C_{(H_2S)e} - C_{(H_2S)s}}{C_{(H_2S)e}} \times 100$$

y se encuentran valores de conversión comprendidos entre el 10 y el 15 %.

Estas conversiones en ausencia de catalizador, no son admisibles, por lo que se procedió a eliminar del reactor todas las partes metálicas que no fueran de acero inoxidable. Además se cambió la situación y disposición de la toma de muestras del sistema indicado en la descripción del procedimiento experimental, a fin de evitar reacción en el tubo de toma de muestras. Con estas modificaciones se disminuye la conversión en blanco a valores inferiores al 1%, que están dentro del error experimental del método de análisis.

4.1.2 Actividad de un catalizador industrial

Para comprobar el funcionamiento del reactor experimental se ha empleado un catalizador industrial compuesto de alúmina activada, Kaiser S-201 de dos tamaños diferentes, 1/4" y 1/2". Las condiciones de operación han sido, siguiendo las premisas del estudio, las correspondientes a la tercera etapa de un reactor catalítico.

Los resultados y condiciones de operación se recogen en las tablas 4.1 a 4.3, donde se muestran además de la conversión experimental las obtenidas cuando la reacción está en equilibrio termodinámico, que han sido calculado teóricamente.

De sus composiciones se desprende que, en las condiciones experimentales empleadas y teniendo en cuenta el error del método de análisis, se consigue el equilibrio termodinámico, lo que está en concordancia con la bibliografía y con lo que ocurre en el proceso industrial.

Por tanto, el equipo experimental ha sido validado y está en condiciones para realizar experimentos con un material no contrastado como la pumita.

4.1.3 Reproducibilidad de los resultados

Para comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos experimentalmente se han realizado una serie de tres experimentos en las mismas condiciones de reacción, utilizando pumita natural de 6mm.

Las variables de reacción utilizadas y los resultados obtenidos para la concentración de H_2S a la salida, así como la conversión de la reacción se presentan en la tabla 4.4.

Se observa que las conversiones oscilan alrededor de un valor medio del 54,3% siendo la desviación máxima de un 1%, lo que está dentro del error experimental del método de análisis y por tanto las reacciones son reproducibles.

Tabla 4.1

Alúmina comercial
Diámetro de partícula =6 mm
Longitud de Lecho =12 cm
Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min
Concentración $(H_2S)_e = 0,73$ % vol.

| Experimento | Temp.°C | C_{H_2S} | X_{H_2Ss} | $X_{H_2S eq}$ |
|-------------|---------|------------|-------------|---------------|
| A1 | 282 | 0,085 | 88,41 | 90,40 |
| A2 | 264 | 0,080 | 89,09 | 92,37 |
| A3 | 252 | 0,059 | 91,96 | 93,53 |
| A4 | 233 | 0,044 | 94,00 | 95,11 |

Tabla 4.2

Alúmina comercial
Diámetro de partícula =2 mm
Longitud de Lecho =12 cm
Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min
Concentración $(H_2S)_e = 0,73$ % vol.

| Experimento | Temp.°C | C_{H_2S} | X_{H_2Ss} | $X_{H_2S eq}$ |
|-------------|---------|------------|-------------|---------------|
| A5 | 275 | 0,069 | 90,59 | 91,20 |

| | | | | |
|-----------|-----|-------|-------|-------|
| A6 | 263 | 0,075 | 89,77 | 92,47 |
| A7 | 257 | 0,062 | 91,55 | 93,06 |
| A8 | 231 | 0,040 | 94,55 | 95,26 |

Tabla 4.3

Alúmina comercial
Diámetro de partícula =6 mm
Temperatura = 234°C
Caudal de gas (C.) = 381,16 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.

| Exp. | L. Lecho cm | C_{H₂S} | X_{H₂Ss} | X_{H₂S eq} |
|-------------|--------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| A9 | 8 | 0,065 | 91,14 | 95,03 |
| A10 | 12 | 0,043 | 94,14 | 95,03 |
| A11 | 16 | 0,038 | 94,82 | 95,03 |

Tabla 4.4

Pumita natural
Diámetro de partícula =6 mm
Longitud de Lecho =10 cm
Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.
Temp.=249°C

| Experimento | C_{H₂S} | X_{H₂Ss} |
|--------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| P1 | 0,342 | 53,37 |
| P2 | 0,330 | 55,01 |
| P3 | 0,334 | 54,46 |

4.2 Estudio de los efectos difusionales

Según han indicado diferentes autores, la difusión de los reactivos desde la fase gaseosa al catalizador y la difusión de estos reactivos a través de los poros del mismo, pueden constituir severas restricciones a la velocidad de reacción al limitar el aporte de reactivos hasta los centros activos donde tiene lugar la reacción y posteriormente para la desadsorción y difusión de los productos a la fase gaseosa.

Siguiendo los criterios enunciados por Levenspiel (1981) y Perry (1976), se ha realizado una serie de experiencias preliminares para determinar la importancia de estas etapas en el sistema en estudio.

4.2.1 Difusión externa

Los efectos de la resistencia difusional se minimizan operando a altas velocidades de gases a través del lecho catalítico. Siguiendo el criterio expresado inicialmente de operar en situación análoga a las condiciones industriales se han empleado velocidades espaciales entre 200 y 1000 h⁻¹; citadas en la bibliografía como los más usuales.

Los efectos de la difusión externa, pueden discriminarse mediante la experimentación, efectuando diferentes experiencias a dos caudales de reactivos diferentes y manteniendo constante el peso de catalizador y el resto de condiciones de reacción. En la figura 4.1 se presenta la conversión obtenida para varios experimentos, a diferentes temperaturas de reacción, utilizando la pumita tratada con ácido clorhídrico 3M durante ocho horas. Se observa que la diferencia entre las conversiones obtenidas para los dos caudales están dentro del error del método de análisis, por lo que se puede concluir que no existe influencia de la difusión externa.

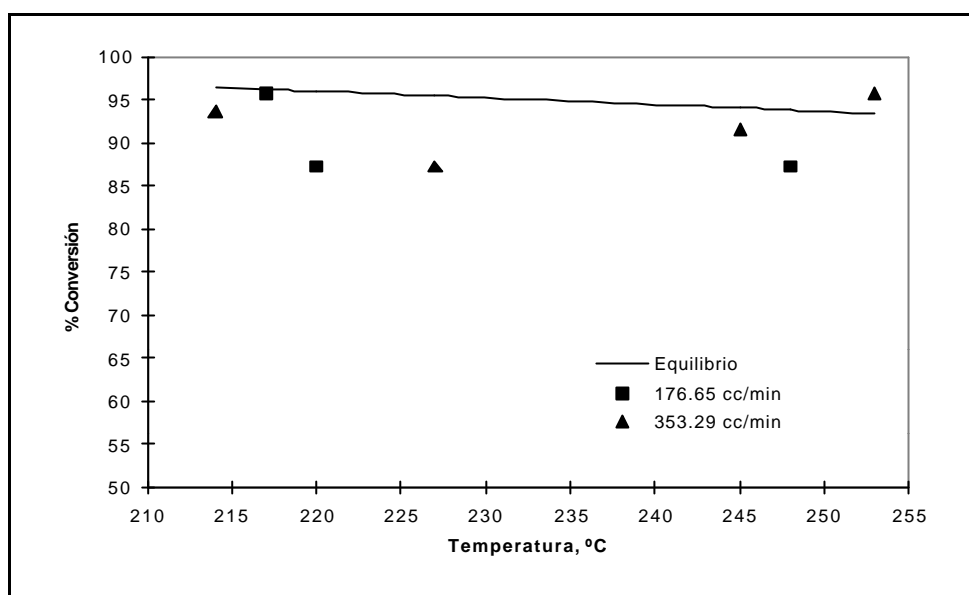


Figura 4.1 Valores de conversión para pumita tratada con HCl 3M durante una hora.

4.2.2 Difusión en los poros del catalizador

A medida que el tamaño de partícula del catalizador decrece, la resistencia a la difusión en los poros también lo hace ya que disminuye la distancia en la que deben difundirse los reactantes. En este supuesto, deducido por Wheeler(1935) y Levenspiel (1981), se basa la comprobación experimental de la no existencia de control difusional en los poros y para ello se han efectuado diferentes experiencias disminuyendo el tamaño de la partícula de catalizador utilizando la misma relación Peso de catalizador/ Caudal de alimentación. Cuando la resistencia en los poros es despreciable, no debería de haber variaciones en la conversión obtenida en las mismas condiciones de operación, en caso contrario el tamaño de la partícula influirá en la conversión .

En la figura 4.2 se han representado los resultados de experimentos obtenidos con alúmina de dos tamaños diferentes a varias temperaturas, encontrándose en los valores de conversión diferencias de un 0,5%, lo que indica que para este material no existen resistencias difusionales en el rango de tamaño de partículas estudiado.

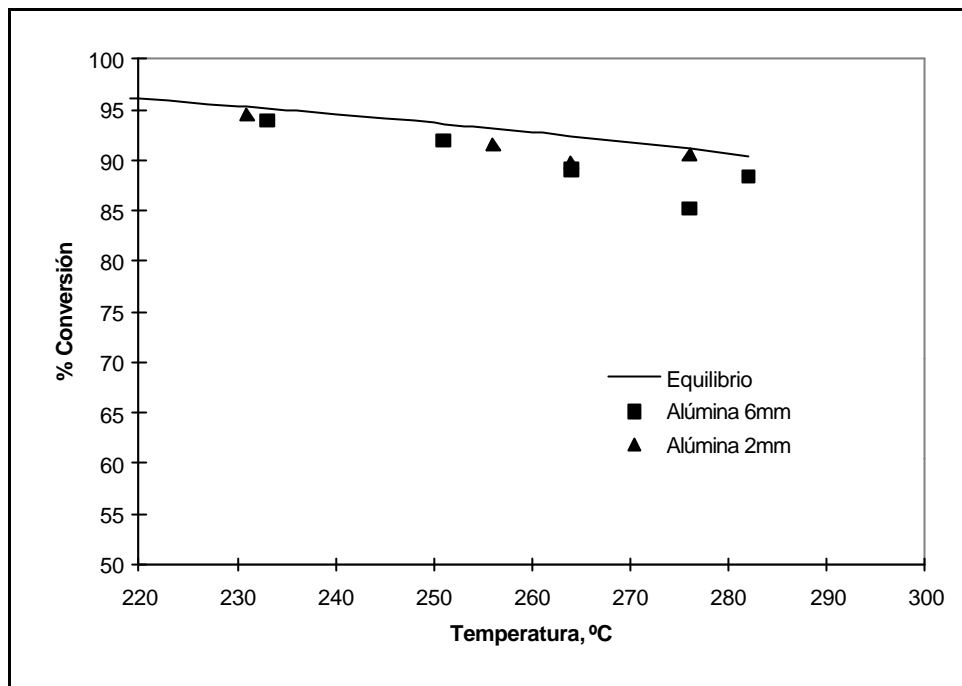


Figura 4.2 Valores de conversión de alúmina comercial

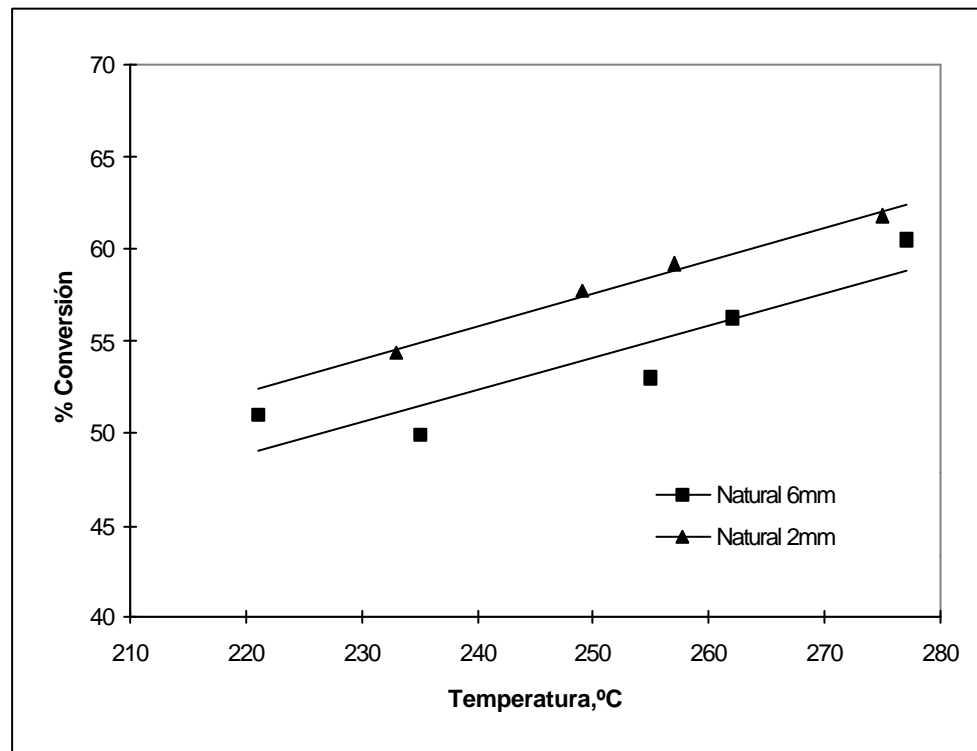


Figura 4.3 Valores de conversión para pumita natural de 6 y 2mm

En la figura 4.3 se muestran los resultados obtenidos para los experimentos P4 a P8 y P9 a P12, que se presentan en las tablas 4.5 y 4.6; con pumita de dos tamaños diferentes 6 y 2mm respectivamente. Se observa que la conversión aumenta con la temperatura, estando en ambos casos, la reacción lejos del equilibrio. La diferencia entre los resultados obtenidos para cada tamaño de partícula son de aproximadamente un 5%, lo que indica que existe influencia de la difusión en los poros en las partículas de mayor tamaño.

Para poder comprobar que en la partícula de 2mm ya no hay influencias difusionales se podría disminuir el tamaño de partícula, hasta encontrar el tamaño máximo donde no aparezcan las restricciones difusionales. Ahora bien, el tamaño mínimo de partícula a poder utilizar en el reactor vendrá determinado por la pérdida de carga permitida en el lecho, la que en una planta industrial suele estar restringida a 0,3-0,4 kg/cm². Además, una pérdida de carga en el reactor superior a 0,05 kg/cm² (≈ 516 mmH₂O) puede provocar limitaciones a la capacidad de la planta.

En la tabla 4.7 se presenta la pérdida de carga que se originaría en un reactor industrial, calculada a partir de la ecuación de Ergun-Orning, al utilizar pumita y alúmina activada de diferentes tamaños de partícula y varias velocidades espaciales.

Para el caso de la alúmina, se observa que para los tamaños de 6 y 2mm, donde ya se ha comprobado que no existen resistencias difusionales, la pérdida de carga es sensiblemente inferior a la máxima permitida en el reactor, 516 mmH₂O.

Cuando se utiliza pumita de 6 y 2mm las pérdidas de carga se mantienen dentro del rango de utilidad industrial, pero para partículas de 1mm, prácticamente para todas las velocidades espaciales la pérdida de carga es superior a la máxima permitida.

Por tanto el tamaño de partícula seleccionado es el de 2mm, para el cual, aunque no se ha comprobado que no controlan las resistencias difusionales, la pérdida de carga es la máxima permitida en la instalación industrial y por tanto será el tamaño mínimo a utilizar.

Tabla 4.5

Pumita natural

Diámetro de partícula =6 mm

Longitud de Lecho =10 cm

Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min

Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C _{H₂S} | X _{H₂Ss} | X _{H₂S eq} |
|-------------|---------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| P4 | 221 | 0,345 | 52,96 | 95,96 |
| P5 | 235 | 0,368 | 49,82 | 94,95 |
| P6 | 255 | 0,345 | 52,96 | 93,25 |
| P7 | 262 | 0,321 | 56,23 | 92,57 |
| P8 | 277 | 0,290 | 60,46 | 90,98 |

Tabla 4.6

Pumita natural

Diámetro de partícula =2 mm

Longitud de Lecho =10 cm

Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min

Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C _{H₂S} | X _{H₂Ss} | X _{H₂S eq} |
|-------------|---------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| P9 | 233 | 0,335 | 54,32 | 95,11 |
| P10 | 249 | 0,310 | 57,73 | 93,80 |
| P11 | 257 | 0,300 | 59,10 | 93,06 |
| P12 | 275 | 0,280 | 61,82 | 91,20 |

Tabla 4.7
Perdida de carga en diferentes lechos de partícula en mmH₂O

| Tamaño de Partícula | | VVH (h ⁻¹) | | |
|--------------------------|----------------|------------------------|------|------|
| | | 300 | 500 | 1000 |
| d_p=6mm | Pumita | 13 | 27 | 78 |
| | Alúmina | 0,9 | 1,68 | 5,8 |
| d_p=2mm | Pumita | 94 | 172 | 415 |
| | Alúmina | 6,7 | 9,2 | 58,9 |
| d_p=1mm | Pumita | 351 | 614 | 1372 |

4.3 Actividad de la pumita natural y modificada

Una vez comprobado el equipo experimental y valoradas las condiciones necesarias para que no existan resistencias difusionales ó que la pérdida de carga del lecho no sea excesivamente alta, se ha estudiado la actividad de los diferentes materiales de pumita que se han presentado y estudiado estructuralmente en el capítulo 3 de esta memoria.

La mayor o menor actividad de la pumita se medirá por la mayor ó menor conversión que se obtenga para la reacción de Claus, a diferentes condiciones de reacción.

4.3.1 Resultados experimentales

Se han realizado experimentos utilizando pumita natural de 2 y 6 mm, en grano y pelletizada a 2x5 mm. También se ha comprobado la actividad de pumita sometida a los diferentes tratamientos ácidos comentados en el capítulo 3, en forma de granos de 2mm y pelletizada a 2x5 mm.

Se han utilizado longitudes de lecho de 10, 15 y 18 cm, caudales de gas de alimentación de entre 176,65 y 381,16 Ncc/min, concentraciones de H₂S en los gases de entrada en el intervalo de 0,47 a 1,23% en volumen y temperaturas entre 217 y 281°C.

En las tablas 4.5, 4.6 y de 4.8 a 4.23 se presentan los resultados obtenidos para la concentración de H_2S a la salida del reactor, su conversión y la conversión que se espera en el equilibrio a esa temperatura.

El análisis de estos resultados se aborda a continuación agrupados en dos apartados, uno dedicado a la pumita natural en grano y pelletizada y otro a la pumita modificada en grano y pelletizada.

4.3.2 Actividad de la pumita natural

Según los resultados obtenidos en el estudio de la difusión en los poros se ha utilizado principalmente pumita de 2mm para observar las influencias de las distintas condiciones de reacción sobre la actividad del material. Así, la influencia de la concentración de H_2S a la entrada se ha analizado en los experimentos P13 a P27 presentados en las tablas 4.8 a 4.10 donde dicha concentración varía de 0,54 a 1,23% en volumen. En la figura 4.4 se presentan los valores de conversión obtenidos a diferentes temperaturas junto con los del equilibrio termodinámico, encontrando que en cada serie la conversión aumenta con la temperatura, como era de esperar en situaciones alejadas del equilibrio termodinámico y a medida que aumenta la concentración de H_2S a la entrada lo hace también la conversión. El máximo incremento es de un 8% entre las condiciones extremas, pero en ningún caso se consiguen conversiones de equilibrio.

También se ha realizado el estudio de la influencia del tiempo espacial, para los dos tamaños de partículas utilizados, mediante los experimentos P28 a P33 que se presentan en las tablas 4.11 y 4.12, observándose, figura 4.5, para un mismo caudal de gas un aumento de la conversión a medida que se aumenta la longitud del reactor, a ambos tamaños de partícula llegando a conversiones del 80%, pero de nuevo inferiores a la del equilibrio.

Para mejorar la conversión de la reacción se ha sometido la pumita a otro tratamiento mecánico además de la trituración, que es la pelletización, de la forma indicada en el apartado 2. La influencia de la pelletización sobre la actividad de la pumita natural se ha estudiado a un caudal de gas de 381,16 Ncc/min y una concentración de gas de entrada de 0,73% en volumen de H_2S . En la figura 4.6 se representa la conversión de H_2S a la salida del reactor frente a la temperatura de reacción obtenidas para las dos series de experimentos que se presentan en las tablas 4.6 y 4.13, para pumita en grano de 2mm y pelletizada. Se observa que la conversión aumenta con la temperatura, y además lo hace cuando

se utiliza pumita pelletizada, llegando a obtener conversiones de hasta el 70%, aunque en cualquier caso están alejadas del equilibrio.

Por tanto, el material natural sometido solamente a tratamientos mecánicos, da lugar a conversiones de hasta aun 80%, pero su actividad, incluso pelletizada, es inferior a la de la alúmina comercial que lleva la reacción a su equilibrio termodinámico, por lo que se procedió a la utilización de pumita modificada por diferentes tratamientos ácidos.

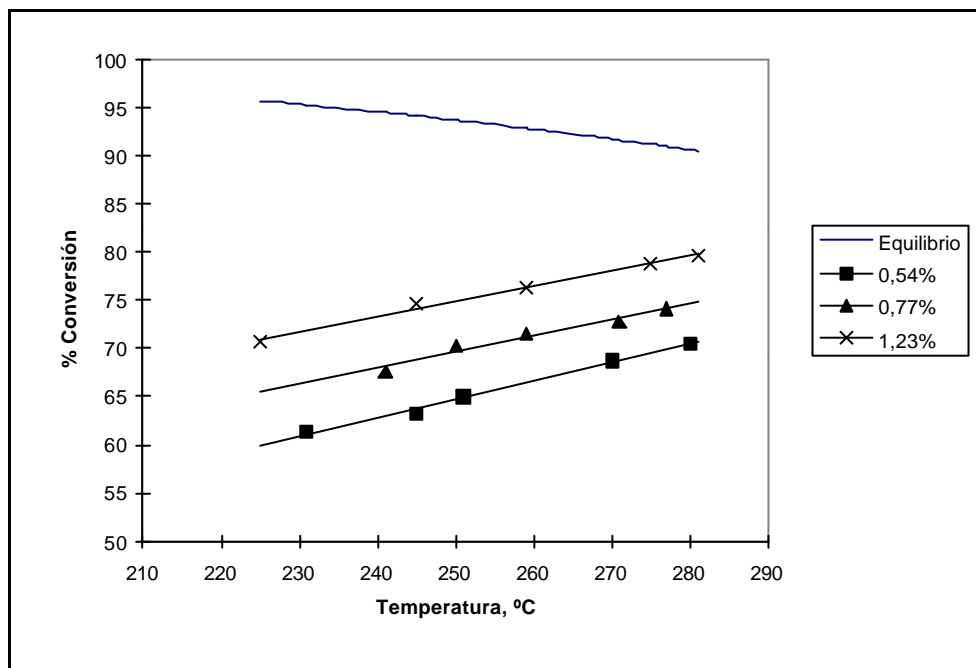


Figura 4.4 Influencia de la concentración de H₂S a la entrada sobre la conversión

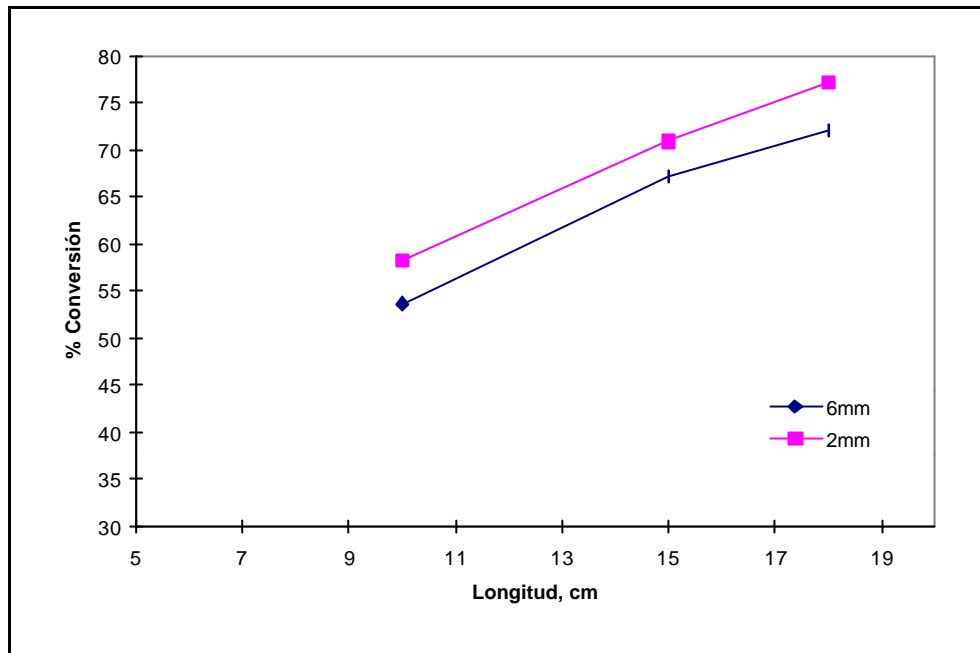


Figura 4.5 Influencia de la longitud del reactor para dos tamaños de partícula

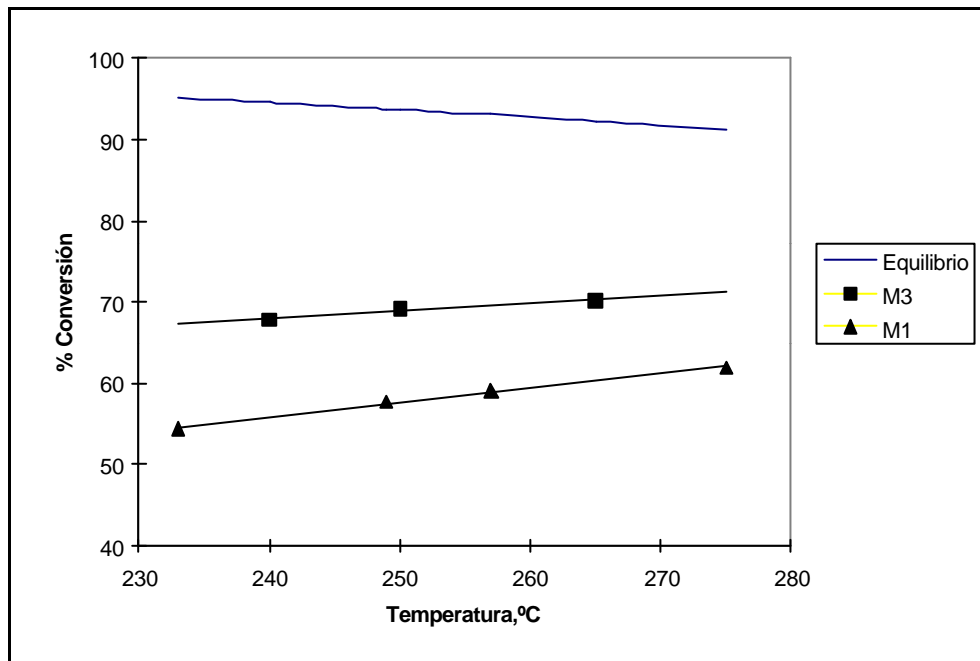


Figura 4.6 Valores de conversión para pumita natural pelletizada y de 2mm

Tabla 4.8

Pumita natural

Diámetro de partícula = 2 mm

Longitud de Lecho = 18 cm

Caudal de gas (c.n.) = 360,26 cc/min

Concentración (H₂S)_e = 0,54 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C_{H₂S} | X_{H₂Ss} | X_{H₂Seq} |
|--------------------|----------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| P13 | 231 | 0,21 | 61,34 | 95,26 |
| P14 | 245 | 0,20 | 63,18 | 94,14 |
| P15 | 251 | 0,19 | 65,02 | 93,62 |
| P16 | 270 | 0,17 | 68,70 | 91,75 |
| P17 | 280 | 0,16 | 70,54 | 90,64 |

Tabla 4.9

Pumita natural

Diámetro de partícula = 6 mm

Longitud de Lecho = 18 cm

Caudal de gas (c.n.) = 361,70 cc/min

Concentración (H₂S)_e = 0,77 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C_{H₂S} | X_{H₂Ss} | X_{H₂Seq} |
|--------------------|----------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| P18 | 241 | 0,25 | 67,65 | 94,48 |
| P19 | 250 | 0,23 | 70,24 | 93,71 |
| P20 | 259 | 0,22 | 71,54 | 92,87 |
| P21 | 271 | 0,21 | 72,83 | 91,64 |
| P22 | 277 | 0,20 | 74,12 | 90,98 |

Tabla 4.10

Pumita natural
Diámetro de partícula = 2 mm
Longitud de Lecho = 18 cm
Caudal de gas (c.n.) = 364,57 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 1,23 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C _{H₂S} | X _{H₂Ss} | X _{H₂Seq} |
|-------------|---------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| P23 | 225 | 0,36 | 70,66 | 95,69 |
| P24 | 245 | 0,31 | 74,73 | 94,14 |
| P25 | 259 | 0,29 | 76,36 | 92,87 |
| P26 | 275 | 0,26 | 78,81 | 91,20 |
| P27 | 281 | 0,25 | 79,62 | 90,52 |

Tabla 4.11

Pumita natural
Diámetro de partícula = 6 mm
Temperatura = 243 °C
Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.

| Experimento | L. Lecho cm | C _{H₂S} | X _{H₂Ss} | X _{H₂Seq} |
|-------------|-------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| P28 | 10 | 0,340 | 53,64 | 94,31 |
| P29 | 15 | 0,240 | 67,28 | 94,31 |
| P30 | 18 | 0,205 | 72,05 | 94,31 |

Tabla 4.12

Pumita natural
Diámetro de partícula = 2 mm
Temperatura = 251 °C
Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.

| Experimento | L. Lecho cm | C _{H₂S} | X _{H₂Ss} | X _{H₂Seq} |
|-------------|-------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| P31 | 10 | 0,306 | 58,28 | 93,62 |
| P32 | 15 | 0,213 | 70,96 | 93,62 |
| P33 | 18 | 0,167 | 77,23 | 93,62 |

Tabla 4.13

Pumita natural pelletizada
Tamaño del pellet = 2x5 mm
Longitud de Lecho = 10 cm
Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C _{H₂S} | X _{H₂Ss} | X _{H₂Seq} |
|-------------|---------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PE1 | 240 | 0,236 | 67,82 | 94,56 |
| PE2 | 250 | 0,226 | 69,19 | 93,71 |

| | | | | |
|------------|-----|-------|-------|-------|
| PE3 | 265 | 0,219 | 70,14 | 92,27 |
|------------|-----|-------|-------|-------|

Tabla 4.14

Pumita ácida: 0,5M HCl /1 hora

Diámetro de partícula = 2 mm

Longitud de Lecho =18 cm

Caudal de gas (c.n.) = 360,26 cc/min

Concentración (H₂S)_e = 0,54 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C_{H,S} | X_{H,Ss} | X_{H,Seq} |
|--------------------|----------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| PA1 | 225 | 0,10 | 81,59 | 95,69 |
| PA2 | 236 | 0,12 | 77,91 | 94,88 |
| PA3 | 245 | 0,17 | 68,70 | 94,14 |
| PA4 | 254 | 0,14 | 74,23 | 93,34 |
| PA5 | 268 | 0,13 | 76,07 | 91,96 |

Tabla 4.15

Pumita ácida: 0,5M HCl /1 hora

Diámetro de partícula = 2 mm

Longitud de Lecho =18 cm

Caudal de gas (c.n.) = 353,29 cc/min

Concentración (H₂S)_e = 0,47 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C_{H,S} | X_{H,Ss} | X_{H,Seq} |
|--------------------|----------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| PA6 | 223 | 0,11 | 76,83 | 95,83 |

| | | | | |
|-------------|-----|------|-------|-------|
| PA7 | 230 | 0,14 | 70,51 | 95,33 |
| PA8 | 240 | 0,10 | 78,94 | 94,56 |
| PA9 | 261 | 0,06 | 87,36 | 92,67 |
| PA10 | 264 | 0,07 | 85,26 | 92,37 |

Tabla 4.16

Pumita ácida: 3M HCl /8 horas
Diámetro de partícula = 2 mm
Longitud de Lecho =18 cm
Caudal de gas (c.n.) = 176,65 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,47 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C_{H₂S} | X_{H₂Ss} | X_{H₂Seq} |
|--------------------|----------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| PA11 | 217 | 0,02 | 95,79 | 96,22 |
| PA12 | 220 | 0,02 | 95,79 | 96,02 |
| PA13 | 248 | 0,06 | 87,36 | 93,88 |
| PA14 | 260 | 0,07 | 85,26 | 92,77 |
| PA15 | 276 | 0,07 | 85,26 | 91,09 |

Tabla 4.17

Pumita ácida: 3M HCl /8 horas
Diámetro de partícula =2 mm
Longitud de Lecho =18 cm
Caudal de gas (c.n.) = 353,29 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,47 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C_{H_2S} | X_{H_2Ss} | X_{H_2Seq} |
|-------------|---------|------------|-------------|--------------|
| PA16 | 214 | 0,03 | 93,68 | 96,40 |
| PA17 | 227 | 0,06 | 87,36 | 95,55 |
| PA18 | 245 | 0,04 | 91,57 | 94,14 |
| PA19 | 253 | 0,02 | 95,79 | 93,43 |
| PA20 | 261 | 0,05 | 89,47 | 92,67 |

Tabla 4.18

Pumita ácida: 3M HCl / 8 horas

Diámetro de partícula = 2 mm

Longitud de Lecho = 18 cm

Caudal de gas (c.n.) = 190,58 cc/min

Concentración $(H_2S)_e = 0,73$ % vol.

| Experimento | Temp.°C | C_{H_2S} | X_{H_2Ss} | X_{H_2Seq} |
|-------------|---------|------------|-------------|--------------|
| PA21 | 227 | 0,04 | 94,55 | 95,55 |
| PA22 | 235 | 0,05 | 93,18 | 94,95 |
| PA23 | 245 | 0,04 | 94,55 | 94,14 |
| PA24 | 256 | 0,10 | 86,37 | 93,15 |

Tabla 4.19

Pumita ácida: 6M HCl / 1 hora

Diámetro de partícula = 2 mm

Longitud de Lecho = 18 cm

Caudal de gas (c.n.) = 190,58 cc/min

Concentración $(H_2S)_e = 0,73$ % vol.

Tiempo = 1 hora de proceso

| Experimento | Temp.°C | C_{H₂S} | X_{H₂Ss} | X_{H₂Seq} |
|--------------------|----------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| PA25 | 214 | 0,06 | 91,82 | 96,40 |
| PA26 | 235 | 0,03 | 95,91 | 94,95 |
| PA27 | 253 | 0,16 | 78,18 | 93,43 |

Tabla 4.20

Pumita ácida: 6M HCl / 1 hora
Diámetro de partícula = 2 mm
Longitud de Lecho = 18 cm
Caudal de gas (c.n.) = 190,58 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.
Temperatura = 235 °C

| Experimento | T. proceso, h | C_{H₂S} | X_{H₂Ss} | X_{H₂Seq} |
|--------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| PA28 | 3 | 0,09 | 87,73 | 94,95 |
| PA29 | 6 | 0,21 | 71,37 | 94,95 |
| PA30 | 8 | 0,39 | 46,82 | 94,95 |

Tabla 4.21

Pumita ácida pellet.: 6M HCl / 1 hora
Tamaño del pellet = 2x5 mm

Longitud de Lecho =18 cm
Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.

| Exp. | Temp.°C | C _{H₂S} | X _{H₂Ss} | X _{H₂Seq} |
|------|---------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PAP1 | 227 | 0,06 | 91,82 | 95,55 |
| PAP2 | 245 | 0,03 | 95,91 | 94,14 |
| PAP3 | 253 | 0,04 | 94,55 | 93,43 |
| PAP4 | 261 | 0,05 | 93,86 | 92,67 |

Tabla 4.22

Pumita ácida pellet.: 6M HCl / 1 hora
Tamaño del pellet = 2x5 mm
Longitud de Lecho =18 cm
Caudal de gas (c.n.) = 190,58 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.

| Experimento | Temp.°C | C _{H₂S} | X _{H₂Ss} | X _{H₂Seq} |
|-------------|---------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PAP5 | 245 | 0,03 | 95,91 | 94,14 |
| PAP6 | 253 | 0,05 | 93,18 | 93,43 |

Tabla 4.23

Pumita ácida pellet.: 6M Hcl / 1 hora
Tamaño del pellet = 2x5 mm

Longitud de Lecho =18 cm
Caudal de gas (c.n.) = 378 cc/min
Temperatura = 245 °C
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.

| Experimento | C _{H₂S} | X _{H₂Ss} | X _{H₂Seq} |
|-------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PAP7 | 0,06 | 88,38 | 94,14 |
| PAP8 | 0,10 | 92,09 | 94,14 |

4.3.3 Actividad de la pumita modificada

Se ha estudiado la actividad de la pumita una vez sometida a los tratamientos ácidos comentados en el apartado 3 de esta memoria, con HCl 0,5M durante una hora, HCl 3M durante 8h y HCl 6M durante una hora.

La pumita tratada con HCl 0,5M una hora, se ha utilizado en dos series de experimentos, PA1 a PA10, que se presentan en las tablas 4.14 y 4.15 y los valores de conversión de H₂S a la salida del reactor se representan frente a la temperatura en la figura 4.7.

Las conversiones obtenidas para todas las condiciones son superiores a las de la pumita natural para las mismas condiciones de reacción, llegando a conversiones del 87% para las temperaturas más altas, aunque todavía predomina la cinética con una diferencia de un 6% de los valores del equilibrio, que sería la actividad equivalente a la del catalizador industrial.

Para este material no se ha realizado el estudio de la influencia de las variables de reacción, ya que todavía su actividad es inferior a la del catalizador industrial.

Al observar el efecto beneficioso del tratamiento ácido sobre la actividad de la pumita, se consideró un tratamiento más severo, HCl 3M durante ocho horas, y en la tabla 4.17 se presentan una serie de experimentos PA16 a PA20, en las mismas condiciones que una de las series anteriores de pumita tratada con HCl 0,5M (Tabla 4.5).

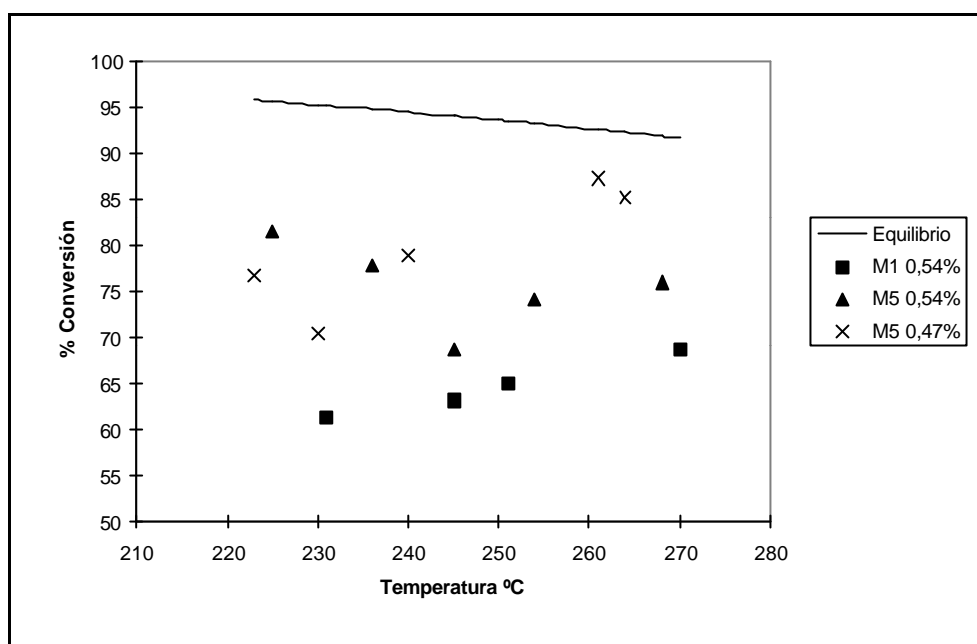


Figura 4.7 Actividad de la pumita tratada con HCl 0,5M durante 1 hora

La comparación de las conversiones obtenidas con esos dos materiales y la pumita natural se analizan en la figura 4.8, observándose que para temperaturas superiores a 240°C la pumita tratada con HCl 3M da conversiones de equilibrio, es decir presenta la misma actividad que el catalizador industrial.

Con objeto de comprobar la influencia de las variables de reacción sobre la actividad de esta pumita ácida, en los experimentos PA11 a PA24, que se presentan en las tabla 4.16 a 4.18, se han utilizado diferentes concentraciones de H_2S y caudales de alimentación, en la figura 4.9 se presentan los resultados obtenidos para la conversión de H_2S a la salida del reactor para diferentes temperaturas. En esta figura se observa que para caudales bajos la reacción alcanza el equilibrio a temperaturas bajas, con poca influencia de la concentración de H_2S , mientras que para caudales elevados el equilibrio se consigue a temperaturas superiores. En cualquier caso cuando se utiliza un caudal de 353 Ncc/min y una concentración de H_2S a la entrada del 0,47% existe muy poca desviación del equilibrio, siendo en el peor de los casos de un 3%.

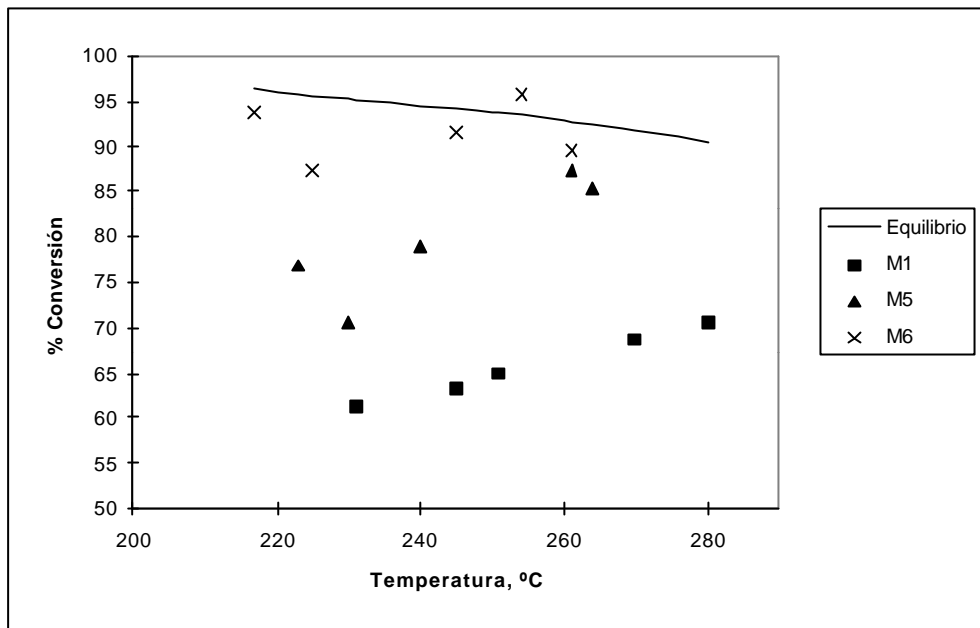


Figura 4.8 Comparación de la actividad de la pumita natural, tratada con HCl 0,5M, 1hora (M5) y con HCl 3M, 8 horas (M6). $C_{0e} = 0,47\%$; $Q = 353,29$ cc/min

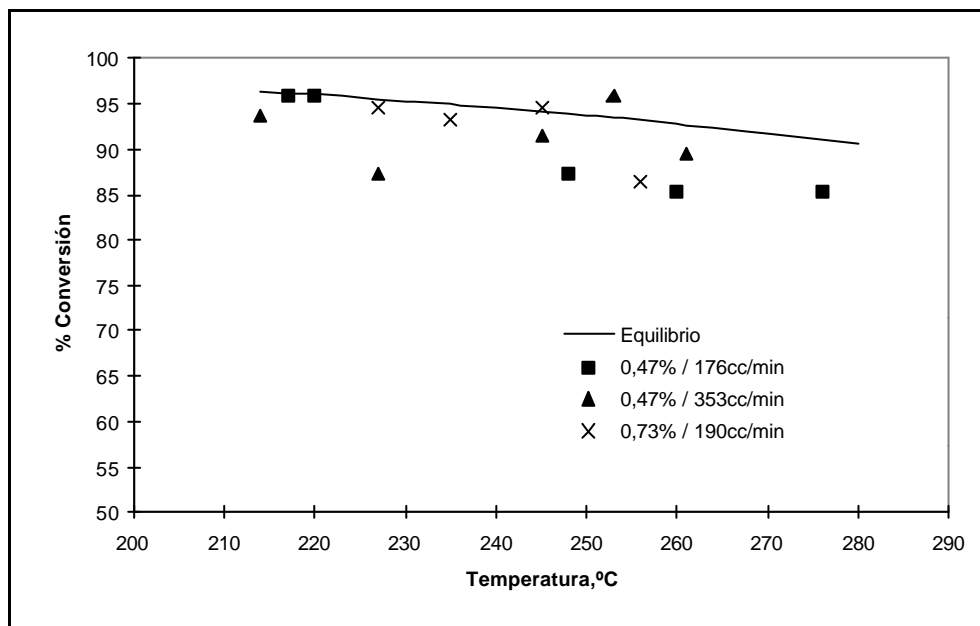


Figura 4.9 Influencia de las condiciones de la reacción sobre la conversión. Pumita tratada con HCl 3M durante 8 horas

El último material utilizado ha sido pumita tratada con HCl 6M durante una hora, es decir un tratamiento más fuerte pero durante menos tiempo. La actividad de este material se ha comparado con el de la pumita tratada con HCl 3M utilizando concentraciones de $(\text{H}_2\text{S})_e$ de 0,73%, (tablas 4.18 y 4.19).

En la figura 4.10 se presentan los valores de conversión obtenidos a diferentes temperaturas para estos materiales, observándose que ambos consiguen valores de equilibrio, aunque aparentemente la pumita tratada con HCl 6M a las temperaturas de reacción más altas disminuye su conversión comparada con la que daría si estuviera en equilibrio. Ahora bien, este resultado está sujeto a incertidumbre, ya que con este material la desactivación es muy rápida y los resultados no son comparativos, ya que en el momento de toma de muestra el catalizador puede haber perdido parte de su actividad inicial.

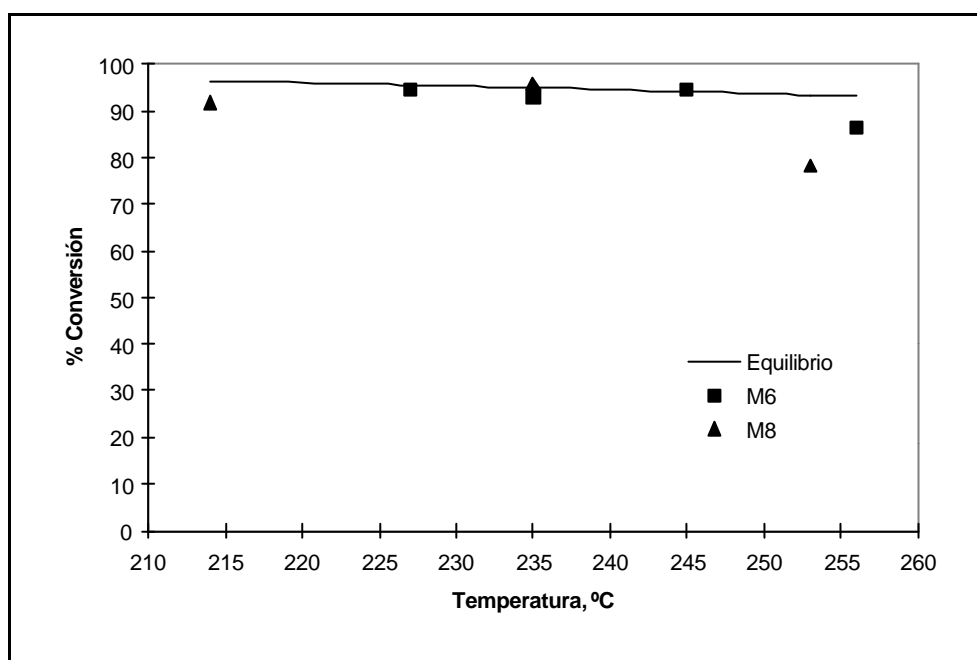


Figura 4.10 Comparación entre pumita tratada con HCl 3M, 8h (M6) y HCl 6M, 1h.(M8). $C_{(\text{H}_2\text{S})_e} = 0,73\%$

Para comprobar el efecto de la desactivación del material se ha estudiado la vida del catalizador a tiempos largos, y los resultados se presentan en la tabla 4.20. Con objeto de analizar la influencia de las características estructurales

sobre la conversión de la reacción o bien el efecto de la reacción sobre las primeras, en la figura 4.11, se han representado la superficie específica, el volumen de poro del material, así como la conversión de la reacción a diferentes tiempos. Se observa que después de una hora la reacción se encuentra en equilibrio, pero a tres horas ya se aleja de éste aproximadamente un 8% y después de ocho horas de reacción la conversión ha bajado de un 95% a un 47%. Esta disminución de la conversión va asociada a una pérdida de superficie específica y volumen de poro del material. Así, antes de comenzar la reacción el material disponía de una superficie específica de $125.22 \text{ m}^2/\text{gr}$, la cual ha disminuido a $92 \text{ m}^2/\text{gr}$ después de una hora de reacción y aproximadamente a $50 \text{ m}^2/\text{gr}$ después de ocho horas. Esta disminución de S_g también se refleja en una disminución del volumen de poro de 30 a $15 \text{ ml}/\text{gr}$.

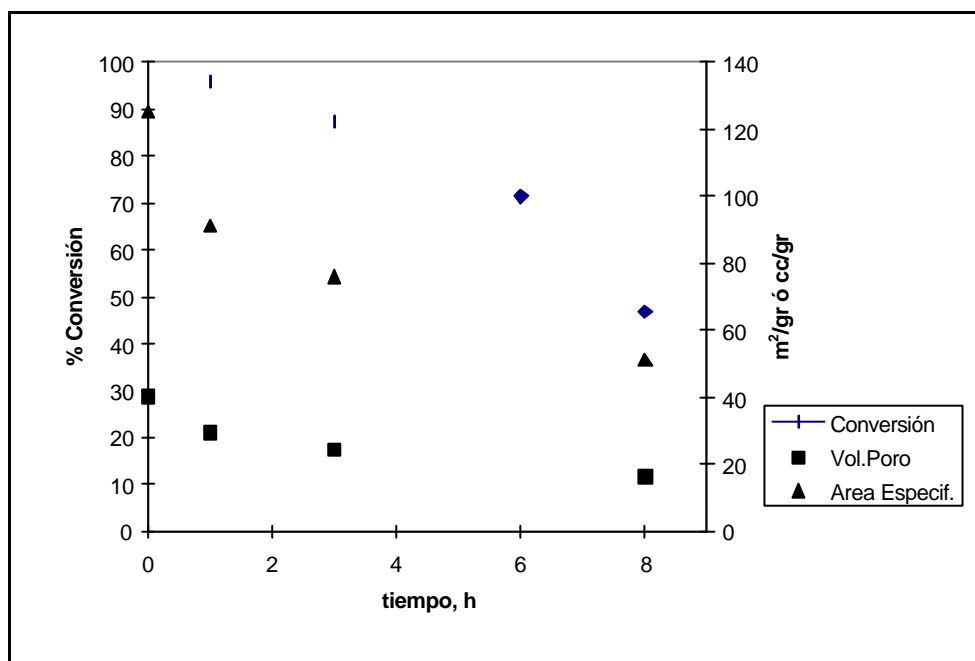


Figura 4.11 Cambios de conversión y características estructurales de la pumita tratada con HCl 6M durante una hora.

Cuando se observa lo que le ocurre a la zona de micro y macroporos, se ve como la historia del catalizador va afectando su estructura microporosa. Así, en la figura 4.12 se presenta la distribución de poros de 0 a 350 \AA y se observa que la primera hora de reacción influye aumentando estos poros, aunque en general, como se ha visto en la figura anterior, el volumen total de poro disminuye

ligeramente. A partir de este momento un posterior uso del catalizador se traduce, además, en una disminución de los poros entre 0 y 350 Å, lo que explica la disminución en la conversión.

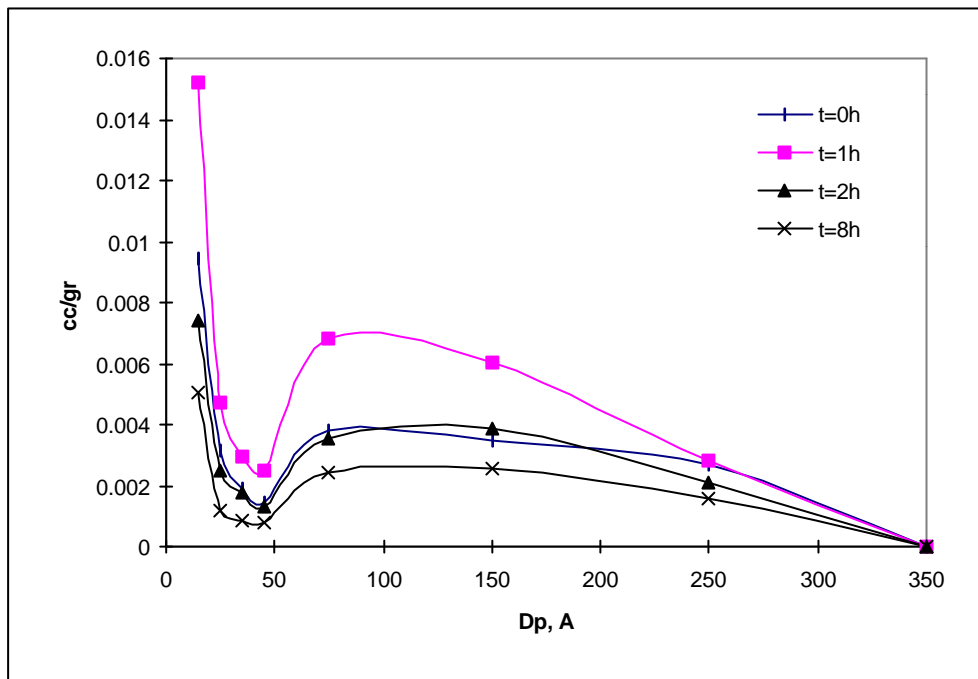


Figura 4.12 Distribución de micro y mesoporo a diferentes tiempos de reacción de pumita tratada con HCl 6M durante una 1 hora.

Por tanto, se ha obtenido un material que da conversiones de equilibrio, pero que se desactiva rápidamente, por lo que se ha probado a pelletizarlo para estabilizar su estructura porosa. Los resultados de área específica y volumen de poro obtenidos para el material pelletizado se han presentado en el capítulo 3 de esta memoria.

En las tablas 4.21 y 4.22 se presentan los resultados obtenidos cuando se utiliza este material para dos caudales de reacción diferentes y varias temperaturas y en la figura 4.13 se comparan las conversiones con las del equilibrio termodinámico. Se observa que prácticamente todos los experimentos alcanzan el equilibrio para ambos caudales, estando las diferencias encontradas en el rango del error experimental de medida analítica.

Habrá que comprobar ahora la rapidez con que este material se desactiva y en la figura 4.14 se han representado los datos de la tabla 4.24

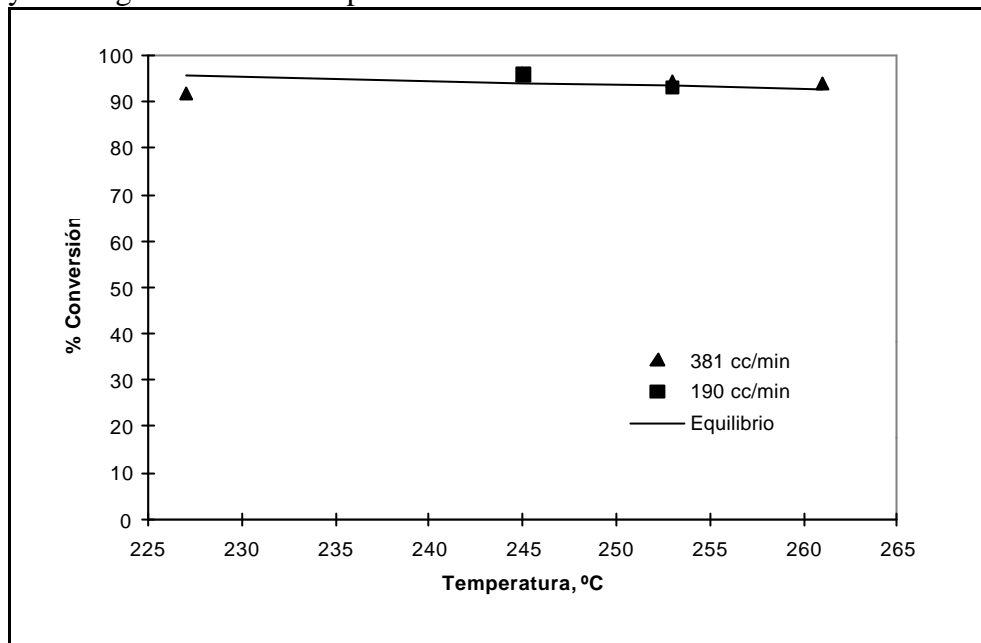


Figura 4.13 Conversión de la reacción para pumita tratada con HCl 6M durante una hora y pelletizada a 2x5 mm.

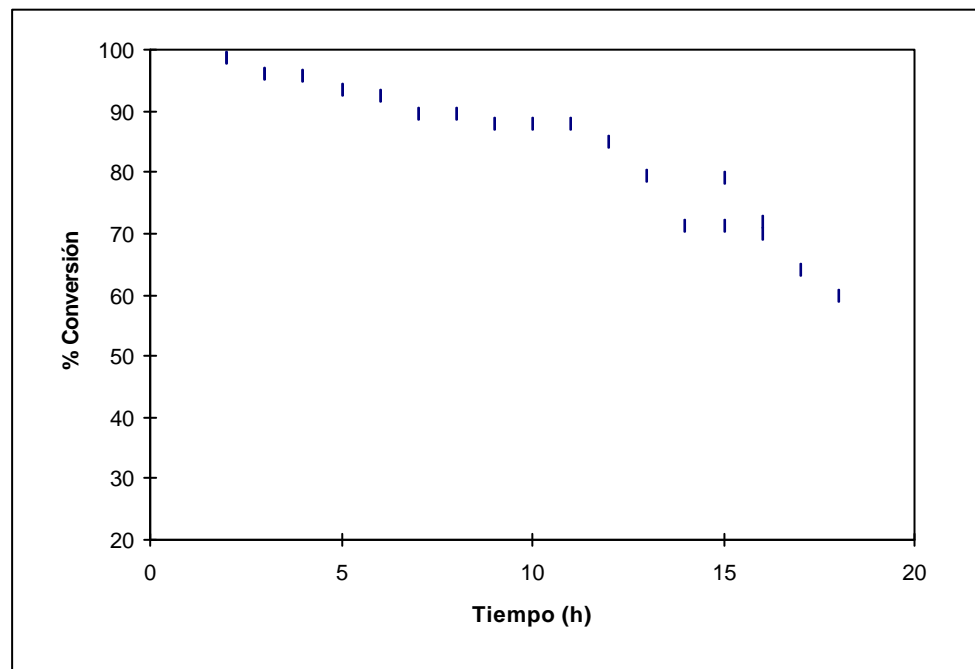


Figura 4.14 Vida de la pumita tratada con ácido clorhídrico 6M durante una hora y pelletizada.

correspondientes a un experimento realizado sin interrupción durante dieciocho horas, se observa la evolución de la conversión con el tiempo, encontrándose que hasta diez horas, la reacción se encuentra prácticamente en el equilibrio, y a partir de ese momento se produce una disminución de la conversión por debajo de ésta.

Es decir, se ha conseguido que el material presente mayor estabilidad, aunque para futuros trabajos se plantearán diferentes condiciones de pelletización hasta conseguir mayor vida del catalizador.

Tabla 4.24

Pumita pelletizada: 6M HCl / 1 hora
Tamaño del pellet = 2x5 mm
Longitud de Lecho =18 cm
Caudal de gas (c.n.) = 381,16 cc/min
Concentración (H₂S)_e = 0,73 % vol.
Temperatura = 234 °C

| Experimento | T. proceso, h | C _{H,S} | X _{H,Ss} | X _{H,Seq} |
|-------------|---------------|------------------|-------------------|--------------------|
| PAP9 | 1 | 0,010 | 98,64 | 94,89 |
| PAP10 | 2 | 0,028 | 96,18 | 94,89 |
| PAP11 | 3 | 0,030 | 95,91 | 94,89 |
| PAP12 | 4 | 0,047 | 93,59 | 94,89 |
| PAP13 | 5 | 0,055 | 92,50 | 94,89 |
| PAP14 | 6 | 0,077 | 89,50 | 94,89 |
| PAP15 | 7 | 0,076 | 89,64 | 94,89 |
| PAP16 | 8 | 0,089 | 87,87 | 94,89 |
| PAP17 | 9 | 0,089 | 87,87 | 94,89 |
| PAP18 | 10 | 0,089 | 87,87 | 94,89 |
| PAP19 | 11 | 0,110 | 85,00 | 94,89 |
| PAP20 | 12 | 0,150 | 79,55 | 94,89 |
| PAP21 | 13 | 0,210 | 71,37 | 94,89 |
| PAP22 | 14 | 0,21-0,155 | 71,37-79,00 | 94,89 |
| PAP23 | 15 | 0,22-0,205 | 70,00-72,00 | 94,89 |
| PAP24 | 16 | 0,264 | 64,0 | 94,89 |

| | | | | |
|--------------|----|-------|-------|-------|
| PAP25 | 17 | 0,296 | 60,00 | 94,89 |
|--------------|----|-------|-------|-------|

Los experimentos PAP22 y PAP23 se repitieron encontrándose los valores que se indican.

4.4 Correlación empírica de los resultados de actividad

Una vez estudiada la actividad de los materiales, se intentará relacionarla con sus características estructurales, teniendo en cuenta además las diferentes ecuaciones cinéticas encontradas en la bibliografía para la reacción de Claus.

4.4.1 Estudio cinético de la reacción de Claus

En la deducción de las expresiones de velocidad para reacciones catalíticas han de considerarse las distintas etapas que pueden intervenir en ellas. Se considera que el proceso tiene lugar según los siguientes pasos:

- Difusión de los reactantes hasta los poros del catalizador.
- Adsorción (Quimisorción) de los reactantes en la superficie del catalizador sobre los "centros activos".
- Reacción química de los reactantes en la superficie del catalizador.
- Desorción de los productos y reactantes desde la superficie del catalizador.
- Difusión de los productos fuera del catalizador.

Debido a las dificultades que presenta un estudio microscópico, el presente trabajo se ha restringido a un enfoque macroscópico de la cinética de la reacción de Claus en condiciones de similitud con las empleadas en unidades comerciales y al desarrollo de un modelo de la cinética global, que aplique a estas condiciones. Este punto de vista está en concordancia con los criterios de Butt y col. (1975), quienes determinaron que la manera más segura de caracterizar la actividad de un catalizador para una reacción determinada es mediante medidas experimentales de la velocidad de reacción, bajo condiciones bien conocidas y controladas, y para un estrecho rango de condiciones de operación.

Para cumplir este objetivo, se han considerado las siguientes hipótesis:

- 1.-El diseño del reactor experimental ha respetado las relaciones que se encuentran en una instalación industrial
- 2.-La velocidad espacial, composición de los reaccionantes y temperatura, han sido las mismas que en un reactor industrial.
- 3.- El reactor tiene las dimensiones que permiten despreciar los efectos de pared a las velocidades aparentes empleadas.
- 4.- Siguiendo el criterio de Levenspiel (1981), la descripción matemática de la cinética de la reacción debe ser la más sencilla que ajuste los datos dentro de la incertidumbre experimental.
- 5.- En las condiciones de trabajo, a temperaturas inferiores a 400°C, podemos ignorar la contribución de las especies S_3 , S_5 y S_7 .
- 6.- La dinámica de formación y equilibrio de las especies del azufre, no es conocida totalmente, pero se cree que el azufre producido en la reacción de Claus se transforma rápidamente en la forma alotrópica correspondiente a la temperatura de reacción y que en nuestro caso son de forma mayoritaria el S_6 y S_8 .

A la vista de las limitaciones anteriores y siguiendo el criterio de Razzaghi y col.(1984) se considera que la reacción de Claus es una reacción reversible, exotérmica y que está limitada cinéticamente. Las reacciones de transformaciones alotrópicas del azufre son reacciones paralelas asociadas y alcanzan el equilibrio en cualquier punto dentro del reactor.

El método empleado para el estudio cinético consta de dos etapas; la elección del tipo de ecuación y el ajuste del modelo para encontrar los parámetros cinéticos.

4.4.2 Ecuaciones cinéticas

El objetivo del presente trabajo no es el desarrollo de una ecuación cinética para la pumita como catalizador de la reacción de Claus, ya que este estudio requeriría un equipo experimental diferente al disponible y no se

corresponde con la simulación de las condiciones industriales de operación. Sin embargo, si se ha querido ajustar los datos de actividad obtenidos a alguna de las ecuaciones cinéticas disponibles en la bibliografía.

Para la elección de una ecuación de velocidad que permita modelizar la reacción de Claus en las condiciones de experimentación, se ha consultado la bibliografía disponible para elegir una ecuación que se ajuste al criterio de sencillez anteriormente citado y se han encontrado:

a) Ecuación desarrollada por Dalla Lana (1978), empleando bauxita como catalizador:

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = k_0 \cdot \exp(-7440/RT) \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot p_{\text{SO}_2}^{1/2}}{(1+b \cdot p_{\text{H}_2\text{O}})} \quad [4.1a]$$

donde a y b son constantes.

b) Ecuación desarrollada por Dalla Lana (1972), empleando alúmina como catalizador

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = k_0 \cdot \exp(-7440/RT) \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot p_{\text{SO}_2}^{1/2}}{(1+b \cdot p_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad [4.1b]$$

donde las constantes a y b coincidían con la ecuación precedente.

c) Ecuación propuesta por Kerr y col. (1976a):

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = 24148/v_a \cdot \exp(-5020/RT) \cdot [x_{\text{H}_2\text{S}} \cdot x_{\text{SO}_2} + (1/K) \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{S}_x}] \quad [4.2]$$

donde v_a es la velocidad lineal en el reactor.

d) Ecuación propuesta por El-Masry (1985):

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = k_0 \cdot \exp(-7350/RT) \cdot [p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot p_{\text{SO}_2}^{1/2}] \quad [4.3]$$

En general de la consulta bibliográfica se desprende que la mayoría de las expresiones encontradas tienen la forma de los modelos a) y b), con orden 1 respecto al H_2S , variando el orden respecto al SO_2 de 0 a 0,5, dependiendo del autor. El exponente del término de adsorción en el denominador es 1 ó 2, dependiendo del número de centros activos que el autor considere que toman parte en el proceso.

4.4.3 Cálculo de las constantes de la ecuación cinética

Para el cálculo de las constantes de la ecuación de velocidad se ha seguido el siguiente esquema:

a) A partir de los datos experimentales se pueden obtener valores de las concentraciones de reactivos y productos a varias condiciones de operación a partir de los cuales se puede calcular la conversión que se define de la siguiente forma:

$$X_{(H_2S)_e} = \frac{C_{(H_2S)_e} - C_{(H_2S)_s}}{C_{(H_2S)_e}} \times 100 \quad [4.4]$$

Una vez elegido el tipo de ecuación cinética a utilizar se puede definir:

$$d(H_2S)/dz = k_o \cdot \exp(-E/RT) \cdot f[(H_2S), (SO_2), (S), (H_2O)] \quad [4.5]$$

que representa la variación de los moles de H_2S en cada punto del reactor, (z posición en el reactor), como función de :

k_o = factor preexponencial, que es función del número de centros activos por unidad de volumen de catalizador.

E = Energía de activación, que es función de la naturaleza del centro activo.

R = Constante universal de los gases.

T = Temperatura.

$f[(H_2S),(SO_2),(S),(H_2O)] =$ Una expresión en la que intervienen las concentraciones de reactantes y productos y que depende del tipo de cinética elegida.

Debido a la configuración del reactor, las bajas concentraciones de reactantes empleados y la poca exotermicidad de la reacción de Claus, se obtienen bajos incrementos de temperatura ($\pm 2^\circ C$), por tanto se ha considerado la hipótesis de reactor isoterma. El cálculo de las constantes de la ecuación cinética se realiza según el siguiente procedimiento; una vez supuesto un tipo de ecuación cinética, lo que nos daría el tipo de función $f[(H_2S),(SO_2),(S),(H_2O)]$, que será de la forma general:

$$-r_{H_2S} = k_o \cdot \exp(-E/RT) \cdot \frac{x_{H_2S}^{n1} \cdot x_{SO_2}^{n2} - (1/K) x_{H_2O}^{n3} \cdot x_S^{n4}}{(1 + k_d \cdot p_{H_2O}^{m1})^{m2}}$$

Se dan valores a los diferentes exponentes. Se suponen valores de las constantes k_o y E , e integrando la ecuación diferencial que expresa la velocidad de reacción a través del reactor y partiendo de las concentraciones iniciales, obtenemos unos valores calculados de los reactantes y productos.

Se puede ahora definir una función $\phi = (Y_{ji} - Y_{ji})$, como la diferencia entre los valores calculados por el modelo y los experimentales, para cada componente de la reacción y se estará en disposición de plantear una función objetivo que vendrá dada por:

$$\Phi(j,i) = \sum_i \sum_j (\phi_{i,j})^2$$

i = Componente
j = Experimento

Minimizando esta ecuación se pueden ajustar los datos experimentales, variando los parámetros definidos como constantes, en este caso k y E . Este procedimiento (Moore, 1988) se repite con diferentes funciones cinéticas y aquella que permita obtener un valor más pequeño de $\Phi(j,i)$, será la que mejor represente los datos experimentales. La función objetivo se ha minimizado mediante el método del gradiente conjugado (Goldfarb, 1968).

Como ya se comentó, al ser el reactor integral habrá que realizar la integración a todo el reactor, lo que se hará mediante el método integral, a partir

de la ecuación cinética elegida, efectuando el cálculo directamente sobre una pequeña longitud del reactor (Ravella, 1993). La variación de los reactantes o productos, axialmente sobre un intervalo de reactor puede expresarse como:

$$\begin{aligned} C_{A_i} &= C_{A_{i-1}} + dC_A \\ dC_A &= f(C_{A_{i-1}}) \end{aligned}$$

y de esta forma se puede calcular la conversión a la salida del reactor, que es el dato comparable con el valor experimental.

Dado que la exactitud de este planteamiento recae en el hecho de elegir intervalos de integración lo suficientemente pequeños, se ha tomado 1 mm como longitud de dicho intervalo; el número de etapas de la integración es de 180 al tener el reactor 18 cm de longitud.

Para un reactor tubular un balance de materia con respecto al H_2S dará la ecuación de diseño:

$$\Delta \tau = C_{(H_2S)_e} \cdot \Delta X_a / -r_a \quad [4.6]$$

donde el tiempo espacial, τ , está definido como

$$\tau = V_r / \vartheta = S \cdot L / \vartheta \quad [4.7]$$

siendo V_r el volumen del reactor y ϑ el caudal volumétrico, por tanto

$$\Delta \tau = \Delta z / u \quad [4.8]$$

sustituyendo en la ecuación [4.8] se obtiene la variación de la conversión con la posición del reactor

$$\Delta X_a / \Delta z = (-r_a) / u \cdot C_{(H_2S)_e} \quad [4.9]$$

Dado que $\Delta X_a = \Delta C_{H_2S} / C_{H_2S}$; se obtiene:

$$\Delta C_{H_2S} = (-r_a) \cdot \Delta z / u \quad [4.10]$$

A partir de esta expresión y mediante la aplicación de la ecuación de la velocidad elegida; se pueden calcular las concentraciones de los distintos compuestos en distintas posiciones del reactor, según las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}\Delta C_{H_2S} &= \text{Incremento de concentración de ácido sulfhídrico} \\ C_{H_2S} &= C_{(H_2S)e} - \Delta C_{H_2S} \\ C_{SO_2} &= C_{(SO_2)e} - 0.5 \cdot \Delta C_{H_2S} \\ C_S &= C_{Se} + 0.25 \cdot \Delta C_{H_2S} \\ C_{H_2O} &= C_{(H_2O)e} + \Delta C_{H_2S}\end{aligned}$$

este proceso se va repitiendo a lo largo de todo el reactor para el incremento de z elegido, obteniendo las concentraciones de salida del lecho que, comparados con los experimentales son objeto de la minimización ya comentada.

Evidentemente los valores obtenidos para las constantes E o k_o , dependen de los exponentes de la ecuación cinética elegida, por lo que se suponen nuevos exponentes y se repite el proceso de minimización para obtener E o k_o , tomando como valores finales los que den el error mínimo.

Se han utilizado todos los experimentos, y se ha encontrado que la ecuación que mejor los ajusta presenta la forma:

$$(-r_a) = k_o \exp(-E/RT) \cdot \frac{(x_{H_2S} \cdot x_{SO_2}^{0.5} - (1/K) \cdot x_{H_2O} \cdot x_S^{0.5})}{(1 + k_d \cdot x_{H_2O})^2} \quad [4.11]$$

Mediante el método de minimización comentado se han encontrado los valores de la constante k_o , la energía de activación aparente E , y la constante de adsorción k_d , mientras que K está relacionada con la constante de equilibrio. Los valores de los tres primeros parámetros dependen del material utilizado, es decir si es pumita natural ó modificada y se encuentran en la tabla 4.25 para cada uno de ellos.

Tabla 4.25
Constantes cinéticas aparentes para diferentes materiales

| Material | E, cal/mol | Factor prexp., k_0 | Cte adsor., k_d |
|-----------|------------|----------------------|-------------------|
| Natural | 7362 | 3741 | 0 |
| 0,5M / 1h | 8115 | 13099 | 4500 |
| 3M / 8h | 8621 | 84172 | 13285 |
| 6M / 1h | 9420 | 162731 | 1900 |

Además las características estructurales del material han variado con su tratamiento según se observa en la tabla 4.26, donde se presenta la superficie específica, ya comentada en el apartado 3 de esta memoria, así como la acidez del material, A_c y una representación de la fuerza de los centros ácidos obtenidas ambas mediante adsorción de amoníaco, F.

Tabla 4.26
Características estructurales de los materiales

| Material | Se, m ² /gr | A_c , mmoles/gr | F |
|------------|------------------------|-------------------|-------|
| Natural | 16,58 | 1,04 | 305,6 |
| 0,5 M / 1h | 41,16 | 1,23 | 352,5 |
| 3M / 8h | 66,88 | 1,60 | 450 |
| 6M / 1h | 125,22 | 0,78 | 358 |

Cuando se relacionan los parámetros cinéticos de la ecuación [4.11], con los parámetros estructurales se encuentran las siguientes correlaciones empíricas:

-Factor preexponencial

$$k_0 = 5,65 \cdot A_c^{1,9} \cdot F \cdot e^{0,0386 \cdot Se} \quad R^2 = 0,9986 \quad [4.12]$$

-Energía de activación

$$E = 3093,8 \cdot F^{0,1} \cdot \left[\frac{A_c^{0,6}}{S_e} \right]^{-0,1055} \quad R^2 = 0,9999 \quad [4.13]$$

-Constante de adsorción

$$\left[-0,00078 \right]$$

$$k_d = \frac{\quad}{(A_c^{2,6} \cdot S_e^{0,5})} + 0,000174 \cdot F^3 \quad R^2 = 0,9996 \quad [4.14]$$

Además, la constante K, será función de la temperatura, encontrándose la relación

$$K = 2 \cdot 10^5 \cdot T^{5,5} \quad [4.15]$$

Hay que tener en cuenta lo ya comentado de que sólo es un ajuste a un tipo de ecuación cinética y que los valores de las constantes sólo son aparentes y únicamente pueden utilizar para las mismas condiciones de trabajo.

En la figura 4.15 se presentan, para experimentos de las tablas 4.8, 4.9, 4.10, 4.14 a 4.16 y 4.21, los valores de concentración de H₂S a la salida del reactor calculados mediante la ecuación [4.11], frente a los obtenidos experimentalmente. Si las correlaciones ajustan bien el sistema de reacción, deberíamos obtener puntos sobre la diagonal. Ahora bien, según el estudio realizado en el capítulo 2 sobre el error del método de análisis, los valores deben encontrarse entre las líneas discontinuas. Es decir, todos los experimentos que se encuentren en esa zona, ajustan bien la ecuación propuesta, observándose que en la mayoría de los casos los resultados obtenidos cumplen esta condición, teniendo el caso más desfavorable una variación del 8%.

Cuando se considera la naturaleza del material empleado, el cual sólo ha sido sometido a ligeras modificaciones, los resultados pueden considerarse totalmente satisfactorios y se podrán ampliar con un estudio cinético riguroso que, una vez completo, permitirá determinar las condiciones óptimas del tratamiento de la pumita; que en el estado actual de la investigación es de molienda, seguida de un tamizado y tratamiento con HCl 6M durante 1 hora y posterior pelletización.

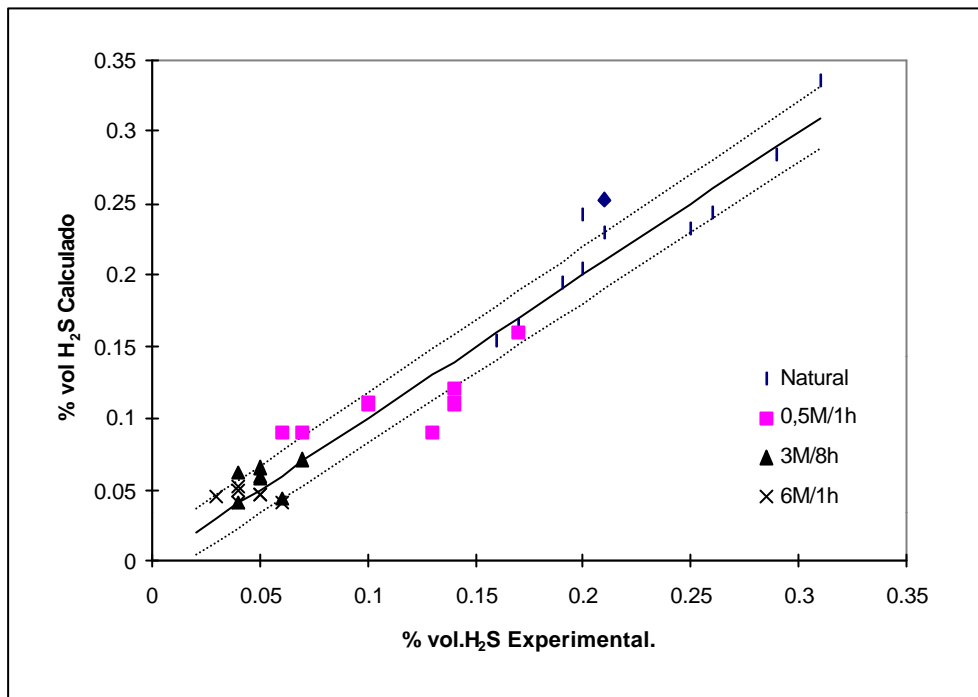


Figura 4.15 Comparación de las concentraciones de H₂S a la salida del reactor, experimental y a partir de la correlación empírica.

Capítulo 5

5.1 Simulación de unidades Claus

La necesidad de un control más riguroso de las emisiones de las plantas de azufre debidos a las cada vez más restrictivas regulaciones medioambientales, obligan a una mejor comprensión del proceso Claus y a un profundo conocimiento de las variables que lo regulan.

Una herramienta valiosa para conseguir los objetivos citados es el empleo de un modelo de simulación de las plantas de azufre que permita predecir los efectos de cambios en las condiciones de operación o de diseño.

La exactitud de un modelo de simulación no puede ser mayor que la de los datos termodinámicos disponibles y la de los métodos mediante los cuales estos datos se emplean para predecir las composiciones químicas de cada corriente, en cada etapa del proceso. La versatilidad del modelo no debe recaer solo en cálculos teóricos. El equilibrio químico rara vez se consigue en ciertas etapas del proceso, el modelo debe reconocer el impacto de los aspectos termodinámicos y cinéticos de las reacciones implicadas, suministrando una predicción fiable en cada caso. Se ha desarrollado un modelo de simulación de las plantas de azufre, considerando las siguientes hipótesis:

- En las etapas catalíticas del proceso se consideran condiciones adiabáticas.
- La reacción generalmente no alcanza el equilibrio en el horno de reacción. Esto requiere la utilización de relaciones empíricas obtenidas de medidas experimentales.
- No ocurre reacción química en los cambiadores de calor, condensadores, calentadores o tuberías de proceso.
- En los reactores catalíticos, en general, se alcanza el equilibrio, para detectar las circunstancias en que esto no ocurra, se realiza un balance de energía alrededor del reactor.
- La presión parcial del vapor de azufre que sale de un condensador es igual a la presión de vapor del azufre a las condiciones de presión y temperatura del condensador.
- El modelo considera una unidad Claus del tipo "straight-trought" con dos etapas catalíticas y recalentadores de tipo indirecto.
- El gas ácido de alimentación a la unidad está compuesto de ácido sulfhídrico y agua.
- Se considera la composición del azufre como mezcla de los alótropos, S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 y S_8 .

Los datos de operación que se requieren para la realización de los cálculos, son datos comunes y fácilmente disponibles en cualquier unidad y se relacionan a continuación:

Gas Ácido

Caudal en Nm³/h

Temperatura en °C

Presión manométrica en kg/cm²

Aíre de combustión

Caudal en Nm³/h

Temperatura en °C

Presión manométrica en kg/cm²

Condiciones de operación

Presión del horno de reacción en Kg/cm²

Temperatura de entrada y salida en los reactores en °C

Temperaturas de entrada y salida de los condensadores en °C

El soporte elegido para el modelo de simulación ha sido el programa informático VISUAL BÁSIC® 4.0. La elección se ha hecho pensando en un entorno fácil para el usuario. Los datos se introducen sobre el diagrama de flujo de la unidad y obtenemos los resultados en forma de tabla. Así, en la figura 5.1 se muestra la pantalla principal del programa desde donde se accede a todas las posibilidades del mismo. Consta de una barra de menú y un diagrama de la planta simulada, donde aparecen los resultados de la simulación.

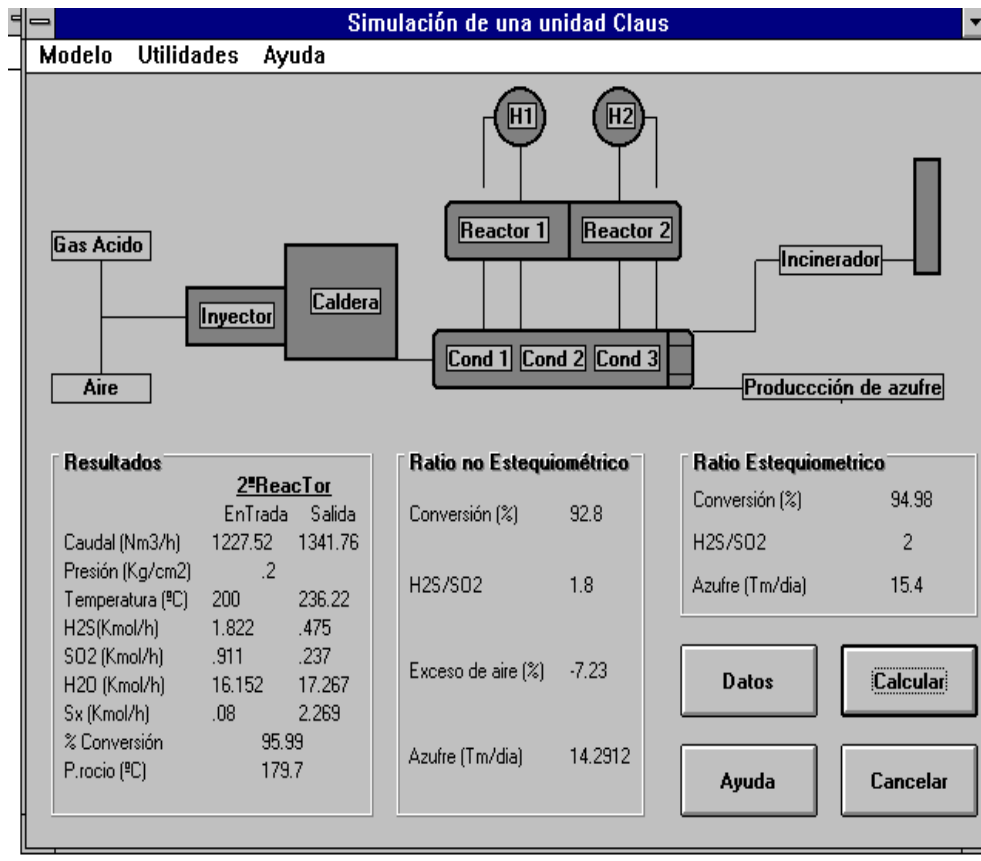


Figura 5.1 Pantalla principal del programa

En la figura 5.2 se presenta la pantalla donde se pueden consultar las propiedades del azufre que se incluyen en el Anexo 1 del presente trabajo.

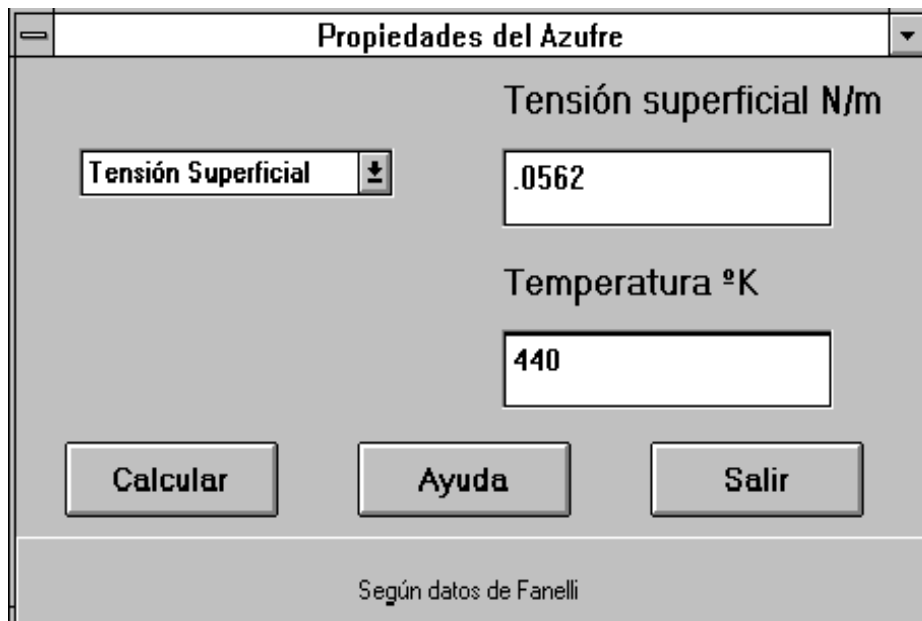


Figura 5.2

Previamente a la descripción pormenorizada del programa y debido a su repercusión en los resultados de la simulación se analiza el método de cálculo del equilibrio químico .

5.2 Cálculo del equilibrio químico

Del análisis de la bibliografía se desprende que existen dos métodos ampliamente empleados para el cálculo del equilibrio químico de la reacción de Claus, estos son:

- El método de la minimización de la energía libre
- El método de la constante de equilibrio

El fundamento de ambos métodos ha sido citado en la Introducción del presente trabajo, así como una revisión bibliográfica de autores que los han empleado. De esta revisión se desprende que con datos termodinámicos adecuados e incluyendo la totalidad de las especies implicadas en el equilibrio, se consiguen resultados análogos mediante ambos métodos.

5.2.1 Método de minimización de la energía libre

Para el cálculo del equilibrio químico mediante la minimización de la energía libre, comentado en la introducción, se ha empleado el programa de simulación PROII de SimSci.

Los datos termodinámicos de las especies implicadas se han obtenido, para el H₂S, SO₂ y H₂O de la librería de propiedades del programa PROII y los de las formas alotrópicas del azufre de la revisión realizada por B.Meyer (1976). En el Anexo 3 se muestra el listado del programa. Los resultados obtenidos para la conversión de equilibrio, a diferentes presiones y temperaturas, se expresan en la tabla 5.1:

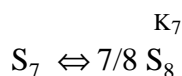
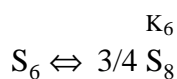
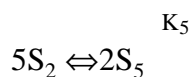
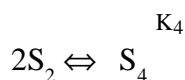
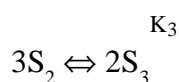
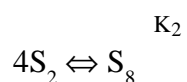
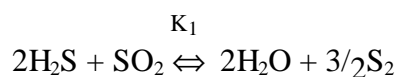
Tabla 5.1
Equilibrio Químico
Método de la minimización de la energía libre

| Temp °K | Conversión% | Conversión% |
|---------|--------------------------|------------------------|
| | P=0,5 kg/cm ² | P=1 kg/cm ² |
| 400 | 99,38 | 99,41 |
| 500 | 95,07 | 95,34 |
| 600 | 83,28 | 84,06 |
| 700 | 67,40 | 68,33 |
| 800 | 64,04 | 63,31 |
| 900 | 69,44 | 68,52 |
| 1000 | 73,80 | 72,92 |
| 1100 | 77,10 | 76,29 |
| 1200 | 79,61 | 78,85 |

5.2.2 Método de la constante de equilibrio

Para el cálculo del equilibrio químico se ha empleado también el método termodinámico desarrollado por Gamson y Elkins (Gamson, 1953) adaptado a las condiciones de la reacción de Claus.

Las reacciones implicadas en el equilibrio son las siguientes:



Donde K_n , corresponde a la constante de equilibrio de la reacción n. Mediante datos bibliográficos se ha calculado el valor de la energía libre en función de la temperatura para cada reacción y a partir de estos valores se ha calculado la variación de las constantes de equilibrio según la fórmula:

$$\ln K = -\Delta G / RT$$

A continuación se exponen las correlaciones, en función de la temperatura, para las constantes de equilibrio de las reacciones implicadas en el equilibrio (Helstrom y cols., 1977 ; Detry y cols., 1967) .

$$K_1 = [\exp(-(11406,8-14,3313.T)/(1,9869.T))]$$

$$K_2 = [\exp((166,379 - 2E-4.T - 101190/T + 72000/T^2 - 7,66.\ln(T)) / R)]$$

$$K_3 = [\exp((56,708 - 6,667E-5.T -28281/T + 24000/T^2 - 2,553.\ln(T))/ R)]$$

$$K_4 = [\exp((55,749 - 6,667E-5.T - 29874/T + 24000/T^2 - 2,553.\ln(T)) / R)]$$

$$K_5 = [\exp((168,388 - 2E -4.T - 100348/T + 72000/T^2 - 7,661.\ln(T)) / R)]$$

$$K_6 = [\exp((12,26 - 1,667E-5.T - 6615/T + 6000/T^2 - 0,6383\ln(T)) / R)]$$

$$K_7 = [\exp((9,53 - 8,333E-6.T - 5947/T + 3000/T^2 - 0,3192\ln(T)) / R)]$$

El equilibrio de la reacción de Claus puede calcularse evaluando las constantes de equilibrio en función de la temperatura, asumiendo además que al trabajar a presiones bajas, máximo 1 kg/cm², las fugacidades pueden asimilarse a las presiones parciales de las especies químicas implicadas y teniendo en cuenta que:

$$p_{N_2} = 3,76.(p_{SO_2} + 1/2p_{H_2O} + p_{O_2}) \quad [5.1]$$

$$p_{H_2S} = 2p_{SO_2} \quad [5.2]$$

$$\text{Presión total} = p_{H_2S} + p_{SO_2} + p_{S_2} + p_{S_3} + p_{S_4} + p_{S_5} + p_{S_6} + p_{S_7} + p_{S_8} + p_{H_2O} + p_{N_2} \quad [5.3]$$

Debido a la estequiometría del sistema los átomos-gramo de azufre son iguales a los átomos-gramo de oxígeno y la presión parcial de oxígeno es cero al haberse consumido estequiométricamente en la combustión. En consecuencia:

$$p_{H_2S} + p_{SO_2} + 2p_{S_2} + 3p_{S_3} + p_{S_4} + 5p_{S_5} + 6p_{S_6} + 7p_{S_7} + 8p_{S_8} = 2p_{SO_2} + p_{H_2O} \quad [5.4]$$

Combinando las ecuaciones anteriores obtenemos:

$$P = 6,76p_{SO_2} + p_{S_2} + p_{S_3} + p_{S_4} + p_{S_5} + p_{S_6} + p_{S_7} + p_{S_8} + 2,88p_{H_2O} \quad [5.5]$$

$$p_{H_2O} = p_{SO_2} + 2p_{S_2} + 3p_{S_3} + 4p_{S_4} + 5p_{S_5} + 6p_{S_6} + 7p_{S_7} + 8p_{S_8} \quad [5.6]$$

Las constantes de equilibrio se relacionan con las presiones parciales de los componentes de la siguiente forma:

$$K_1 = (p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{S}_2}^{1.5}) / (p_{\text{H}_2\text{S}}^2 \cdot p_{\text{SO}_2}) \quad [5.7]$$

$$K_2 = p_{\text{S}_8} / p_{\text{S}_2}^4 \quad [5.8]$$

$$K_3 = p_{\text{S}_3}^2 / p_{\text{S}_2}^3 \quad [5.9]$$

$$K_4 = p_{\text{S}_4} / p_{\text{S}_2}^2 \quad [5.10]$$

$$K_5 = p_{\text{S}_5}^2 / p_{\text{S}_2}^5 \quad [5.11]$$

$$K_6 = p_{\text{S}_8}^{0.75} / p_{\text{S}_6} \quad [5.12]$$

$$K_7 = p_{\text{S}_8}^{0.875} / p_{\text{S}_7} \quad [5.13]$$

sustituyendo la expresión [5.2] en la ecuación [5.7]

$$K_1 = (p_{\text{H}_2\text{O}}^2 / 4 \cdot p_{\text{SO}_2}^3) \cdot p_{\text{S}_2}^{1.5} \Rightarrow K_1 = (A/4) \cdot p_{\text{S}_2}^{1.5};$$

siendo $A = (p_{\text{H}_2\text{O}})^2 / (p_{\text{SO}_2})^3$

Para el cálculo del equilibrio se emplea un método iterativo con el siguiente procedimiento:

- a) Suponer un valor para la relación $A = (p_{\text{H}_2\text{O}})^2 / (p_{\text{SO}_2})^3$, a las condiciones de presión y temperaturas deseadas.
- b) De la ecuación [5.7] se calcula la presión parcial de p_{S_2} .
- c) Con el valor calculado de p_{S_2} se obtienen los valores de p_{S_3} , p_{S_4} , p_{S_5} , p_{S_6} , p_{S_7} , p_{S_8} en las correspondientes ecuaciones de equilibrio
- d) Resolver simultáneamente las ecuaciones [5.5] y [5.6] para obtener las presiones parciales de SO_2 y H_2O .
- e) Calcular de nuevo la relación A con los valores obtenidos en d) hasta que coincidan con los supuestos en el apartado a).

Para la realización de estos cálculos se ha empleado la hoja de cálculo EXCEL® confeccionando un método iterativo simple.

Como resultado del cálculo obtenemos las presiones parciales de cada uno de los componentes así como la conversión de equilibrio que se obtiene según la expresión:

$$\% \text{Conversion} = \frac{(2p_{s_2} + 3p_{s_3} + 4p_{s_4} + 5p_{s_5} + 6p_{s_6} + 7p_{s_7} + 8p_{s_8}) \cdot 100}{(2p_{s_2} + 3p_{s_3} + 4p_{s_4} + 5p_{s_5} + 6p_{s_6} + 7p_{s_7} + 8p_{s_8} + p_{H_2S} + p_{SO_2})} \quad [5.14]$$

En la tabla 5.2 se reflejan los resultados obtenidos a diferentes condiciones de presión y temperatura.

Tabla 5.2
Equilibrio Químico
Método de la constante de equilibrio

| Temp °K | Conversión% | Conversión% |
|---------|--------------------------|------------------------|
| | P=0,5 Kg/cm ² | P=1 Kg/cm ² |
| 400 | 99,43 | 99,50 |
| 500 | 95,56 | 95,41 |
| 600 | 84,32 | 86,12 |
| 700 | 66,63 | 69,63 |
| 800 | 53,99 | 54,73 |
| 900 | 57,11 | 56,51 |
| 1000 | 62,16 | 59,36 |
| 1100 | 66,24 | 63,53 |
| 1200 | 69,48 | 66,91 |

5.2.3 Comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos

Del análisis de los resultados obtenidos podemos deducir que hasta un rango de 700°K (426.8°C), los resultados son prácticamente análogos para ambos métodos, pero a partir de esta temperatura las divergencia en los resultados de la conversión, se amplían hasta diferencias en torno al 10%.

Una posible explicación de estas diferencias podría estar en la diferente fuente de los datos termodinámicos empleada. En el método de la constante de equilibrio se han empleado correlaciones obtenidas a partir de la energía libre de los diferentes compuestos, y en el método de minimización de energía se ha empleado los datos suministrados por B.Meyer (1976).

En cualquier caso en el intervalo de temperaturas de operación de los reactores Claus, ambos métodos pueden aplicarse indistintamente.

Debido a su mayor rapidez de cálculo y facilidad de adaptación, se ha elegido el método de la constante de equilibrio para la aplicación informática. y en la figura 5.3, se muestra las composiciones y curva de equilibrio calculadas por este método.

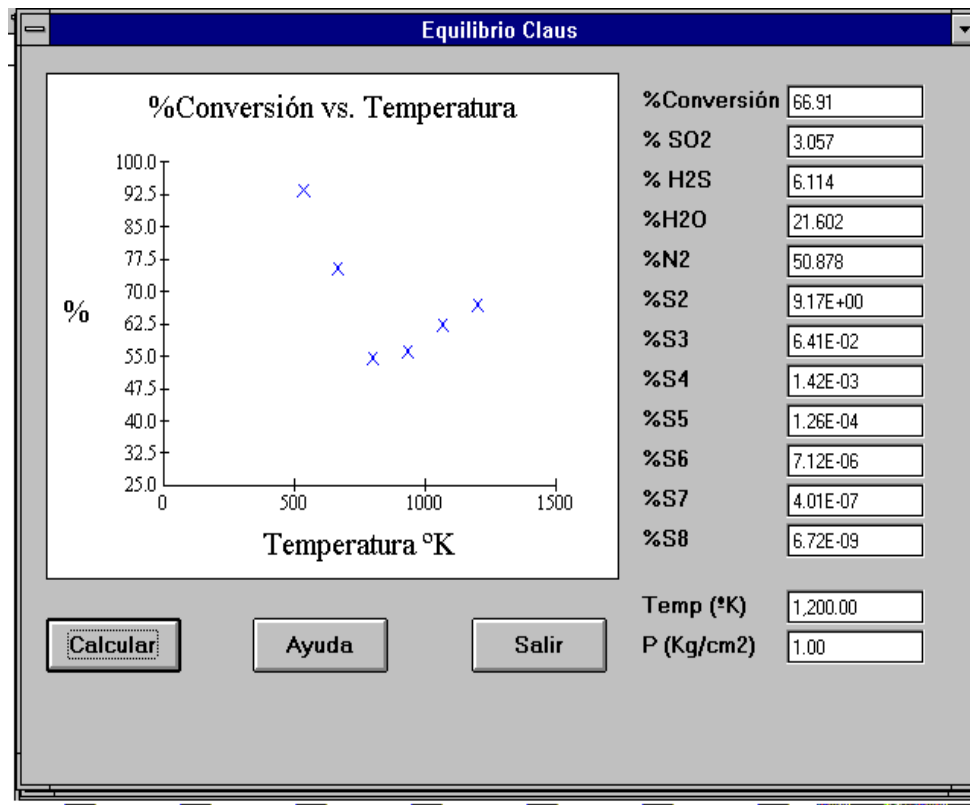


Figura 5.3 Conversión de equilibrio por el método de la constante de equilibrio

5.3 Descripción del modelo

El modelo de simulación que se presenta tiene un carácter secuencial, realizándose en varias etapas consecutivas que coinciden con las etapas que constituyen una unidad Claus, y que son las siguientes:

- Caracterización de la carga
- Horno de reacción
- Primera etapa de condensación

- Primer reactor
- Segunda etapa de condensación
- Segundo reactor
- Tercera etapa de condensación
- Corrección de la conversión por el exceso ó defecto de aire
- Incineración

En la figura 5.1 se ha presentado una de las salida a pantalla de la simulación, representando el esquema de la unidad. A continuación vamos a describir el proceso seguido en cada tipo de las etapas descritas.

5.3.1 Caracterización de la carga

Generalmente la alimentación de la planta de azufre proviene de unidades de absorción de ácido sulfhídrico con soluciones acuosas de diferentes tipos de etanolamina. La carga no suele ser totalmente H_2S ya que debido al proceso de desorción de la etanolamina, estará contaminada con agua y en algunos casos hidrocarburos ligeros. El porcentaje de H_2S en el gas de carga a la planta de azufre se calcula considerando que este gas está saturado en agua a las condiciones de presión y temperatura que introduce el usuario del modelo.

Para este cálculo empleamos la ecuación de presión de vapor del agua, obtenida a partir de "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria" J.M.Pausnit y cols..(1965). La ecuación tiene la siguiente forma:

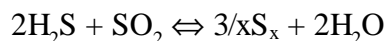
$$\ln p \text{ (atm)} = 70,4346943 - 7362,698.1/T + 0,006952085.T - 9,000.\ln T \quad [5.15]$$

El aire necesario para la combustión del gas ácido también tiene un contenido en agua y para su evaluación se emplea la ecuación de presión de vapor del agua citada. Con lo que se puede calcular la concentración de oxígeno disponible.

Una vez caracterizadas las corrientes iniciales (gas ácido y aire), se puede evaluar la cantidad de aire estequiométrico necesaria para satisfacer la reacción:



Esta ecuación estequiométrica expresa la oxidación de un tercio del H₂S de la alimentación a SO₂ verificada en el horno de reacción. Esta combustión permite tener H₂S y SO₂ en relación 2/1, para que pueda tener lugar la reacción de producción de azufre, según:



la cantidad de oxígeno estequiométrico, vendrá dada por:

$$\text{moles de O}_2 \text{ por cada mol de H}_2\text{S} = 1,5 \text{ mol H}_2\text{S} / 3 \quad [5.16]$$

Conociendo los moles de oxígeno estequiométrico podemos calcular el caudal de aire estequiométrico necesario para verificar la reacción, en función de su contenido en agua. En el Anexo 3 se incluye el listado detallado de la secuencia de cálculo.

5.3.2 Horno de reacción

El horno de reacción es simplemente un quemador seguido de una cámara de combustión a baja presión, recubierta de refractario. Desde el punto de vista del diseño, es un componente importante ya que en ella se produce hasta un 75% del azufre total y además de su correcto funcionamiento depende en gran medida, el rendimiento a obtener en etapas posteriores.

Fisher (1974) ha presentado nomogramas para calcular el % en volumen, de los principales productos de reacción. Los nomogramas eran función del H₂S, CO₂ y CH₄ presentes en el gas ácido de carga, y se asumía una composición de H₂O del 5,6% vol.. Los nomogramas fueron generados a partir de las constantes de equilibrio y de las entalpías de formación de los productos. Aparentemente estos resultados coincidían bien con los resultados experimentales, aunque no se citaban referencias ó comparaciones.

Sames y cols. (1985) encontraron una serie de correlaciones empíricas para las composiciones de CO, H₂, COS, CS₂ y S, presentes en el efluente de un horno de reacción limitado cinéticamente. Las correlaciones estaban basadas en los datos de 300 experimentos realizados en 100 plantas de azufre distintas, incluyendo diferentes cargas, entre el 8 y 98% de H₂S; y diferentes configuraciones desde 14 a 1700 Tm/día de producción de azufre. Del tratamiento de estos datos se podían deducir las siguientes conclusiones:

-En general, no se alcanza el equilibrio químico en los hornos de reacción

-La desviación del equilibrio se acentuaba a medida que decrecía la concentración de H₂S en el gas ácido.

Estos autores no pudieron realizar un modelo cinético del horno de reacción al no tener caracterizadas todas las reacciones posibles y carecer de sus ecuaciones de velocidad y las correlaciones obtenidas por Sames y Paskall (1985) son las siguientes:

-Fracción del carbón en la carga que forma CO

$$R(\text{CO}) = 0,002x_{\text{H}_2\text{S}}^{0.0345} \exp(4.53 \cdot x_{\text{H}_2\text{S}}) \quad [5.17]$$

-Fracción del carbón en la carga que forma COS

$$R(\text{COS}) = 0,01 \tan(100 \cdot x_{\text{H}_2\text{S}}), \text{ para } 0 < x_{\text{H}_2\text{S}} < 0,86 \quad [5.18]$$

$$= 0,143 \cdot x_{\text{H}_2\text{S}}, \quad \text{para } x_{\text{H}_2\text{S}} > 0,86$$

-Fracción de los hidrocarburos en la entrada que forman CS₂

$$R(\text{CS}_2) = 2,6 \cdot x_{\text{H}_2\text{S}}^{0.971} \exp(-0,965 \cdot x_{\text{H}_2\text{S}}) \quad [5.19]$$

-Fracción del H₂S en la alimentación que forma azufre elemental

$$R(\text{S}) = 1,58 \cdot x_{\text{H}_2\text{S}}^{1.099} \exp(-0,73 \cdot x_{\text{H}_2\text{S}}) \quad [5.20]$$

$x_{\text{H}_2\text{S}}$ es la fracción molar de H₂S en la alimentación

Wen y col. (1987), realizaron una simulación del equilibrio, empleando el método de minimización de la energía libre. Sus resultados concordaban con los obtenidos por Fisher (1974) y confirmaban el hecho de que no se alcanzaba el equilibrio en el horno de reacción.

Ante la dificultad de obtener datos experimentales fiables, debido a las altas temperaturas que se alcanzan en la combustión del H₂S, del orden de 1200°C; se ha optado por emplear las correlaciones desarrolladas por Sames y col. (1995); ya que al haberse obtenido para una gran variedad de cargas y tipos

de plantas diferentes nos permite confiar en su validez para las condiciones de este modelo.

El procedimiento seguido en la simulación es un método iterativo que tiene como objeto obtener la conversión predicha por la correlación de Paskall y Sames (1995), y también predecir la temperatura de salida del horno de reacción. El procedimiento tiene los siguientes pasos:

- 1.- Suponer una temperatura de salida para los productos de reacción
- 2.- Calcular el equilibrio a esa temperatura
- 3.- Comparar la conversión obtenida con la conversión predicha en la correlación
- 4.- Si la conversión no coincide aumentar la temperatura de salida y repetir el proceso, hasta que se cumpla esta igualdad.

5.3.3 Etapas de condensación

Los condensadores de azufre son cambiadores de calor en los cuales, se produce la condensación del azufre obtenido en las etapas de reacción anteriores. En estos equipos el parámetro de diseño más importante es la velocidad del gas que transporta el azufre. Los condensadores de azufre operan satisfactoriamente, siempre que el factor ρV^2 , (que define la energía cinética de un fluido) del gas tenga un valor de 600 lb/ft²seg. ó menor; siendo ρ la densidad del gas y V su velocidad lineal (Knight, 1978).

A valores de ρV^2 de 600 lb/ft²seg ó menores el azufre condensa en las paredes de los tubos del condensador. Si los valores son superiores a 600 lb/ft²seg se producen condiciones de supersaturación en la corriente gaseosa y el azufre no condensa, este fenómeno es conocido como niebla de azufre. La formación de nieblas de azufre ocurre cuando el calor es extraído de la corriente gaseosa a una velocidad comparable a la velocidad de transferencia de materia, lo que sitúa la temperatura del gas por debajo del punto de rocío de la mezcla. En estas condiciones, la condensación tiene lugar en el gas en lugar de sobre la superficie de los tubos lo que conduce a la formación de nieblas que ocasiona numerosos problemas operacionales.

En la simulación se estima la cantidad de azufre que no condensa, de la siguiente forma:

- Mediante la expresión de presión de vapor del azufre líquido, basada en las medidas realizadas por West y col. (1929), y correlacionadas según la expresión:

$$\ln(p) = 89,273 - 13,436/T - 8,9643 \cdot \ln(T) \quad [5.21]$$

Se puede conocer la presión de vapor del azufre a diferentes temperaturas.

En la entrada del condensador la fracción molar del azufre se calcula como la relación $x_s = m_s / m_t$; donde, m_s , son los moles de azufre a la entrada y, m_t , los moles totales que entran al condensador.

A la salida del condensador la fracción molar de azufre en el gas puede conocerse, como la relación entre la presión parcial del azufre en el gas y la presión total a la salida del condensador. Dentro de las hipótesis incluidas en el modelo se indicaba que la presión parcial del azufre a la salida de un condensador (p_s), era igual a la presión de vapor del azufre a esa temperatura, de esta manera la relación, $Y'_s = p_s / p$, es la fracción molar de azufre en la fase gas a la salida del condensador.

Realizando un balance de materia en el condensador, podemos evaluar los caudales y composiciones que entran y salen del mismo, así:

$$M = L + V \quad \text{Balance Global}$$

$$M \cdot Y_s = L \cdot x_s + V \cdot Y'_s \quad \text{Balance para el azufre}$$

Teniendo en cuenta que $x_s = 1$, ya que solo es azufre el producto condensado, y que conocemos el caudal total, M y la fracción molar de azufre en la mezcla a la entrada del condensador, Y_s ; podemos evaluar los caudales de líquido y vapor, L y V respectivamente, y por consiguiente conocer el caudal de azufre que condensa y la cantidad de azufre que permanece en el gas.

Este cálculo se realiza para cada una de las etapas de condensación, tomando las temperaturas de salida de los condensadores suministradas por el usuario del modelo y suponiendo que la pérdida de carga del condensador es despreciable.

5.3.4 Etapas catalíticas

La simulación de los reactores catalíticos, se realiza siguiendo el método de la constante de equilibrio, según la secuencia descrita anteriormente. Para cada reactor se toman las condiciones de temperaturas introducidas por el usuario del modelo.

La presión de operación en cada reactor se estima a partir de la presión inicial fijada por el usuario, según la relación :

$$\text{Presión} \propto \text{Caudal}^2$$

Para fijar esta relación de proporcionalidad necesitamos conocer una relación fiable entre caudal y pérdida de carga en una unidad real. Se ha tomado como base para la proporcionalidad la pérdida de carga de diseño de una unidad de recuperación, análoga a la simulada con una capacidad de 15 Tm/día.

Según la bibliografía consultada, en un reactor Claus con el catalizador en buenas condiciones, se consigue las conversiones de equilibrio con facilidad; aun más, sólo son necesarios los primeros veinte centímetros de catalizador para conseguir el equilibrio. A medida que el catalizador envejece y se desactiva podemos situarnos en condiciones en las que el lecho se encuentre limitado cinéticamente.

Una manera de detectar el estado del catalizador en un reactor adiabático, es la evaluación del incremento de temperatura a través del lecho. Para determinar dicho incremento de temperatura se establece el siguiente procedimiento:

- 1.- Suponer una temperatura de salida para el reactor.
- 2.- Calcular la conversión de equilibrio a esta temperatura.
- 3.- Determinar si se cumple el siguiente balance de energía:

$$m_i (H_e^\circ - H_{298}^\circ)_i + (n_i - m_i) \Delta H_{fi}^\circ - Q_p = n_i (H_s^\circ - H_{298}^\circ)_i \quad [5.22]$$

donde, m_i = moles de la especie i antes de la reacción

n_i = moles de la especie i en el equilibrio

H_e° = Entalpía ideal del gas en las condiciones de entrada del reactor

H_s° = Entalpía ideal del gas en las condiciones de salida del reactor

H_{298}° = Entalpía ideal del gas a 298°K

ΔH_{fi}° = Calor de formación de la especie i

Q_p = Pérdidas de calor en el reactor

4.- Si se satisface el balance de energía la temperatura supuesta es la correcta. Si no converge se aumenta la temperatura de salida del reactor y se repite el proceso.

De la comparación entre el incremento de temperatura obtenido teóricamente para un reactor adiabático operando en conversiones de equilibrio y el incremento de temperatura medido en el reactor industrial, podemos determinar el estado del catalizador.

Otro factor fundamental en la modelización de los reactores Claus es la determinación de la temperatura de rocío del azufre. Del análisis de la evolución de la conversión frente a la temperatura, se deduce que el trabajar a temperaturas bajas favorece la conversión, pero la temperatura de operación está limitada por el punto de rocío del azufre ya que la condensación de azufre sobre el catalizador produce la desactivación del mismo, según es ampliamente citado en la bibliografía.

Según los estudios realizados por Shoofs (1985), dependiendo del tamaño de los microporos del catalizador, es necesario mantener un margen de seguridad de entre 5 y 15°C sobre la temperatura de rocío en las condiciones de salida del reactor, para evitar la condensación de azufre sobre el catalizador, como se ha visto en apartados anteriores.

La condensación de azufre en una mezcla gaseosa se produce cuando la presión parcial de azufre en la mezcla se iguala con la presión de vapor del azufre a la misma temperatura. La presión de vapor del azufre en función de la temperatura se puede obtener a partir de la ecuación [5.21] y además, la presión parcial se obtiene como suma de todas las presiones parciales de las formas alotrópicas especificadas en el cálculo de los valores de equilibrio, por tanto, igualando ambas ecuaciones para cada presión total y resolviéndolas en función de la temperatura obtenemos el punto de rocío a la presión especificada. En la tabla 5.3 se indican los valores de la temperatura de rocío a diferentes presiones de operación.

Tabla 5.3
Temperatura de rocío del azufre

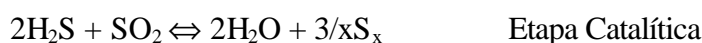
| Presión (kg/cm ²) | Temperatura Rocío (°K) |
|----------------------------------|---------------------------|
| 0,25 | 505,9 |
| 0,50 | 526,5 |
| 0,75 | 540,2 |
| 1,00 | 550,8 |

El modelo calcula la temperatura de rocío a la salida del reactor, empleando el método descrito y con los datos de composición resultantes del cálculo del equilibrio. En los casos en que la diferencia entre la temperatura de rocío y la temperatura de salida del reactor es inferior a 10°C, el modelo envía un mensaje al usuario indicándole que debe subir la temperatura del reactor.

5.3.5 Corrección de la conversión por el exceso ó defecto de aire

La máxima producción de azufre se obtiene cuando el H₂S y el SO₂ están en relación estequiométrica. Clásicamente se ha empleado como índice de medida la llamada "relación de gas de cola", H₂S/SO₂, medida en el gas de cola de la planta.

La máxima conversión tiene lugar cuando la relación de gas de cola es igual a 2 que es la relación estequiométrica. Las reacciones implicadas son:



En la reacción que tiene lugar en el inyector de gas ácido, donde se oxida parcialmente el H₂S, se producen 2/3 moles de SO₂ por mol de O₂. La reacción catalítica consume 2 moles de H₂S por mol de SO₂ reaccionado.

Para determinar la conversión real de la planta en función del exceso de aire, se ha incluido en el modelo el cálculo descrito por H.G Paskall y cols..(1978), según el cual se definen R y S:

$$R = (2\Delta A_{\text{aire}})/(1+\Delta A_{\text{aire}}) \quad [5.23]$$

$$S = (3(R-2))/(3-C_{\text{exc}}(R+1)) \quad [5.24]$$

y se obtiene:

$$\frac{27C_{\text{est}}^{2,375}}{4(1-C_{\text{est}})^3} = \frac{(S+3)^3 C_{\text{exc}}^{2,375}}{(S+2)^2 (1-C_{\text{exc}})^3} \quad [5.25]$$

donde, ΔA_{aire} = Exceso de aire

C_{exc} = Conversión a las condiciones de exceso de aire

C_{est} = Conversión estequiométrica

Sustituyendo el exceso de aire en la ecuación [5.23], la resolución de las ecuaciones [5.24] y [5.25] se hace de manera iterativa, teniendo en cuenta que se conoce la conversión en condiciones estequiométrica.

5.3.6 Incinerador

La corriente de gases de cola de una planta Claus contiene un número de compuestos de azufre que no pueden emitirse directamente a la atmósfera, como se observa en la tabla 5.4 donde se presenta su composición. El método usual de eliminación de estos compuestos es la incineración aunque debido a las bajas concentraciones de los compuestos mencionados, es necesario añadir gas combustible que permita una combustión estable y la temperatura necesaria para la incineración de los compuestos de azufre

Tabla 5.4
Composición del gas de cola

| Compuesto | % Volumen |
|------------------|-----------|
| N ₂ | 20-80 |
| CO ₂ | 20-80 |
| H ₂ O | 10-35 |
| H ₂ S | 0,2-1 |
| SO ₂ | 0,1-0,5 |

| | |
|-----------------|----------|
| S | 0,01-0,1 |
| COS | 0,05-0,5 |
| CS ₂ | 0,05-0,5 |

La descarga de los productos de incineración a alta temperatura mediante una chimenea de altura suficiente es el mecanismo para llevar a cabo la dispersión de los productos incinerados en la atmósfera. Por tanto, podemos decir que el incinerador tiene dos funciones principales: destrucción de los compuestos de azufre mediante incineración y dispersión de los compuestos incinerados en la atmósfera.

5.3.6.1 Modelos de Dispersión

Una vez calculado la composición y el caudal de emisión del incinerador de gas de cola, se ha creído adecuado modelizar la dispersión de esta emisión a fin de estimar los valores de inmisión en las proximidades de una unidad Claus.

En general, el objetivo de un modelo de dispersión de contaminante es calcular la concentración de contaminante $C(x,y,z)$ en un punto determinado (x,y,z) alejado del foco. A medida que el penacho es arrastrado por el viento, el aire ambiente se mezcla con él y se va diluyendo a medida que avanza, figura 5.4. Este proceso se llama difusión turbulenta ó dispersión. En el borde del penacho la concentración de contaminante suele considerarse cero, mientras en el centro la concentración es máxima.

El modelo que se presenta es el de Finch y col. (1990) ampliado con los datos de coeficientes de dispersión del SCREEN 3 de la EPA, está basado en la observación experimental que nos indica, que la difusión en flujo turbulento lleva a perfiles que son razonablemente descritos por una distribución Gaussiana ó normal y se basa en las siguientes hipótesis:

- Los perfiles de concentración en el penacho son gaussianos en las direcciones x e y.
- La dirección y velocidad del viento es constante, $u(m/s)$
- La emisión de contaminante es constante, $Q(kg/s)$
- La dispersión en el eje x es despreciable comparada con el transporte de contaminante por el viento.
- El contaminante es un aerosol estable que no reacciona químicamente ni se deposita.

La ecuación mediante la cual se calcula la concentración de contaminante en unas coordenadas (x,y,z) es la siguiente:

$$C(x,y,z)=\{Q/2\pi\sigma_y\sigma_z\}\{\exp(-0.5(y/\sigma_y)^2)\}\{\exp(-0.5((z-H\sigma_z)^2)+\exp(-0.5((z+H\sigma_z)^2)\}[5.26]$$

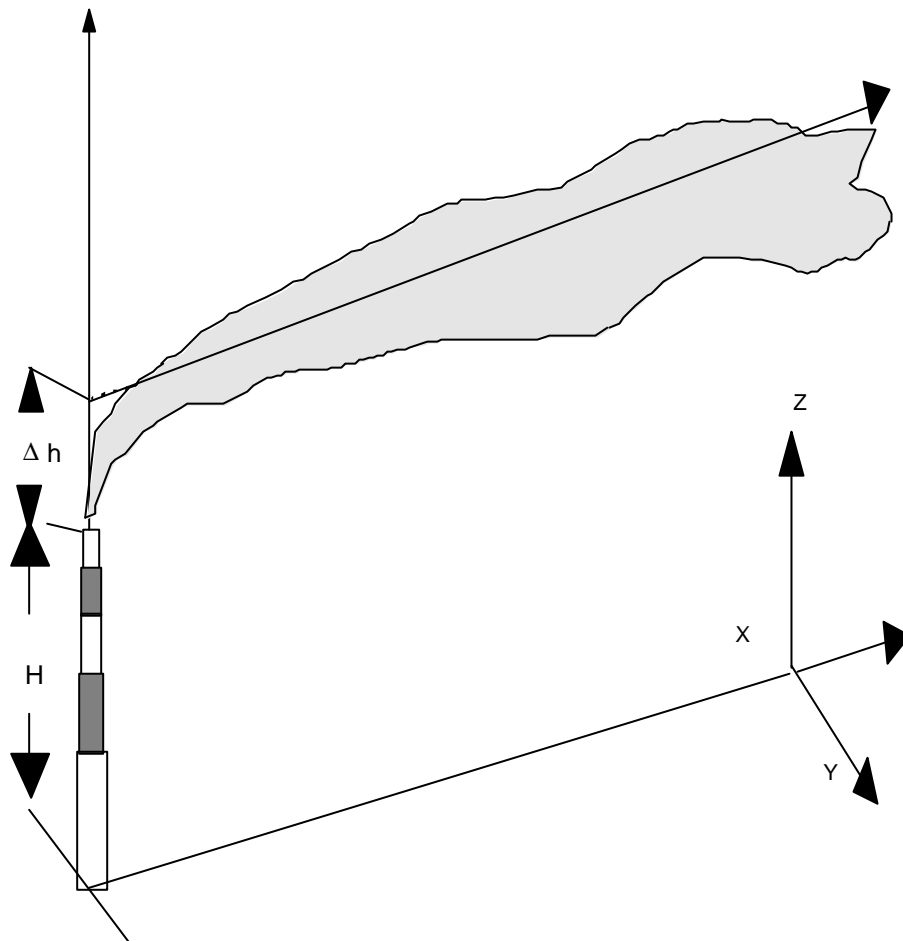


Figura 5.4 Dispersión de contaminante a partir de un foco.

donde,

Q = Caudal de emisión Kg/s

$\sigma_x \sigma_y$ = coeficientes de dispersión

(x,y,z) = coordenadas respecto al foco emisor, m

H = Altura efectiva del foco

Los valores de la desviación estándar que aparecen en la ecuación de la concentración [5.26], están basados en datos experimentales obtenidos con gases trazadores. Los datos de coeficientes de dispersión más empleados son los coeficientes de Pasquill-Gifford que están basados en las medidas realizadas por la Atomic Energy Commission de los EEUU, durante el año 1950 en zonas rurales del estado de Nebraska. Otro conjunto de datos ampliamente empleado son los obtenidos por McElroy-Pooler, o coeficientes urbanos de Briggs que están basados en datos tomados en los años sesenta en la zona urbana de S.Louis (EEUU).

Las desviaciones estándar dependen de la distancia al foco, del tipo de terreno y de la estabilidad atmosférica. Esta última se refiere a la tendencia de mezcla vertical en la atmósfera por las corrientes de convección natural. El espectro de estabilidad atmosférica ha sido dividido en seis clases, caracterizadas de la letra A a la F, desde la más inestable (fuerte mezcla) a la más estable (poca mezcla) En el Anexo 2 se muestran las ecuaciones empleadas en la confección del programa informático y que ajustan los valores de σ_y y σ_z .

Otro dato necesario para poder emplear la ecuación de concentración [5.26] es el valor de la altura del penacho, lo que requiere el cálculo de la elevación del penacho sobre la chimenea. El método de cálculo empleado es el de Briggs el cual calcula la altura del penacho como una función de la distancia mientras el penacho está ascendiendo, y también calcula su altura final, Δh_f . A continuación se describe el método brevemente para condiciones estables e inestables.

a) Condiciones inestables o neutras, clases de la A a la D.

1.- Calcular el módulo :

$$G=(g/4)V_s D_s^2((T_s - T)/ T) \quad [5.27]$$

donde:

g = aceleración de la gravedad, m/s^2

D_s = Diámetro de la chimenea, m

V_s = Velocidad del gas en la chimenea, m/s

T_s = Temperatura de la chimenea , °K

T = Temperatura ambiente, °K

2.- Calcular la distancia del foco a la que el penacho alcanza su máxima altura.

$$x_f = 49G^{5/8} \quad \text{para } G < 55 \quad [5.28]$$

$$x_f = 119G^{5/8} \quad \text{para } G \geq 55 \quad [5.29]$$

3.- A continuación se calcula la altura del penacho

$$\Delta h = 1,6G^{1/3} x^{2/3} / u \quad \text{para } x < x_f \quad [5.30]$$

$$\Delta h = \Delta h_f = 1,6G^{1/3} x_f^{2/3} / u \quad \text{para } x \geq x_f \quad [5.31]$$

donde u es la velocidad media del viento en m/s y Δh está en metros.

b) Condiciones estables, E y F

1.- Calcular G según la ecuación [5.27]

2.- Calcular el parámetro s del modelo, como:

$$s = 0,02 g/T \quad \text{para clase de estabilidad E} \quad [5.32]$$

$$s = 0,035 g/T \quad \text{para clase de estabilidad F} \quad [5.33]$$

3.- Calcular $x_f = 3,14 u/s^{1/2}$

4.- Para $x < x_f$

$$\Delta h = 1,6G^{1/3} x^{2/3} / u \quad [5.34]$$

5.- Para obtener la elevación final del penacho:

$$\Delta h_{f_1} = 2,4G^{1/3} / u_s \quad [5.35]$$

$$\Delta h_{f_2} = 5G^{1/4} / s^{3/8} \quad [5.36]$$

Elegir Δh_f como el más pequeño de los valores anteriores. La figura 5.5 muestra los resultados del modelo de dispersión que aparecen en pantalla cuando se ejecuta en la aplicación.

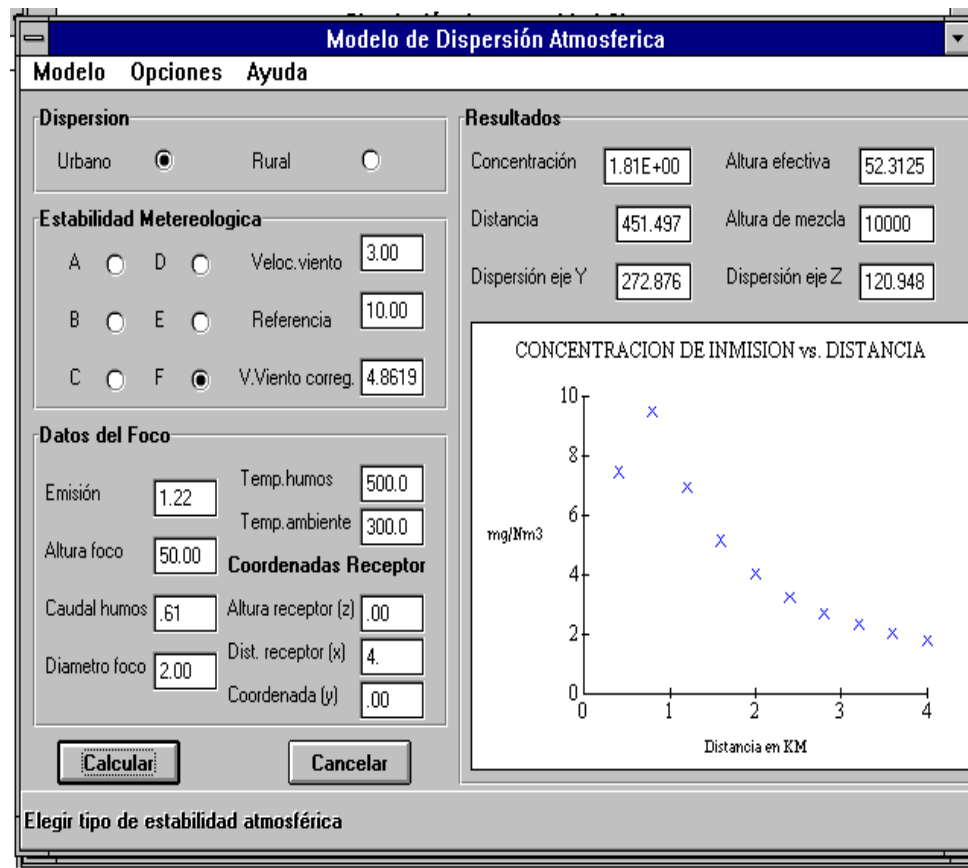


Figura 5.5 Resultado del modelo de dispersión

5.4 Influencia de las variables de entrada al modelo de simulación.

La concepción del modelo expuesto se basa en asumir condiciones de estado estacionario. Aunque este supuesto es el método clásico de aproximación en simulación de unidades industriales, se ha analizado el efecto que tienen las variaciones en los datos de entrada al modelo sobre los cálculos de conversión y para ello se ha empleado un modelo estadístico que pasamos a describir.

Los modelos estadísticos son un método de simulación que permite incrementar el volumen de información frente a un modelo determinista. Según Schmeiser (1990) la mayor parte de estos modelos se adaptan al siguiente esquema:

- 1) Obtener observaciones básicas de una fuente de números aleatorios
- 2) Transformar las observaciones básicas en entradas al modelo, según las especificaciones del mismo
- 3) Transformar las entradas a través del modelo en salidas
- 4) Calcular estadísticas a partir de las salidas, para estimar las medidas de comportamiento.

Dado el número de incertidumbres que afectan al funcionamiento de la planta como son:

- La relación Aire/Gas Ácido
- La incertidumbre en los datos termodinámicos de cálculo
- La incertidumbre en los valores reales de los parámetros de operación

Se ha creído conveniente, emplear un modelo estadístico que permita definir cuales son los parámetros que afectan en mayor medida al funcionamiento de la planta. El esquema anterior se ha aplicado a la simulación de la planta Claus, según:

- 1) Se han generado números aleatorios empleando el generador asociado al programa EXCEL®

2) Se han elegido como variables de entrada del modelo a analizar:

- Caudal de gas ácido
- Caudal de aire
- Temperatura de reactores
- Presión en el horno de reacción

La elección se ha basado en el hecho de ser éstas las de mayor influencia sobre el rendimiento tal como se recoge en la tabla 5.5.

Tabla 5.5
Influencia de la fluctuación de variables sobre el rendimiento

| Variable | % Variación introducida | % Variación Rendimiento |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| Aire/Gas Ácido | 1 | 1 |
| Temp. 1ºReactor | 1 | 0,5 |
| Temp 2ºReactor | 1 | 0,3 |
| Temp. Aire | 1 | 0,5 |
| Temp.Gas Ácido | 1 | 0,7 |

Las variables elegidas se han supuesto sujetas a una distribución normal, donde la probabilidad de cada valor del intervalo se ajusta a una distribución gaussiana ó normal de parametros, X (media), y σ (desviación típica). El valor de la variable en este caso es :

$$\text{Variable} = X + Z \cdot \sigma$$

donde Z es:

$$Z = [\text{NumAleat}^{0,135} - (1 - \text{NumAleat})^{0,135}] / 0,1975 \quad [5.37]$$

que proporciona la función inversa de una distribución normal.

Las variables así generadas son suministradas al modelo un número determinado de veces y los resultados obtenidos son sometidos a tratamiento estadístico. Para determinar el número de simulaciones necesaria para que los resultados sean fiables se ha procedido a realizar un número de ellas cada vez mayor, hasta no observar variaciones en la media de los resultados del rendimiento de la planta y que la simulación ocupe un tiempo de ordenador

aceptable. Se ha definido un tamaño de cien repeticiones como más adecuado según se desprende de la tabla 5.6.

Tabla 5.6
Efecto del número de repeticiones sobre el valor medio de conversión

| Nº repeticiones | Media (%) | Tiempo (seg) |
|-----------------|-----------|--------------|
| 10 | 94,86 | 90 |
| 50 | 94,95 | 450 |
| 100 | 95,00 | 900 |
| 150 | 94,97 | 1350 |

Como comprobación se ha elegido un caso base, con la relación de aire ya optimizada y con los datos de entrada de la tabla 5.7, con una desviación del 1% (Taggart, 1981) que son las usuales en instalaciones industriales. Para la constante de equilibrio se ha elegido un valor proveniente de los datos termodinámicos disponibles.

Tabla 5.7
Condiciones de reacción con desviación de 1% y relación de aire estequiométrica

| Parámetro | Media | Desviación | Unidad |
|------------------|---------|------------|--------------------|
| Gas Ácido | 927,13 | 9,27 | Nm ³ /h |
| Aire | 2157,43 | 21,57 | Nm ³ /h |
| Presión Aire | 0,32 | - | Kg/cm ² |
| Temp 1º Reactor | 238,00 | 2,38 | °C |
| Temp 2º Reactor | 204,00 | 2,04 | °C |
| Temp Gas Ácido | 40,00 | 0,40 | °C |
| Temp. Aire | 20,00 | 0,20 | °C |
| Presión Inyector | 0,30 | - | Kg/cm ² |

Siguiendo el método citado anteriormente se han realizado simulaciones variando los parámetros elegidos con distribución normal y uniforme. El número de repeticiones ha sido de cien. Cuando se considera distribución normal los datos obtenidos son los que se presentan en la tabla 5.8

Tabla 5.8
Resultados de la simulación para relación de aire estequiométrica

| Estadístico | Variación 1% |
|---------------------------|--------------|
| Media | 95,00 |
| Error Típico | 0,0196 |
| Mediana | 95,03 |
| Desviación Estándar | 0,1968 |
| Varianza de la muestra | 0,0387 |
| Curtosis | 0,4021 |
| Coefficiente de asimetría | -0,6921 |
| Rango | 1,0243 |
| Mínimo | 94,34 |
| Máximo | 95,36 |
| Suma | 9500,40 |
| Nivel confianza (95%) | 0,03905 |

En ella se puede apreciar que, aún partiendo de un caso óptimo podemos tener variaciones en el valor del rendimiento de hasta un 0.5%. El resultado se presenta en la figura 5.6, donde se recoge la variación de la conversión con el exceso o defecto de aire para cada simulación.

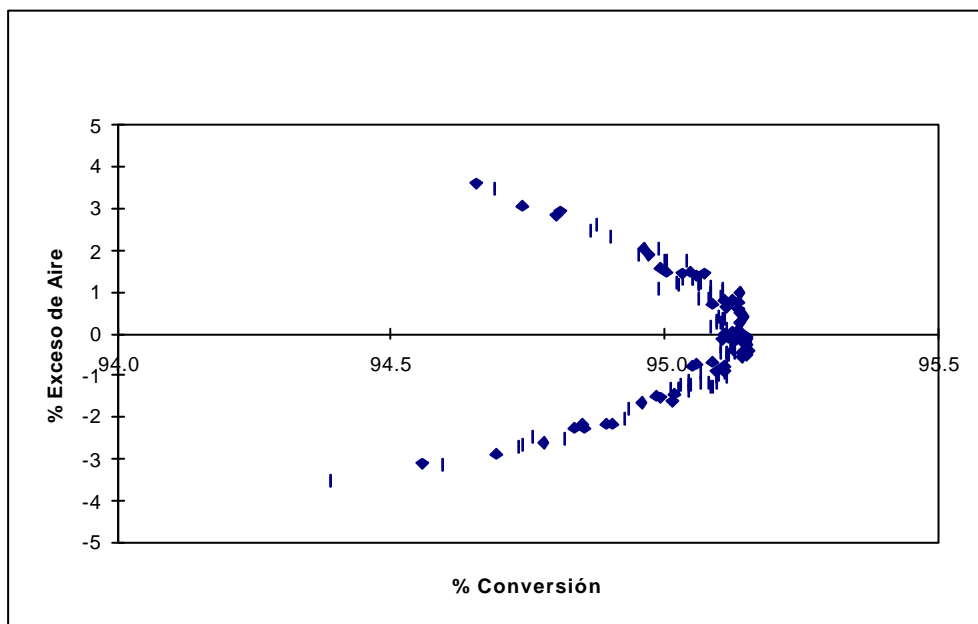


Figura 5.6 Variación de la conversión con el exceso o defecto de aire

Se ha repetido el proceso para el mismo caso base pero con defecto de aire y los datos de partida que se exponen en la tabla 5.9.

Tabla 5.9
Condiciones de reacción con desviación de 1% y relación de aire no estequiométrica

| Parámetro | Media | Desviación | Unidad |
|------------------|---------|------------|--------------------|
| Gas Ácido | 927,13 | 9,27 | Nm ³ /h |
| Aire | 2000,00 | 20,00 | Nm ³ /h |
| Presión Aire | 0,32 | - | Kg/cm ² |
| Temp 1ºReactor | 238,00 | 2,38 | °C |
| Temp 2º Reactor | 204,00 | 2,04 | °C |
| Temp Gas Ácido | 40,00 | 0,40 | °C |
| Temp. Aire | 20,00 | 0,20 | °C |
| Presión Inyector | 0,30 | - | Kg/cm ² |

Los resultados obtenidos se exponen en la tabla 5.10:

Tabla 5.10
Resultados de la simulación para relación de aire no estequiométrica

| Estadístico | Variación 1% |
|-------------------------|--------------|
| Media | 92,73 |
| Error Típico | 0,0817 |
| Mediana | 92,72 |
| Desviación Estándar | 0,8179 |
| Varianza de la muestra | 0,6691 |
| Curtosis | -0,114 |
| Coficiente de asimetría | -0,1065 |
| Rango | 4,1264 |
| Mínimo | 90,60 |
| Máximo | 94,73 |
| Suma | 9273,57 |
| Nivel confianza (95%) | 0,1623 |

En la tabla se observa una mayor fluctuación de los valores de rendimiento, desde 90,6 a 94,7, por lo que al trabajar con plantas no optimizadas

podemos obtener valores de conversión muy inferiores al calculado teóricamente, lo que muestra la importancia de disponer de una herramienta , en este caso un modelo, para corregir de forma inmediata el alejamiento de las condiciones óptimas.

5.5 Simulación de una unidad industrial

A fin de comprobar la viabilidad del modelo de simulación, en una instalación industrial de recuperación de azufre, se ha desarrollado un sistema de control, basado en el modelo descrito, a fin de mejorar la operación de una unidad real.

5.5.1 Descripción de la unidad industrial

La unidad de recuperación Claus, en la que se ha aplicado el sistema responde a las siguientes características.

1.-Sistema de recuperación de gas ácido

La unidad de proceso, consiste en un unidad de lavado de gases, con una solución acuosa de dietanolamina (DEA) al 25%. El sistema consta de una torre absorbidora donde se absorbe en contracorriente el H₂S de los gases de proceso sobre una solución acuosa de dietanolamina, las condiciones de proceso son:

Temperatura de absorción . 40°C
Presión : 15 Kg/cm²
Caudal de gas : 7000 Nm³/h
Caudal de DEA : 25 m³/h
Concentración de H₂S: 20-25 % vol.

El H₂S absorbido es enviado a una torre de regeneración, donde se produce la desabsorción del gas ácido y la solución de amina. Una vez producida la regeneración de la DEA, es enviada de nuevo a la torre absorbidora. Las condiciones de regeneración son las siguientes:

Temperatura de desorción : 124°C
Presión : 0,9 Kg/cm²

Caudal de gas ácido : 300 a 900 Nm³/h
Concentración de H₂S en el gas ácido: 96-97 % vol

Debido a la ausencia de CO₂ y NH₃ en los gases tratados, el gas ácido obtenido tiene un alto contenido en H₂S, los restantes componentes del gas ácido son agua e hidrocarburos ligeros que, dependiendo de las condiciones de operación, pueden condensar en el absorbedor de amina.

2.-Unidad Claus

Es una unidad con diseño "Straight Through", compuesta por un horno de reacción, dos etapas catalíticas, tres condensadores y precalentadores indirectos. El catalizador cargado es alúmina activada de 4-6 mm. El gas de cola es enviado a un incinerador térmico para su oxidación a SO₂. Otras características de proceso son:

Capacidad máxima: 15 Tm/día
Presión en el horno de reacción: 0,3 Kg/cm²

El sistema de control de la relación H₂S/SO₂, existente en la planta, es un PID-Ratio entre los medidores de caudal de gas ácido de carga y de aire de proceso, manteniendo una relación aire/gas ácido = 2,43, correspondiente al ajuste de relación efectuado durante la puesta en marcha de la unidad y que, desde entonces, ha permanecido constante. En la figura 5.7, se muestra una descripción del sistema.

1/10/96

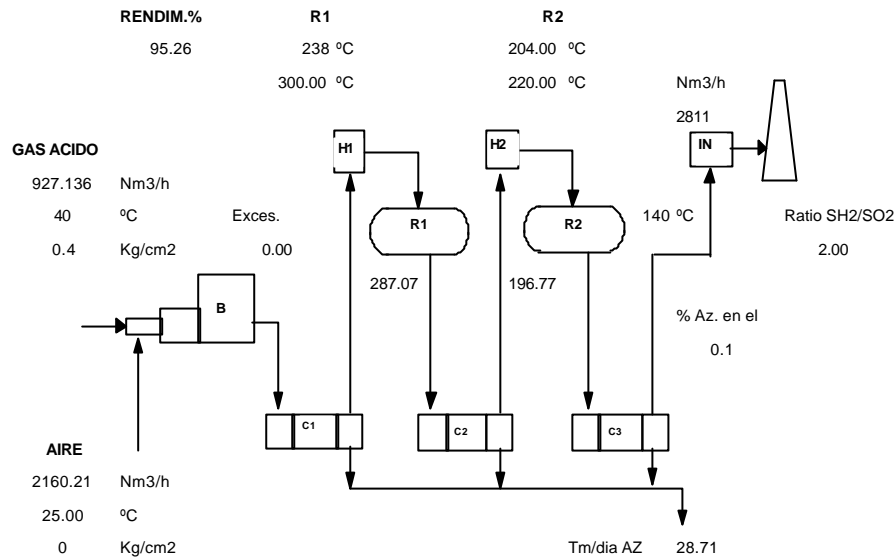


Figura 5.7 Diagrama de flujo de la unidad industrial

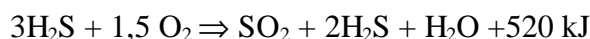
5.5.2 Descripción de la aplicación

La aplicación se ha desarrollado sobre un sistema de control distribuido existente en la instalación industrial, este sistema permite efectuar control directo sobre el sistema de control convencional (salida a válvula) y también realizar labores de monitorización y archivo de datos.

La aplicación planteada, se basa principalmente en los siguientes puntos:

-Control de la relación H_2S/O_2 en el horno de reacción.

Según se ha mencionado anteriormente, debido a las características de los gases de proceso, el gas ácido a tratar está compuesto por H_2S y agua, pudiéndose encontrar pequeñas concentraciones de hidrocarburos ligeros; para el cálculo se ha despreciado la presencia de hidrocarburos, considerándose sólo agua y H_2S como componentes de la alimentación. La aplicación realiza un cálculo, análogo al descrito en la descripción del modelo, en el que en función de las condiciones de presión y temperatura del regenerador de amina se determina la concentración de H_2S del gas ácido; a continuación determina los moles de oxígeno necesarios para la oxidación parcial del H_2S en función de la reacción:



A partir de esta ecuación se determina el caudal de aire necesario en condiciones normales. El volumen requerido de aire es introducido por la aplicación, cada 30 segundos, en el sistema de control convencional ajustando la relación Aire/gas ácido a las condiciones de operación.

En la pantalla del operador los datos que se muestran son:

% H_2S calculado
 % H_2O calculado
 Relación Aire/gas ácido actual
 Relación Aire/gas ácido recomendado
 % Exceso de aire calculado

-Cálculo de la conversión en las etapas térmica y catalíticas.

Estos cálculos se realizan de manera análoga a lo descrito en el modelo, el sistema toma los datos de operación necesarios cada 2 minutos. Este apartado no tiene misión de control, solamente proporciona una información del funcionamiento de la planta. Los datos referentes a este apartado que aparecen en la pantalla del operador son:

Rendimiento máximo de la planta en % (si el % exceso de aire fuera cero)
 Rendimiento actual de la planta en % (tomando el % exceso de aire real)

-Cálculo del punto de rocío en la salida de los reactores.

En función de las conversiones obtenidas en cada reactor, y siguiendo el procedimiento descrito en la descripción del modelo, se calcula el punto de rocío a la salida de los reactores. Permitiendo al operador optimizar la temperatura de entrada de los reactores, a fin de maximizar la conversión, sin tener peligro de desactivación del catalizador por condensaciones de azufre sobre el mismo. En la pantalla del operador aparece la temperatura de salida del reactor y la temperatura de rocío calculada.

Otros datos que se suministran son los caudales de aire y gas ácido, temperaturas de los reactores y condensadores, etc; todos ellos tomados de los datos actuales de operación. En la figura 5.8 se muestra la pantalla de la aplicación.

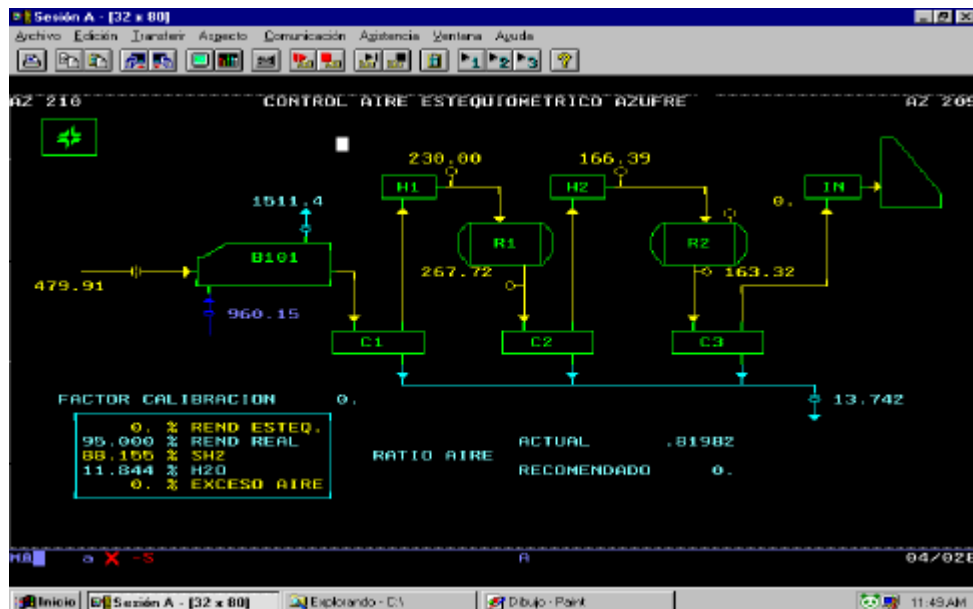


Figura 5.8 Pantalla de la aplicación de control de aire estequiométrico.

5.5.3 Comprobación de la aplicación

Dado que el fundamento del modelo descrito y por lo tanto de la aplicación se basan íntegramente en supuestos teóricos, aunque basados en experiencia práctica; se ha creído conveniente efectuar una comprobación de la

validez de los planteamientos expuestos. Para ello se ha desarrollado el siguiente esquema.

- a) Toma de datos de la unidad Claus.
- b) Actuación de la aplicación.
- c) Discusión de resultados.

La comprobación tuvo lugar en la planta indicada entre Septiembre y Octubre de 1996. Los medidores de caudal existentes en la planta son bridas de orificio, los caudales fueron corregidos por presión y temperatura de acuerdo a las hojas de diseño del proyecto original de la planta.

Dado que la actuación de la aplicación podía introducir alteraciones en la eliminación de compuestos de azufre en la unidad analizada, durante las comprobaciones efectuadas se mantuvo la segunda planta Claus de que dispone la refinería a máxima capacidad, a fin de no incumplir en ningún momento el límite máximo de emisión.

-Procedimiento de toma de muestra

La toma de muestra en unidades Claus requiere precauciones especiales para asegurar la representatividad de la muestra. El método de análisis ha sido los tubos detectores Dräger, al considerarse rápido y fiable, además de ampliamente empleado en la determinación de la relación de gas de cola en unidades de proceso. Debido a la baja presión existente en el punto de muestra, se ha empleado un sistema como el descrito en la figura 5.9 para la toma de muestra. El sistema consiste en inyectar vapor a 12 Kg/cm² de presión a través del punto A, provocando un efecto Venturi que desplaza el gas de la línea de proceso hasta el recipiente de muestreo, una vez garantizado que la muestra es representativa, se efectúa el análisis del gas contenido en el recipiente de muestreo. Los tubos detectores Dräger son análogos a los descritos en el procedimiento experimental del presente trabajo, determinándose las concentraciones de H₂S y SO₂ por diferencia entre los valores medidos de H₂S + SO₂ y H₂S.

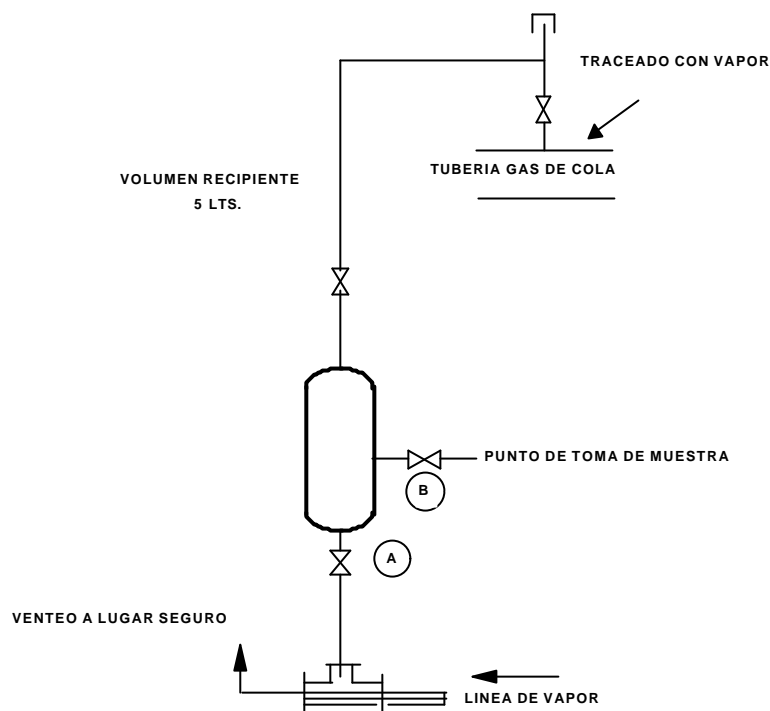


Figura 5.9 Tomamuestras

5.5.3.1 Datos de la unidad Claus y actuación de la aplicación

En la tabla 5.11 se muestran algunos de los datos obtenidos aunque por razones de confidencialidad no se indican todos los parámetros operacionales de la planta analizada. Se indica no obstante los valores de rendimiento expresado como la diferencia relativa en %, entre el azufre en la alimentación y en el gas de cola (Babío, 1996).

La aplicación ira variando el caudal de aire en función de la relación H_2S/SO_2 del gas de cola, para acercar esta relación a la estequiométrica. El unico dato medido experimentalmente ha sido la relación H_2S/SO_2 en el gas de cola, lo que va a permitir calcular valores de rendimiento de la planta introduciendo en el

modelo todos los datos operacionales y variando el exceso de aire a la planta hasta hacer coincidir la relación H_2S/SO_2 calculada con la experimental.

Tabla 5.11
Datos de operación de la planta industrial

| Unidad | Día | Hora | H_2S/SO_2 | P kg/cm ² | Aire Nm ³ /h | Aire/G. Ácido | % H ₂ S Carga | Rend % |
|--------|---------|-------|-------------|-------------------------|----------------------------|------------------|-----------------------------|-----------|
| 1 | 19/9/96 | 8:15 | 0,29 | 0,088 | 555 | 1,93 | 96,4 | 93,10 |
| 1 | 19/9/96 | 9:05 | 0,57 | | 492 | 1,96 | | 94,46 |
| 1 | 19/9/96 | 9:45 | 1 | | 557 | 1,92 | | 94,94 |
| 1 | 19/9/96 | 10:30 | 1 | | 530 | 1,87 | | 94,94 |
| 1 | 26/9/96 | 8:35 | 0,47 | 0,287 | 936 | 2,04 | | 94,46 |
| 1 | 1/10/96 | 8:35 | 2 | | 635 | 1,90 | | 95,17 |
| 1 | 2/10/96 | 8:10 | 1 | | 488 | 1,94 | 97,14 | 94,94 |
| 1 | 9/10/96 | 8:30 | 1 | 0,071 | 474 | 1,90 | 96,96 | 94,94 |

5.5.3.2 Discusión de los resultados.

De los resultados anteriores se desprende que con la aplicación en servicio la conversión obtenida se aproxima al máximo posible para una unidad de este tipo 95.5%. Así el día 19/9/96 en el intervalo de las 8:15 a las 10:00 horas, la aplicación fue introduciendo variaciones en el caudal de aire que llevaron a un aumento del rendimiento del 93,10% al 94,94% próximo al máximo de 95,5%.

No obstante, incluso con la aplicación en servicio, se han registrado valores de rendimiento inferiores al 92%, que fueron corregidos rápidamente, y que se relacionan en la tabla 5.12:

Tabla 5.12
Datos de operación de la planta industrial

| Unidad | Día | Hora | H_2S/SO_2 | P kg/cm ² | Aire Nm ³ /h | Aire/G. Ácido | % H ₂ S Carga | Rend % |
|--------|---------|-------|-------------|-------------------------|----------------------------|------------------|-----------------------------|-----------|
| 1 | 18/9/96 | 10:45 | 0,04 | - | 656 | 2,33 | | <92 |
| 1 | 18/9/96 | 11 | 0,04 | - | 573 | 2,02 | | <92 |

Dado que los análisis del gas de cola fueron comprobados garantizando su exactitud, dentro de la incertidumbre del método, será necesario encontrar la razón que justifica el desvío de la aplicación. Los siguientes factores pueden considerarse como posibles causantes de la desviación.

-Exactitud de la media de caudales

Anteriormente hemos efectuado simulaciones del modelo variando aleatoriamente los parámetros de entrada, siguiendo una distribución normal; como resultado de este análisis veíamos que en caso de unidades con la relación estequiométrica optimizada, la variación podía ser del 1% debido a errores de instrumentos o de los datos termodinámicos y en el caso que la relación aire/gas ácido no estuviese optimizada estos errores podían ser de hasta el 4%.

Según Taggart (1980), de un sistema como el instalado compuesto de: placa de orificio, transmisor de flujo y válvula automática; se puede esperar una exactitud de $\pm 0,75\%$ del valor real. En cualquier caso esta discrepancia no explicaría la diferencia entre las relaciones calculada y real del gas de cola. Según se ha consultado en la bibliografía es un buen resultado mantener el exceso de aire en torno al $\pm 1\%$, por lo que el valor obtenido es satisfactorio. Para controles mejores sería necesario instalar una nueva válvula automática de aire que amortigüe el funcionamiento de la principal y ajuste el caudal de aire al solicitado por la aplicación.

-Contaminantes en la carga

Tal como se ha indicado en la introducción, el gas ácido de carga a una unidad Claus puede contener impurezas como hidrocarburos ligeros, dióxido de carbono ó amoniaco. Dada la estructura de la planta industrial que se ha estudiado, el amoniaco y el dióxido de carbono pueden descartarse.

Los hidrocarburos, que pudieran encontrarse en la alimentación, provienen del gas tratado en la etapa de absorción con amina al condensarse en la misma, a determinadas condiciones de presión y temperatura. Aunque operacionalmente se procura evitar su presencia, no es imposible que formen parte del gas ácido aunque en pequeña proporción.

El comportamiento de los hidrocarburos ligeros en una unidad Claus se caracteriza por un alto consumo de oxígeno en la etapa de combustión, produciéndose COS y CS₂ que posteriormente se hidrolizan en las etapas catalíticas a CO₂ y H₂S. En la tabla 5.13 se comparan las demandas de oxígeno de alguno de estos compuestos:

Tabla 5.13
Demanda de oxígeno para la reacción Claus de varios compuestos

| Compuesto | Demanda de oxígeno (mol O ₂ /mol) |
|-------------------------------|---|
| H ₂ S | 0,5 |
| CH ₄ | 1,5 |
| C ₂ H ₈ | 3,5 |
| NH ₃ | 0,75 |

Por tanto la presencia de pequeñas cantidades de hidrocarburo ligeros, incluso inferiores al 0,2% pueden alterar en gran manera el rendimiento de de la planta.

-Azufre en el gas de cola

La temperatura del gas de cola no ha podido ser medida, debido a que la planta carece de indicador de temperatura en este punto. Se ha tomado el valor de 140°C como un valor adecuado al diseño de la planta y a lo citado por la bibliografía. El modelo permite calcular el % de azufre que al no condensar en la tercera etapa de condensación, se envía al incinerador y el valor obtenido en el caso estudiado fue de 0,11% en volumen respecto al caudal de gas de cola. La influencia de la temperatura en la composición en azufre del gas de cola se ha observado variando ésta en el condensador en $\pm 5^\circ\text{C}$. Los resultados se presentan en la tabla 5.14:

Tabla 5.14
Influencia de la temperatura sobre el % azufre en el gas de cola

| Temperatura °C | %Azufre en gas de cola |
|-------------------|---------------------------|
| 135 | 0,05 |

| | |
|-----|------|
| 140 | 0,11 |
| 145 | 0,19 |

En la tabla 5.14 se muestra que un aumento de 10°C hace que el % de azufre en el gas de cola se incremente aproximadamente cuatro veces.

5.5.4 Oportunidades de mejora

Tal como se recoge en la bibliografía, la reacción de Claus se ve favorecida a bajas temperaturas, por lo tanto se ha simulado la planta, para el caso del día 1/10/96, disminuyendo la temperatura de entrada de los reactores hasta 230°C y 210°C respectivamente y manteniendo los demás parámetros constantes. Los resultados de la simulación indican un aumento del rendimiento hasta el 96,17% siendo las temperaturas de salida de los reactores de 265°C y 215°C. Una nueva simulación disminuyendo la temperatura de entrada del primer reactor hasta 200°C aumentó el rendimiento de la unidad hasta el 96,37%, siendo la temperatura de salida del reactor de 204,5°C ocho grados por encima del punto rocío del sistema; pero hay que tener en cuenta que las disminuciones de la temperatura pueden llevar a condensaciones de azufre sobre el catalizador y su consiguiente desactivación. Por tanto, reduciendo la temperatura de entrada a los reactores puede aumentar el rendimiento aproximadamente un 1%.

Ademas, en la composición del gas de cola se encuentra un 0,11% correspondiente a azufre que debido a la temperatura del tercer condensador no ha condensado y se envía al incinerador si se disminuye la temperatura del condensador de 140°C a 135°C, se puede obtener una mejora de 0,2 % en el rendimiento de la unidad, debido a una mayor condensación de azufre.

De todo lo indicado se pueden extraer las siguientes conclusiones sobre la aplicación:

-En condiciones optimas la planta puede obtener rendimientos en torno al 96,5%

-La aplicación solo es válida en ausencia de hidrocarburos en la alimentación, en caso contrario este sistema de control no es fiable (Babío, 1996). Para conseguir bajas concentraciones de hidrocarburos en la alimentación, se deben vigilar especialmente los parámetros de operación de la planta de absorción con amina.

-La disminución de temperaturas en los reactores y condensadores puede llevar a incrementos en la conversión del 2%.

5.5.5 Simulación de la pumita como catalizador industrial

Disponiendo de un modelo de simulación de una unidad de recuperación de azufre mediante el proceso Claus y habiendo realizado un trabajo experimental para analizar la actividad de la pumita volcánica de Tenerife hacia la mencionada reacción de Claus, hemos creído de interés simular el comportamiento de la pumita en una unidad industrial, ya que una experiencia real de este tipo es, en la actual situación, imposible.

Para comparar la actividad de ambos catalizadores hemos planteado el siguiente esquema.

1.- Al modelo de simulación se le ha añadido, en el cálculo de la conversión en los reactores catalíticos, un factor de ajuste para representar la menor actividad de la pumita. Se da un valor de 100 al catalizador industrial (alúmina activada) y este factor va disminuyendo cuánto menos activo sea el material propuesto.

2.- Para obtener el factor definido anteriormente, planteamos una relación como la siguiente:

$$A_1/A_2 = VVH_1/VVH_2$$

Donde A es la actividad del catalizador expresada como la conversión obtenida para la reacción de Claus y VVH la velocidad especial en h^{-1} , manteniendo constantes otros parámetros como temperatura, concentración, etc..

Es decir partiendo de una conversión conocida de pumita, por ejemplo, para una relación VVH determinada, tendríamos que determinar para la misma conversión que relación VVH sería necesaria, cuando se emplea alúmina como catalizador.

A tal efecto hemos comparado los experimentos A3 y PAP3, de la tabla 4.1 y 4.2, correspondientes a alúmina 6 mm y a pumita pelletizada tratada con ácido clorhídrico 6M durante una hora.

Para la elección del experimento correspondiente a la alúmina hemos tenido en cuenta el hecho de que en el experimento A9, correspondiente a alúmina 6mm, con una longitud de lecho de 8 cm no se obtenía la conversión de equilibrio; dado que en el experimento A3 si se consigue dicha conversión, la longitud de reactor necesaria para conseguir la conversión de equilibrio con alúmina debe estar entre 8 y 12 cm, en las condiciones de reacción empleadas. En la tabla 5.15 se resumen los resultados obtenidos para estos experimentos:

Tabla 5.15
Comparación de actividad entre la pumita y la alúmina

| Parámetro | Pumita 2x5 6M/1h | Alúmina 6mm |
|---------------------------|------------------|-------------|
| H ₂ S,% vol | 0,73 | 0,73 |
| Longitud lecho,cm | 18 | 12 |
| VVH,h ¹ (c.n.) | 248,78 | 373,17 |
| % Conversión | 94,55 | 91,96 |

La relación obtenida de los tiempos espaciales es de 1,5 veces mayor para la pumita, lo que implica que esta última necesita un 50% más de longitud de lecho en las mismas condiciones para conseguir la conversión de equilibrio.

. Empleando la ecuación citada anteriormente podemos decir que si damos un valor de 100 a la alúmina, hemos de dar un valor de 66,6 a la pumita analizada. La pumita en estas condiciones es aproximadamente un 33,3% menos activa que la alúmina. Ahora bien, hay que tener en cuenta que en el caso de la pumita la conversión de equilibrio podría haberse conseguido antes de los 18 cm y para la alúmina a 12 cm no se consigue el equilibrio, es decir se emplea un criterio conservativo.

Estos resultados nos permiten prever como sería el comportamiento de la pumita en un reactor industrial sin necesidad de hacerlo experimentalmente, ya que incluyendo los datos obtenidos para la pumita en el modelo informático comentado anteriormente, se pueden obtener los resultados que se presentan en la tabla 5.16, en la que se comparan ambos catalizadores, alúmina y pumita, para las mismas condiciones de operación.

Hemos incluido estos resultados en el modelo informático obteniendo los siguientes resultados, que se presentan en la tabla 5.16.

Tabla 5.16
Resultados de la simulación para alúmina y pumita ácida pelletizada

| Parámetro | Alúmina | Pumita |
|---------------------------------|---------|--------|
| Gas Ácido, Nm ³ /h | 300 | 300 |
| % vol.H ₂ S | 94,56 | 94,56 |
| % vol. H ₂ O | 5,44 | 5,44 |
| Aíre, Nm ³ /h | 640 | 640 |
| Exceso Aíre % | 0 | 0 |
| Entrada 1 ^{er} Reactor | 228 | 228 |
| Salida 1 ^{er} Reactor | 288 | 273 |
| Punto de rocío °C | 233 | 220 |
| Entrada 2 ^o Reactor | 214 | 214 |
| Salida 2 ^o Reactor | 228 | 234 |
| Punto de rocío | 193,7 | 201 |
| Producción azufre, Tm | 9,01 | 8,56 |
| Conversión, % | 97,57 | 93,24 |

Conclusiones

CONCLUSIONES

Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1.- La pumita sometida a tratamiento con HCl a diferentes tiempos y concentraciones además de aumentar la acidez produce dealuminización lo que varía la relación Si/Al importante parámetro de la actividad de un catalizador.

2.- La superficie específica de la pumita aumenta cuando lo hace la severidad del tratamiento ácido, llegando a un valor de $158 \text{ m}^2/\text{gr}$.

3.- La pelletización del material influye aumentando la superficie específica para la pumita natural y disminuyéndola en los materiales ácidos resultado de sus modificaciones.

4.- La mayoría de los poros de la pumita son superiores a 10 \AA , por lo que todos podrán tener actividad catalítica al ser superiores a cuatro veces el tamaño de la molécula de azufre.

5.- Se ha optimizado las características estructurales de un catalizador para utilizarlo en la reacción de Claus, encontrándose que éste presenta un factor de efectividad de 0,895 para pellets de densidad $0,819 \text{ gr/cm}^3$.

6.- Cuando la pumita se utiliza en la reacción de Claus en las condiciones de la 2ª etapa catalítica, el tamaño mínimo de partículas que minimiza las resistencias difusionales, dentro del rango permitido de pérdida de carga en reactor, es de 2mm.

7.- La conversión máxima obtenida para pumitas naturales es de un 80%, que está alejado del valor de equilibrio termodinámico que se logra con un catalizador industrial.

8.- La pelletización de la pumita natural da lugar a aumento de la conversión, pero sigue por debajo de la del equilibrio termodinámico.

9.- Los tratamientos ácidos aumentan la conversión que se obtiene para los materiales modificados, así:

* La pumita tratada con HCl 0,5M durante 1 hora, aumenta la conversión al 87%, pero está a un 6% del valor de equilibrio.

* Cuando el tratamiento es HCl 3M durante 8 horas, la pumita da conversiones de equilibrio en algunas condiciones de reacción.

* Con pumita tratada con HCl 6M durante 1 hora, se consigue el equilibrio, pero el material se desactiva rápidamente al disminuir la superficie específica en 8 horas de 125 m²/gr a 50 m²/gr.

* La pumita modificada con HCl 6M durante 1 hora se ha pelletizado para estabilizar la estructura porosa y para varias condiciones de reacción da la conversión de equilibrio, a tiempos largos de reacción, siendo por tanto este el tratamiento óptimo del material.

10.- Los valores experimentales se han correlacionado satisfactoriamente a una ecuación cinética del tipo:

$$(x_{H_2S} \cdot x_{SO_2}^{0.5} - (1/K) \cdot x_{H_2O} \cdot x_S^{0.5})$$

$$(-r_a) = k_o \exp(-E/RT) \cdot \frac{1}{(1 + k_d x_{H_2O})^2}$$

11.- El coeficiente cinético, energía de activación y constante de adsorción aparentes se correlacionan con las propiedades estructurales del material según:

$$k_o = 5,65 \cdot A_c^{1,9} \cdot F \cdot e^{0,0386 \cdot S_e} \quad R^2 = 0,9986$$

$$E = 3093,8 \cdot F^{0,1} \cdot \left[\frac{A_c^{0,6}}{S_e} \right]^{-0,1055} \quad R^2 = 0,9999$$

$$k_d = \left[\frac{-0,00078}{(A_c^{2,6} \cdot S_e^{0,5})} + 0,000174 \right] \cdot F^3 \quad R^2 = 0,9996$$

12.- Se propone un modelo para la simulación de la unidad industrial que ha sido contrastado experimentalmente, comprobándose su validez y que puede utilizarse con propósitos de control.

13.- Se ha comparado la pumita con un catalizador industrial de alúmina para las mismas condiciones de operación industriales, encontrándose que la pumita puede ser en el peor de los casos un 33% menos activa que el catalizador industrial.

NOMENCLATURA

A: Relación de presiones parciales $\text{H}_2\text{O}^2/\text{SO}_2^3$

A_c : Acidez, (mmoles/gr)

C_{est} : Conversión en las condiciones estequiométricas de exceso de aire, (%)

C_{exc} : Conversión en las condiciones de exceso de aire, (%)

C_a : Concentración de la especie a

$C(x,y,z)$: Concentración de contaminante en las coordenadas (x,y,z)

D: Difusividad combinada

D_k : Difusividad de Knudsen

D_A : Difusividad molecular

D_{eff} : Difusividad efectiva (cm^2/s)

D_p : Diámetro de poro, Å

d_p : Diámetro de partícula (cm)

D_s : Diametro de la chimenea, (m)

dz : Diferencial de longitud de lecho, (mm)

E : Energia de activación, (cal/mol)

e : extensión de la reacción

F : Caudal molar (Kmol/h)

F : Fuerza de los centros ácidos, °C (Capitulo 5)

g : Aceleración de la gravedad, (m/s²)

G : Módulo adimensional para el cálculo de la altura efectiva.

G : Energía libre de Gibbs

H : Altura efectiva del foco emisor, (m)

H_{298}° : Entalpia ideal del gas a 298°K, (Kcal/Kg)

H_e° :Entalpia ideal del gas a las condiciones de entrada del reactor, (Kcal/Kg)

H_s° : Entalpia ideal del gas a las condiciones de salida del reactor, (Kcal/Kg)

K : Constante de equilibrio

k : Constante de velocidad.

k_o : Factor preexponencial.

k_d : Constante de adsorción

K_n :Constante de equilibrio de la reacción n.

L : Longitud de reactor (cm)

M_A : Peso molecular del compuesto A (gr/mol)

N : número de individuos de la muestra (Capitulo 2)

N : número de moles adsorbidos (Capitulo 2)

n_i : número de moles de la especie i

N_m : número de moles adsorbidos para llenar una monocapa

P : presión total (atm ó Kg/cm²)

p/p_o : Presión relativa

p_i : Presión parcial del componente i en fase gas (atm ó Kg/cm²)

p_o : Presión de vapor normal del líquido, (mmHg)

Q : Caudal de emisión (Kg/s)

Q_i : Caudales molares (Kmol/h)

Q_p : Perdidas en el reactor (Kcal/h)

$-r_a$: velocidad de reacción con respecto al compuesto a

R : Constante universal de los gases; (1.98 Kcal/mol °K ó 8,314E7 erg/mol/°K)

$r_{M \text{ ó } m}$: Radio de macro ó microporo, (cm)

R^2 = Coeficiente de correlación

Re: Número de Reynolds

S : Sección del reactor, (cm²)

S_e : Area superficial, (m²/g)

S_{BET} : Area superficial BET, (m²/g)

S_t : Area superficial "t", (m²/g)

S_{MP} : Area superficial MP, (m²/g)

S_v : velocidad espacial del gas, (h⁻¹)

t : Espesor de la capa adsorbida, (Å)

T : Temperatura, (°C ó °K)

t_s : Valor estadístico de la distribución para la mitad del nivel de confianza

T_S : Temperatura de la chimenea ,(°K)

u : Velocidad lineal en el reactor (cm/s)

u : Velocidad media del viento, (m/s)

V_p : Volumen de poro, (cc/g)

v_a : Velocidad lineal en el reactor, (cm/s)

V_a : Volumen adsorbido de N₂, (ml/g)

V_l : Volumen molar de la fase líquida, (cc/mol)

V_r : Volumen del reactor, (cm^3)

V_s : Velocidad del gas en la chimenea, (m/s)

VVH : Velocidad espacial, (T^{-1}) (Capitulo 5)

X : media

X_a : Conversión del compuesto a, (%)

x_i : Fracción molar de la especie y

x_f : Distancia del foco a la que el penacho es máxima, (m)

Y.: Valor de conversión de H_2S calculado por el modelo, (%)

z : Longitud del lecho catalítico, (cm)

Letras griegas

ϑ : Caudal volumétrico, (cm^3/s)

ρ_{ap} : Densidad aparente, (g/cc)

ρ_s : Densidad del sólido, (g/cc)

ρ_p : Densidad del pellet, (g/cc)

η : Factor de efectividad

ϕ : Módulo de Thiele

Φ : Módulo de Thiele modificado

Φ_{ij} : Función objetivo

τ : Tortuosidad

θ = Angulo de contacto,(°)

γ = Tensión superficial del líquido, (dina/cm)

Ψ_o : relación de presiones parciales H_2S_{eq}/H_2S

ε : Porosidad

Δ : Incremento

$\sigma_{y\acute{o}z}$: Coeficientes de dispersión eje y óz.

$(\sum x)_i$: Sumatorio de las concentraciones de los compuestos que contienen el elemento x,

τ : Tiempo espacial

Bibliografia

BIBLIOGRAFÍA

ALCOA; Claus Catalyst Deactivation Mechanisms, Boletín Técnico 1996.

ALCOA; Estimation of Pressure Drop for Alcoa Adsorbents, Catalyst and Bed Support Balls, Boletín Técnico, Abril 1994.

Alvarez E., Mendioroz S., Palacios J.M.; Applied Catalysis A:General,

93, 231-244, 1993.

Alvarez E., Mendioroz S., Palacios J.M; 6º Congreso Mediterraneo de Ingeniería Química, P-2.1.13, 1993.

Arbabi S., Sahimi M.; Chem.Eng.Sci., 46, 1739-1747, 1991.

Babío V.; Informe interno CEPSA Tenerife, Octubre 1996.

Bacon R.F., Fanelli R.; J.Am. Chem.Soc., 65, 639-48, 1943

Barret E.P., Joyner L.P., Halenda; J.Am.Chem.Soc., 73, 373, 1951.

Bathia S.K.; Chem.Eng.Sci., 41, 1311-1324, 1986.

Beamish M.; "Tail Gas Automatic Control" Sulfur Seminar, Houston, Texas, Abril 1979.

Becker E.R., Pereira C.J.; "Computer Aided Catalyst Design", Marcel Dekker, Nueva York 1993.

Beeckman J.W., Hegedus L.L.; Ind.Eng.Chem.Research., 30, 969-978, 1991.

Beekman J.W., Froment G.F.; Ind.Eng.Chem.Fund., 18, 245-56, 1979.

Berty J.M.; Chem.Eng.Prog., Febrero, 61-67, 1988.

Berkowitz J., Marquart J.B.; Jour. Chem. Phys., 39, 275, 1963.

Beskov V., Flokk V.; "Modelling Of Catalyst Process And Reactors", Moscu, 1991.

Boas A.H, Andrade R.C.; Hydrocarbon Processing, Marzo 81-85, 1971.

Boutonnet M., Kizling J., Stenius P.; Journal of Catalysis, 103, 95-104, 1987.

Box M.J.; Computer Journal, 8, 42-52, 1965.

Boyd L.P., Farmer, C.H., Buthod; Ind.Eng.Chem.Process.Des., 15, 3, 372-377, 1976.

Bragg J.R.; Aiche Symposium Series, 72, 156, 48-62, 1981.

Brito A., García F.J, Borges M.E., Gonzalez A.R., Alvarez M.C; SECAT'97, Jaca, 1997.

Brito A., Arvelo R., Torres M., Garcia F., Garcia M.T., Borges M.E., Gonzalez A., Alvarez M.C., Larraz R.; Catalyst Trends; pendiente de publicación, 1998

Brito A., García F.J, Larraz R., Alvarez M.C; "7th Mediterranean Congress of Chemical Engineering", P.4.8, 137, Octubre 1996a.

Brito A., García M.T., Torres M., Guzman G.; "7th Mediterranean Congress of Chemical Engineering", P.4.17, 146, Octubre 1996b.

Brito A., Garcia F.J., Alvarez C., Garcia T.; "Actas do 3º Encontro Nacional de Catalise Básica e Aplicada", 494, Lisboa, 1995a.

Brito A., Arvelo R., Garcia F.J., Alvarez C.; "Actas do 3º Encontro Nacional de Catalise Básica e Aplicada", 472, Lisboa, 1995b.

Brito A., Garcia F.J., Alvarez C., Gonzalez A.; XIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 415, Chile 1994.

Brito A., Gonzalez A., Alvarez C., Amador A.; "6th Mediterranean Congress on chemical Engineering", P2.1.08, 221, Barcelona, 1993.

Brito A., Villarroel R., Garcia F., Gonzalez A.; "24 Reunion Bienal", Real Sociedad Española de Química, 4.C.15, 177, Málaga 1992.

Broekhoff J.C.P., de Boer J.H.; Journal of Catalyst, 9, 8, 1967.

Broekhoff J.C.P.; "Adsorption and capillarity, Tesis Doctoral, Delft, 1969

Brunauer S.R., Mikhail Sh., Bodor E.E.; Jour.Colloid.Interf.Sci.; 24, 451, 1967.

Brunauer S., Emmet P.H., Teller E.; J.Am.Chem.Soc., 60, 309, 1938.

Burns R.A., Lippert R.B., Kerr R.K.; Hydrocarbon Processing, Noviembre 181-186, 1974.

- Butt J.B., Weekman v.W.; Chem.Eng.Prog, 71, 33, 1975.
- Carberry J.J; Chem.Eng.Prog., 51-60, 1988.
- Carberry J.J.; Chem.Eng.,59, 9, 144-148, 1952.
- Carniglia S.C.; Applied Catalysis, 14, 343-360, 1985.
- Chao J.; Hydrocarbon Processing, Noviembre, 217-223, 1980.
- Chiari M., Grottoli, Villa S.; Sulphur, 250, 53-59, Mayo-Junio, 1997.
- Chou C.L.; Env.Prog, 6, 3 183-189, 1987.
- Chou J.S., Chen D.H., Walker R.E., Maadox R.N.; Hydrocarbon Processing, Abril, 39-42, 1991.
- Chute A.; Hydrocarbon Processing, Abril, 119-122, 1977.
- Cohan L.H.; J.Am.Chem.Soc., 60, 433, 1938.
- Cunningham D.B.; Hydrocarbon Processing, Agosto, 147-150, 1994.
- Dalin G.A., West J.R.; J.Phys.&Colloid. Chem., 54, 1215-21, 1937.
- Dalla Lana I.G.; Ener Proc.Can., Marzo-Abril, 34-38, 1978.
- Dalla Lana I.G., Liu C.L., Cho B.K.; "4° Int.Symp. Chem.React.Eng.", V-196-205, Frankfurt, 1976.
- Dalla Lana I.G., Liu C.L., McGregor D.E., Cormode A.E.; "2nd Int.Symp.Chem.React. Eng., Vol.B2, 9-12, Amsterdam, Mayo 1972.
- Dalrymple A.D, Trofe T.W., Leppin D.; O&G Jour., Mayo 23,54-60, 1993.
- De Boer J.H., Linsen B.G., Osinga Th.J.; Journal of Catalyst, 4, 643, 1965.
- De Boer J.H.; "The structure and properties of porous materials", D.H. Everett and F.S. Stone Eds., Londres, 1958

De Gennaro M., Franco E.; *L'Industria Mineraria*, 30, 336, 1979.

DeLancey G.B.; *Chem.Eng.Sci.*, 29, 1391-1402, 1974.

Detry D., Drowart J, Goldfinger P., Keller H., Rickert H.; *Z.Phys.Chem*, 55, 314, 1967.

Desjonqueres M.C.; "Concepts In Surface Physics", Springer Verlag, Heilderberg, 1993.

Dräger-Tube Handbook; 9^a Ed., Drägerwerk AG, Lübeck, 1994.

Dupin T., Vermeersch; Rhone Poulenc Publications, 241-253, 1983.

Dupin T., Volrin R.; *Hydrocarbon Processing*, Noviembre, 189-191, 1982.

Eastman E.D., McGavock W.C.; *J.Am.Chem.Soc.*, 59, 145-51, 1937.

El Masry H.A., *Applied Catalysis*, 16, 301-313, 1985.

EPA Code of Federal Regulations, Title 40, "Protection Enviroment", Cap.1, 40-CFR 50.1, Julio 1974.

Fagherazzi G., Benedetti A., Deganello G., Duca D., Martorana A., Spoto G.; *Journal of Catalysis*, 150, 117-126, 1994a.

Fagherazzi G., Deganello G., Duca D., Martorana A., Benedetto A.; *Journal of Catalysis*, 150, 127-134, 1994 b.

Fanelli R.; *J.Am.Chem.Soc.*, 67, 1832-34, 1945

Fanelli R.; *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 4016, 1950.

Feng C., Stewart W.E.; *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 12, 143, 1973.

Fisher H.; *Hydrocarbon Processing*, Octubre, 125-130, 1974.

Fisher R.A., Yates F.; *Statistical Tables*; Shaum Publishing Company, New York, 1961.

Froment G.F., Bischoff K.B.; "Chemical Reactor Analysis and Design", 2ª De., Wiley, New York, 1990.

Finch R.N., Serth R.W.; Hydrocarbon Processing, Enero, 75-80, 1990.

Fulton J.W.; Chemical Engineering, 71-77, Octubre, 1986.

Gamson B.W., Elkins R.H.; Chem.Eng.Prog., 49, 4, 203-215, 1953.

Garcia J., Gonzalez M., Cáceres J., Notario J.; Zeolites, 12, 664-668, 1992.

George Z.M.; Journal of Catalysis, 32, 261-271, 1974.

Goar B.G.; "Design considerations for modified-Claus plants", Sulphur Recovery Seminar, Estambul, Noviembre 1995.

Goar B.G., Nasato E.; O&G Jour., Mayo 23, 61-67, 1994.

Goldfarb D., Lapidus L.; I&EC Fundamentals, 7, 1, 142-151, 1968.

Gonzalez A.R.; Tesina de Licenciatura, Universidad de La Laguna, 1992.

Gonzalez M.C.; Tesina de Licenciatura, Universidad de La Laguna, 1994.

Goodboy K.P., Downing J.C., Fleming H.L.; O&G Jour., Noviembre 4, 89-97, 1985.

Goodboy K.P.; O&G Jour., Febrero 18, 88-94, 1985.

Gordon, S.; McBride, B.J.; NASA, SP-273, 1971.

Grancher P.; Hydrocarbon Processing, Julio, 155-160, 1978.

Hegedus L.L.; Ind.Eng.Chem.Res.Dev., 19, 533-537, 1980.

Helstrom J.J., Atwood G.A.; Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 16, 1, 148-152, 1977.

Henley E., Rosen E.D.; "Calculo de Balances de Materia y Energia", Ed.Reverté 1973.

Johnson M.F.L., Stewart W.E.; J.Catalysis, 4, 248-252, 1965.

Johnson J.E., Tzap S.J., Kelley R.E., Laczko L.P.; O&G Jour., Noviembre 22, 70-76, 1993.

Kasumov F.B.; Catalyst Deactivation, 493-496, 1991

Kaye G.W.C., Higgins W.F.; Proc.Roy.Soc.(London), A122, 633-46, 1929.

Kelvin L.; Proc.Royal.Soc.Edinburgh, 7, 60, 1870

Kellas A.M.; J.Chem.Soc., 113, 103, 1918.

Kelley K.K.; U.S. Bur.Mines.Bull., 406, 1937.

Kerr R., Paskall H.G., Ballash N.; Ener.Proc.Can., Enero-Febrero, 40-51, 1977.

Kerr R., Paskall H.G., Ballash N.; Ener.Proc.Can., Noviembre-Diciembre, 38-44, 1976a.

Kerr R., Paskall H.G., Ballash N.; Ener.Proc.Can., Septiembre-Octubre, 66-72, 1976b.

Knight W.P.; HydrocarbonProcessing, Mayo 239-241, 1978.

Kobe K.A.; Petroleum Refiner, Enero 1949 a Noviembre 1954.

Kwong V., Meissner R.E.; Chem.Eng., Febrero, 74-83, 1995.

Lees, R.S.; M.S.Tesis, University of Alberta, Canada, 1970.

Legendre O., Ray J.L.; HTI Quarterly:Verano, 43-47, 1995.

Legendre O., Nougayedre J.B.; Informe Técnico Rhone-Poulenc.

Levenspiel O.; "Ingenieria De Las Reacciones Quimicas", Ed.Reverté , 1981.

- Lewis E.D., Randall M.; J.Am.Chem.Soc., 33, 476, 1911.
- Licht W., Stechert D.G.; J.Phys.Chem., 48, 23, 1944.
- Lippens B.C., Linsen B.G., de Boer j.H.; J.Catalysis, 9, 143, 1957
- Lizama H.M., Sankey B.M.; Biohydro.Tech., 340-348, 1993.
- Lizama H.M., Sankey B.M.; App.Microbiol.Biotechnol., 40, 438-441, 1993.
- Ma. Y.H., Shipman C.W.; AIChE Jour, 18, 299, 1972.
- Maadah A.G, Maddox R.N.; Hydrocarbon Processing, Agosto, 143-146, 1978.
- Maglio A., Shubert P.F.; O&G Jour., 85-90, Septiembre, 1988.
- Maston R.F.; Freeport Sulfur Co. referenciado en Shuai X., Meisen A.; O&G Jour., Octubre 16, 50-55, 1995.
- McAdams W.H.; "Heat Transmission" 2ª De., McGraw-Hill Book Co., New York, p.21, 1942.
- Mega-Carbon Co., 15th North Am.Meeting-Cat.Soc., Boletín técnico, 1996.
- Meisen A., Bennet H.; Hydrocarbon Processing, Noviembre, 171-174, 1974.
- Mendioroz S. Muñoz V., Alvarez E., Palacios J.M.; Applied Catalysis A:General 132,111-126, 1995.
- Meyer B.; Chemical Reviews, 76, 3, 367-388, 1976.
- Monnery W.D., Svrcek W.Y., Behie L.; Can.Jour.Chem.Eng., 71, 711-724, Octubre, 1993.
- Montenegro S., Avila S.; Ingeniería Química, 71-76, Marzo, 1996.
- Moore C.E.; Hydrocarbon Processing, Julio, 92-94, 1988.
- Nedez C., Ray J.L.; Catalysis Today, 27, 49-53, 1996.

- Neumann K.Z.; Physik Chem., A171, 416-20, 1934
- Norman W.S.; O&G Jour., Noviembre, 15, 1976.
- Norman W.S.; Discovery Aluminas, Technical Paper, 1994.
- Nougayrede J., Philippe A., Quemere E., Vermeersh R.; O&G Jour., Agosto 10, 65-69, 1987.
- Opekar P.C; Goar B.G.; Hydrocarbon Processing, 45, 181, 1966.
- Palm J.W., Caruthers N.M.; O&G Jour, Noviembre 20, 151-154, 1978.
- Parnell D.; Hydrocarbon Processing, Septiembre, 114-118, 1985.
- Paskall H.G.; "Calculation Methods for Heat and Material Balances", Sulphur Recovery Seminar", Estambul, Noviembre 1995.
- Paskall H.G.; "Sulphur Plants Methods", Information Series Western Research, 1981.
- Paskall H.G.; "Capability of the Modified Claus Process".A final report to the Dept.of Energy and Natural resources of the Province of Alberta.Western Research Development, 1979.
- Paskall H.G., Berlie E.M.; "28th Annual Gas Conditioning Conference", Norman, Oklahoma, Marzo 1978.
- Pausnitz J.M, Eckert R., Orly V., O'Connell J.P.; "Computer Calculations For Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, 1967.
- Pearson M.J., Belding W.A.; Energy Processing Canada, 77, 5, 31, 1985.
- Pearson M.J.; Hydrocarbon Processing, Abril, 131-134, 1981.
- Pearson M.J.; Hydrocarbon Processing, Abril, 99-103, 1978.
- Pearson M.J.; Ind.Chem.Prod.Res.Dev., 19, 2, 154-158, 1977.

- Pearson M.J.; Hydrocarbon Processing, Febrero, 81-85, 1973.
- Perry R.H., Chilton C.H.; "Chemical Engineers Handbook", McGraw-Hill Eds., 1976.
- Pineda M., Palacios J.M., App. Catalyst A: General 158, 307-321, 1997.
- Powell R.E., Eyring H.J.; Am.Chem.Soc., 65, 648-54, 1948
- Preuner G., Shupp W.; Z.Phys.Chem., 68, 129, 1909.
- PROCATALYSE, Boletín Tecnico, 1996.
- PROCATALYSE, Sulphur, Julio-Agosto, 1995.
- PRO/II Keyword Input Manual Versión 3.1, SimSci, Octubre 1991.
- Quet C., Tellier J., Voirin R.; Catalyst Deactivation, 323-329, 1980.
- Rau H., Kutty T.R.N., Guedes de Carvalho J.R.F.; J.Chem. Therm., 5, 291, 1973.
- Razzaghi M, Dalla Lana I.V.; Can.Jour. Chem. Eng., 62, 413-418, 1984.
- Ravella A.; Chem.Eng.Prog., Febrero, 68-73, 1993.
- Rijnten H.Th.; Azko Chemie , H 4, 1-11, 1995.
- Ross R.A., Jeanes M.R.; Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 13, 2, 102-105, 1974.
- Sahimi M., Gavalas G., Tsotis T.; Chem.Eng.Sci., 45, 443-502, 1990.
- Sames J.A.; "Sulphur Plant Test Methods". Sulphur Recovery Seminar, Estambul, Noviembre 1995.
- Sames J.A., Paskal H.G.; "Simulation of reaction furnace kinetics", Sulphur Recovery Seminar, Estambul, Noviembre 1995.
- Sames J.A., Ritter R.A., Paskall H.G.; "PC Sulphur Plant Simulation", 35th Canadian Chemical Engineering Conference, Calgary, Alberta, Octubre 1985.

- Sato G.; *Int.Chem.Eng*, 13, 3, 526-533, 1973.
- Satterfield C.N., "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, 1970.
- Satterfield C.N., Caddle P.J.; *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, 7, 256-260, 1968.
- Satterfield C.N., Roberts G.W.; *AICHE J.*, 14, 159, 1968.
- Schoofs G.R.; *Hydrocarbon Processing*, Febrero, 71-73, 1985.
- Schmeiser B.; *Simulation Methods*, en Heyman, Sobel Eds., "Stochastic Models, North Holland, 1990.
- SCREEN 3 Air Dispersion Model Manual, EPA 1992
- Shuai X., Meisen A.; *O&G Jour.*, Octubre 16, 50-55, 1995.
- Shull C.G.; *J.Am.Chem.Soc.*, 70, 1405, 1948.
- Smith J.M.; "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill, 1970.
- Smith D.L.; *HTI Quarterly*, 41-45, Otoño 1995.
- Somorjai G.A.; *Suf.Sci.*, 849-866, 1994.
- Steinjs M., Mars P.; *Ind.Chem.Prod.Res.Dev.*, 16, 1, 35-41, 1977.
- Stull D.R.; *Ing.Eng.Chem.*, 41, 1968.73, 1949.
- Stull D.R.; Prophet H.; *JANAF Tables*, 1971.
- Sudduth L.F., Farmer S.K., Grekel H.; *O&G Jour.*, Diciembre 14, 102-112, 1970.
- "Sulphur Recovery at Leuna"; *Sulphur Magazine*, Enero-Febrero 1992.
- Taggart G.W.; *Hydrocarbon Processing*, 133-137, Abril, 1980.
- Taggart G.W.; *Hydrocarbon Processing*, 155-157, Abril, 1981.

- Thiele E.W.; *Ind.Eng.Chem.Fund.*, 31, 916-920, 1939.
- Tuller W.N.; "The Sulfur Data Book, McGraw-Hill, New York, 1954
- Van Santen R.A.; *Chem.Eng.Sci.*, 45, 2001-2011, 1990.
- Vermeersch R.; *Informations Chimie*, 216,163-166, Agosto-Septiembre 1981.
- Wakao N., Smith J.M.; *Chem.Eng.Sci.*, 17, 825, 1962.
- Walker L.P., Leavitt D.R.; *HTI Quarterly:Otoño*, 25-29, 1994.
- Weisz P.B., Schwartz A.B.; *J.Catalysis*, 1, 399-406, 1962.
- Wen T.C., Chen D.H., Hopper J.R., Maddox R.N.; *Ener.Process.Can.*, Julio-Agosto, 25-31, 1987.
- West J.R.; *Phys.&Colloid.Chem*, 55, 402-05, 1951.
- West J.R.; *Ind.Eng.Chem.*, 42, 713, 1950.
- West W.A., Menzies A.W.C.; *J.Phys.Chem*, 33, 1880-92, 1929.
- Wheeler A.; *Catalysis*, 2, 105, 1935
- Wheeler A.; *Adv. Catalysis*, 3, 249-327, 1951.
- Wieckowska J.; *Catalysis Today*, 24, 405-465, 1995.
- Wolffahrt K.; *Chem.Eng.Sci.*, 37, 283-290, 1982.
- Worstell J.H., Ginestra J.M.; *Chem.Eng.Prog.*, Junio, 31-37, 1993.
- Yen C., Chen D.H., Maddox R.N.; *AICHE Meeting, Paper 86a, Houston 24-28 Marzo*, 1985.
- Ziolek M.; *Catalyst Deactivation*, 485-488, 1991.

Anexos

PROPIEDADES DEL ACIDO SULFHIDRICO, DIOXIDO DE AZUFRE Y AGUA

Los valores de las propiedades termodinámicas han sido obtenidos del "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" Circular n° 500, U.S. National Bureau Standards.

| Compuesto | DH _f ^o (Kcal/mol-g) | S ^o (cal/mol-g°K) | DG _f ^o (Kcal/mol-g) |
|-------------------|---|------------------------------|---|
| Acido Sulfhídrico | -4,815 | 49,15 | -7,892 |
| Dióxido de Azufre | -70,96 | 59,40 | -71,79 |
| Agua | -57,7979 | 45,106 | -54,6357 |
| Nitrógeno | 0 | 45,767 | 0 |

Los valores de las capacidades caloríficas molares de los gases han sido obtenidas a partir de los datos publicados por K.A.Kobe y col. en Petroleum Refiner (Enero 1949 a Noviembre 1954). Los autores presentan una correlación con respecto a la temperatura de la forma: $C_p^o = a + bT + cT^2 + dT^3$ (T; °K); el intervalo de temperaturas válido es de 273 a 1500°K.

| Compuesto | a | b.102 | c.105 | d.109 | Error % |
|-------------------|-------|--------|----------|-------|---------|
| Acido Sulfhídrico | 7,07 | 0,3128 | 0,1364 | | 0,37 |
| Dioxido de Azufre | 6,157 | 1,384 | -0,9103 | 2,057 | 0,24 |
| Agua | 6,970 | 0,3464 | -0,04833 | | 0,66 |
| Nitrógeno | 6,529 | 0,1488 | -0,02271 | | 0,72 |

Las propiedades críticas, temperaturas de ebullición y calores latentes de vaporización se han obtenido a partir del "Chemical Engineers Handbook" J.H.Perry (1976).

| Compuesto | Temp.Critica | Pres.Critica | Temp.Ebullición | Calor latente |
|-------------------|--------------|--------------|-----------------|---------------|
| | °K | atm | °K a 1atm | cal/mol-g |
| Acido Sulfhídrico | 373,6 | 88,9 | 212,8 | 4463 |
| Dióxido de Azufre | 430,4 | 77,7 | 263,1 | 5950 |
| Agua | 647,3 | 218,4 | 373,2 | 9717 |
| Nitrógeno | 126,0 | 33,5 | 77,36 | 1333 |

La presión de vapor del agua se ha obtenido a partir de "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria" J.M.Pausnitz y cols. (1967). La ecuación tiene la siguiente forma :

$$\ln(p)(\text{atm}) = 70,4346943 - 7362,6981/T + 0,006952085.T - 9,000\ln T \quad ; T (\text{°K})$$

PROPIEDADES DEL AZUFRE

Existen dos formas cristalinas estables para el azufre sólido: El azufre rómbico (γ -azufre) y el monoclinico (α -azufre). A la presión atmosférica, el azufre rómbico es estable hasta temperaturas de 368,7°K, a la cual ocurre la transición a azufre monoclinico. El azufre monoclinico es estable entre 368,7°K y el punto de fusión, 392,1°K.

La característica más sorprendente del azufre líquido, es su anómalo comportamiento a temperaturas de 432°K. La explicación más aceptada de este fenómeno, que se describirá más adelante, esta basada en la rotura y posterior polimerización de las estructuras de anillo que predominan a bajas temperaturas.

A la presión atmosférica el azufre hierve a 717.8°K. Kelley (1937) ha demostrado que el vapor de azufre está compuesto principalmente de una mezcla de S_8 , S_6 y S_2 ; aunque se han descrito otras formas como S_1 , S_3 , S_4 , S_5 , S_7 ; la composición del vapor viene determinada por el equilibrio con la temperatura de las diferentes especies presentes.

DENSIDAD

La dependencia de la densidad con la temperatura en el azufre sólido es muy débil. La densidad del azufre rómbico y monoclinico, tienen valores de 2,070 y 1,960 Kg/m³, respectivamente.

Las correlaciones de la densidad del azufre con la temperatura están basadas en medidas efectuadas por Maston y col. (1918). La densidad del azufre líquido decrece linealmente con la temperatura excepto en el rango 422-462°K, donde ocurren los cambios estructurales en el seno del azufre líquido.

Atendiendo a esta anomalía se citan tres ecuaciones, una para cada rango de temperaturas:

$$\begin{aligned} 392^{\circ}\text{K} < T < 422^{\circ}\text{K} \quad d &= 2,137.7 - 0,8487.T \\ 422^{\circ}\text{K} < T < 462^{\circ}\text{K} \quad d &= 21,125 - 129,29.T + 0,2885.T^2 - 2,1506E-4.T^3 \\ 462^{\circ}\text{K} < T < 718^{\circ}\text{K} \quad d &= 2,050,8 - 0,6204.T \end{aligned}$$

West (1951) ha estimado el volumen específico del azufre vapor, estimando el volumen de cada especie molecular predominante (S₈, S₆, S₂) usando la ley de los gases ideales, combinándolos en la siguiente ecuación:

$$v = x_{S_8} \cdot v_{S_8} + x_{S_6} \cdot v_{S_6} + x_{S_2} \cdot v_{S_2}$$

La densidad del vapor de azufre a la presión atmosférica concuerda con la expresión desarrollada por Shuai y col. (1995):

$$d = \frac{3,196}{(1 + e^{0,0203(T-848)})} + 0,6429$$

TENSION SUPERFICIAL

Fanelli (1950) ha encontrado que la tensión superficial del azufre decrece linealmente con la temperatura, y que existe una discontinuidad a 432°K. A temperaturas mayores de 432°K, el descenso es más gradual, según las ecuaciones:

$$392^{\circ}\text{K} < T < 432^{\circ}\text{K} \quad \gamma = 0,1021 - 1,05\text{E-}4.T$$

$$432^{\circ}\text{K} < T < 718^{\circ}\text{K} \quad \gamma = 8,116\text{E-}2 - 5,66\text{E-}5.T$$

PRESION DE VAPOR

Los datos de presión de vapor para el azufre rómbico y monoclinico, han sido obtenidos por Neumann (1934), e indican que la presión de vapor de las formas sólidas del azufre varían linealmente con el logaritmo de la temperatura; según se indica en las ecuaciones:

$$\text{Rómbico (} T < 368^{\circ}\text{K)} \quad \ln(p) = -37,566 + 0,1003.T$$

$$\text{Monoclinico (} T > 368^{\circ}\text{K)} \quad \ln(p) = -30,736 + 0,0816.T$$

A 368°K se produce una discontinuidad debida al cambio de forma cristalina.

Para la expresión de presión de vapor del azufre líquido se han empleado las medidas realizadas por West y col. (1929), correlacionadas según la expresión:

$$\ln(p) = 89,273 - 13,436/T - 8,9643. \ln(T)$$

VISCOSIDAD

Bacon y col. (1943) han medido la viscosidad del azufre líquido. Desde el punto de fusión hasta 432°K, la viscosidad del azufre decrece linealmente con la temperatura, a temperaturas mayores de 432°K, la viscosidad crece bruscamente con la temperatura. A 461°K la viscosidad del azufre llega a un máximo debido a la ruptura de los anillos de S8 en cadenas de longitud variable. A temperaturas mayores de 461°K, el azufre líquido vuelve de nuevo a la tendencia inicial disminuyendo la viscosidad con la temperatura.

En las siguientes ecuaciones se correlacionan los datos experimentales aportados por Bacon y col. (1943):

$$392^{\circ}\text{K} < T > 432^{\circ}\text{K} \quad \mu = 0,45271 - 2,0357\text{E-}3.T + 2,3208\text{E-}6.T^2$$

$$432^{\circ}\text{K} < T > 461^{\circ}\text{K} \quad \mu = 393350 - 2660,9.T + 6,0061.T^2 - 4,5115\text{E-}3.T^3$$

Dalin y col. (1937) han medido la viscosidad del vapor de azufre a su punto de ebullición normal (718°K) y han encontrado que concuerda con los resultados obtenidos por Licht y col. (1944), empleando la ecuación de Sutherland. En este último método, la viscosidad del azufre fue determinada como una función de la composición molecular y la temperatura reducida.

A temperaturas superiores a 717,8°K los valores de la viscosidad a 1 atm de presión también pueden estimarse mediante el método de Licht y col. (1944).

CALOR ESPECIFICO

Eastman y col. (1937) han publicado los datos de calor específico para el azufre sólido. Sus datos han sido correlacionados por Shuai y col. (1995) mediante la ecuación:

Rómbico (20°K < T > 368°K)

$$C_p = -1,668\text{E-}2 + 5,556\text{E-}3.T - 1,560\text{E-}5.T^2 + 1,704\text{E-}8.T^3$$

Monoclinico (60°K < T < 392°K)

$$C_p = 3,261\text{E-}3 + 5,185\text{E-}3.T - 1,296\text{E-}5.T^2 + 1,295\text{E-}8.T^3$$

El calor específico del azufre líquido muestra grandes cambios en las cercanías de los 431°K. Lewis y col. (1911) han medido estos valores que Shuai y Meisen (1995) han correlacionado de la siguiente forma:

392°K < T < 431,2°K

$$C_p = 3,636\text{E-}7.e^{1,925.(T-440,4)} + 2,564\text{E-}9.(T-428)^3$$

431,2°K < T < 718°K

$$C_p = 1,065 + 2,599/(T-428) - 0,3092/(T-428)^2 + 5,911E-9.(T-428)^3$$

El calor específico del azufre sufre un gran incremento desde 750°K hasta 910°K. Debido a la ausencia de resultados experimentales la ecuación que se acompaña está basada en los resultados obtenidos por Stull (1949), quien calculó el calor específico del azufre vapor en términos de la composición molecular del azufre vapor y de los calores específicos de las especies que lo componen:

$$C_p = (8,4007 - 0,018129.T + 9,8561E-6.T^2)^{-1} + 6,3238E-20.T^6 + 1,5634.e^{0,0628.(710-T)}$$

A continuación se incluyen los valores de las constantes de la correlación del tipo $C_p = A + B.T + C.T^2$; desarrollada por Rau y col. (1973), para los alótropos del azufre presentes en el azufre vapor:

| Molécula | A | B | C |
|----------------|--------|-------|--------|
| S ₂ | 8,54 | 0,28 | -0,79 |
| S ₃ | 12,854 | 1,04 | -1,554 |
| S ₄ | 19,092 | 0,783 | -2,820 |
| S ₅ | 25,558 | 0,253 | -3,771 |
| S ₆ | 31,580 | 0,120 | -4,400 |
| S ₇ | 37,038 | 0,613 | -4,723 |
| S ₈ | 42,670 | 0,860 | -5,110 |

En las siguientes tablas se indican las propiedades termodinámicas de las formas alotrópicas del azufre presentes en estado gaseoso, los resultados han sido extraídos de la recopilación hecha por B.Meyer (1976).

| Molécula | Equilibrio | DH _f ^o | S ^o |
|----------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------|
| | | Kcal/mol | Cal/mol ^o |
| S ₂ | 2S ₂ ↔ S ₂ | 31,20 | 54,40 |
| S ₃ | 2S ₃ ↔ 3S ₂ | 33,81 | 64,39 |
| S ₄ | S ₄ ↔ 2S ₂ | 34,84 | 74,22 |
| S ₅ | 2S ₅ ↔ 5S ₂ | 26,14 | 73,74 |

| | | | |
|-------|------------------------------|-------|--------|
| S_6 | $3/4S_8 \leftrightarrow S_6$ | 24,36 | 84,60 |
| S_7 | $7/8S_8 \leftrightarrow S_7$ | 27,17 | 97,41 |
| S_8 | $S_8 \leftrightarrow 4S_2$ | 24,32 | 102,76 |

'Programa de simulación de una unidad Claus**'Simulación de una unidad Claus****'Revisión 4****'Definición de variables**

Option Explicit

'Datos de entrada

Dim T1econc, T1sconc, T2econc, T2sconc, T3econc, T3sconc

Dim Caudair, Tempair, Presair, Humedad

Dim Caudg, Tempg, Presg, Tiny, Pin, Tinysal

Dim R1e, R1s, R2e, R2s

Dim ConvToT, Conv1, Conv2, Conv3, ConvIny

'Cálculos estequiometría

Dim Pv1, Pv2, XH2S, XO2, XN2, XH2O, X1H2O, GaMol, O2EsTeq, H2OG

Dim H2S, O2MToTair, O2, AireEsTeq, N2, MToTAire, CaudToTal, H2OA

'Temperatura de rocío

Dim TRC, Teq

Dim Sx

'Azufre en el gas

Dim PS

Dim TS

'Moles de azufre a la entrada y moles totales

Dim MS

Dim MT

Dim PVS, PVS1

Dim Xsg

Dim MolesToT

Dim MsCond

Dim Sgas

Dim Sperc

Dim Xs

Dim TouT

'Balance de energia en los reactores

Dim Temp

Dim HN2, HS2, HS3, HS4, HS5, HS6, HS7, HS8, HH2O, HH2S, HSO2

Dim CpSO2

Dim CpH2S

Dim CpH2O

Dim CpS2

Dim CpS3

Dim CpS4

Dim CpS5

Dim CpS6

Dim CpS7

Dim CpS8

Dim CpN2

'temperaturas de los reactores

Dim TIN1

Dim TOUT1

Dim TRef

Dim Actividad1

Dim Actividad2

Dim Actividad

'moles de entrada y salida

Dim MinSO2, MouTSO2, CpinSO2, CpouTSO2, CprefSO2, QinSO2, QouTSO2, ReacSO2

Dim MinH2S, MouTH2S, CpinH2S, CpouTH2S, CprefH2S, QinH2S, QouTH2S, ReacH2S

Dim MinH2O, MouTH2O, CpinH2O, CpouTH2O, CprefH2O, QinH2O, QouTH2O, ReacH2O

Dim MinS2, MouTS2, CpinS2, CpouTS2, CprefS2, QinS2, QouTS2, ReacS2

Dim MinS3, MouTS3, CpinS3, CpouTS3, CprefS3, QinS3, QouTS3, ReacS3

Dim MinS4, MouTS4, CpinS4, CpouTS4, CprefS4, QinS4, QouTS4, ReacS4

Dim MinS5, MouTS5, CpinS5, CpouTS5, CprefS5, QinS5, QouTS5, ReacS5

Dim MinS6, MouTS6, CpinS6, CpouTS6, CprefS6, QinS6, QouTS6, ReacS6

Dim MinS7, MouTS7, CpinS7, CpouTS7, CprefS7, QinS7, QouTS7, ReacS7

Dim MinS8, MouTS8, CpinS8, CpouTS8, CprefS8, QinS8, QouTS8, ReacS8

Dim MinN2, MouTN2, CpinN2, CpouTN2, CprefN2, QinN2, QouTN2, ReacN2

Dim QTOT

'Capacidades caloríficas

Dim CSO2

Dim CH2S

Dim CH2O

Dim CS2

Dim CS3

Dim CS4

Dim CS5

Dim CS6

Dim CS7

Dim CS8

Dim CN2

'Constantes de equilibrio

Dim p

Dim k5

Dim k6

Dim k7

Dim k8

Dim k9

Dim k10

Dim k3

Dim a

Dim ac

Dim ph2o

Dim pso2

Dim ph2s

Dim pn2

Dim h2oc

Dim s2x

Dim s3x

Dim s4x

Dim s5x

Dim s6x

Dim s7x

Dim s8x

Dim Error

Dim R_{sx}

Dim Conv

Dim S_xToT

Dim R1seq

Dim R2seq

'Rendimiento real

Dim Rreal, Exceso

'Incinerador

Dim Eficacia

Dim AireExceso

Public InCaud

Public EmSO₂

'Salidas a pantalla

Dim InyH₂o, InyH₂S, GaH₂S, AireH₂O, Caudaire, GaH₂O, CaudIny, E1Ccaud, E1CH₂O

Dim E1CH₂S, E1CSO₂, E1CS_x, S1Ccaud, S1CH₂O, S1CH₂S, S1CSO₂, S1CS_x, Sprod1C, Pres1C

Dim R1Pres, Rocio1R, C2Pres, E1RCaud, S1RCaud, S1RH₂O, S1RH₂S, S1RSO₂, S1RS_x,

E2Ccaud, S2Ccaud

Dim E2RCaud, S2CH₂O, S2CH₂S, S2CSO₂, S2CS_x, Sprod2C, R2Pres, Rocio2R, S2RCaud,

E3Ccaud

Dim S2RH₂O, S2RH₂S, S2RSO₂, S2RS_x, C3Pres, S3Ccaud, S3CH₂O, S3CH₂S, S3CSO₂, S3CS_x

Dim IncSO₂, IncH₂S, IncCaud, Conv1R, Conv2R, Conv3R, Sprod3C

'Fin definición de variables

'Subrutina para el cálculo de X H₂S

Sub EsTequiom()

'PV agua,T,p son la Temperatura y presión de saturación

$$Pv1 = \text{Exp}(70.4345943 - (7362.6981 / (\text{Tempg} + 273))) + 0.00695209 \cdot (\text{Tempg} + 273) - 9 \cdot$$

Log(Tempg + 273))

'Fraccion molar H2O

$$XH2O = Pv1 / (\text{Presg})$$

XH2O = Format(XH2O, "#,###.00")

'Fraccion molar H2S

$$XH2S = 1 - XH2O$$

XH2S = Format(XH2S, "#,###.00")

'Kmoles Totales,caudga es el caudal de gas acido

$$\text{GaMol} = \text{Caudg} / 22.4$$

GaMol = Format(GaMol, "#,###.0")

$$\text{H2S} = \text{GaMol} \cdot \text{XH2S}$$

H2S = Format(H2S, "#,###.0")

$$\text{H2OG} = \text{GaMol} \cdot \text{XH2O}$$

H2OG = Format(H2OG, "#,###.0")

'Kmoles oxígeno necesario

$$\text{O2EsTeq} = \text{H2S} \cdot 1.5 / 3$$

'Condiciones del aire,condiciones ambientales

$$Pv2 = \text{Exp}(70.4345943 - (7362.6981 / (\text{Tempair} + 273))) + 0.00695209 \cdot (\text{Tempair} + 273) - 9 \cdot$$

Log(Tempair + 273))

'fracción molar de agua

$$X1H2O = ((\text{Humedad} / 100) \cdot Pv2) / \text{Presair}$$

X1H2O = Format(X1H2O, "#,###.0")

'Calculo fracción molar de O2 en el aire

$$\text{XO2} = 0.21 \cdot (\text{Presair} - Pv2 \cdot (\text{Humedad} / 100)) / \text{Presair}$$

'fracción molar de N2

$$\text{XN2} = 1 - \text{X1H2O} - \text{XO2}$$

'moles Totales

$$\text{MToTAire} = \text{O2EsTeq} / \text{XO2}$$

MToTAire = Format(MToTAire, "#,###.0")

$$\text{N2} = \text{MToTAire} \cdot \text{XN2}$$

$$\text{H2OA} = \text{MToTAire} \cdot \text{X1H2O}$$

H2OA = Format(H2OA, "#,###.000")

'Calculo del aire estequiométrico

$$\text{AireEsTeq} = \text{MToTAire} \cdot 22.4$$

'AireEsTeq = FormaT(Val(AireEsTeq), "#,###.0")

'caudal total

CaudToTal = Format(AireEsTeq + Caudg, "#,###.0")

'Calcula la conversión Claus mediante el método Western-Research

'a emplear si el método elegido es cinetico en el inyector

$$\text{ConvIny} = 1.58 \cdot ((\text{XH2S} \wedge 1.099) \cdot \text{Exp}(-0.74 \cdot \text{XH2S}))$$

ConvIny = Format(ConvIny, "#,###.00")

End Sub

'Fin procedimiento

Private Sub TempRocio()

'Temperatura de rocío, en °C

$TRC = ((-2500\# / (\text{Log}(Sx) + 2.8808136 - 6.84359)) + 86.85) - 273.15$

TRC = Format(TRC, "#,###.0")

End Sub

'Fin procedimiento

Sub RendReal()

'Calculo del rendimiento real

'Exceso de aire

$\text{Exceso} = (\text{Caudair} - \text{AireEsTeq}) \cdot 100 / \text{AireEsTeq}$

Exceso = Format(Exceso, "#,###.00")

If Exceso > 50 Or Exceso < -50 Then

MsgBox "RaTio Aire/Gas Acido fuera de rango. " & Exceso & "% " & " InTroducir un nuevo caudal de aire", 48, "Mensaje de Error"

Caudair = InputBox("Caudal de aire (Nm3/h)", "DaTos de EnTrada")

Caudair = Format(Caudair, "#,###.0")

If Caudair = "" Then

MsgBox "InTroducir caudal de Aire", 48, "Mensaje de Error"

End If

$\text{Exceso} = (\text{AireEsTeq} - \text{Caudair}) \cdot 100 / \text{AireEsTeq}$

Exceso = Format(Exceso, "#,###.00")

End If

'Ajuste a las curvas de rendimiento

If Exceso > 0 Then

$\text{Rreal} = (-2.34375 \cdot ((\text{Exceso} / 100) ^ 2) + \text{ConvToT}) \cdot 100$

ElseIf Exceso < 0 Then

$\text{Rreal} = (-4.21875 \cdot ((\text{Exceso} / 100) ^ 2) + \text{ConvToT}) \cdot 100$

ElseIf Exceso = 0 Then

Rreal = ConvToT . 100

End If

Rreal = Format(Rreal, "#,###.0")

End Sub

'fin procedimiento

Private Sub Azengas()

'Calculo Azufre en el gas a la salida del condensador

'Temperatura y presión de entrada en el condensador

$MS = MT \cdot ((s2x + s3x + s4x + s5x + s6x + s7x + s8x) / p)$

MS = Format(MS, "#,###.0")

'Fracción entrada molar azufre

$Xs = MS / MT$

'Presión de vapor del azufre

$PVS = (10 ^ (6.84359 - 2500.12 / ((TS + 273.15) - 86.85))) / 760$

'Condiciones en el gas

'Temperatura de salida

$PVS1 = (10 ^ (6.84359 - 2500.12 / ((TouT + 273.15) - 86.85))) / 760$

$Xsg = PVS1 / p$

'moles Totales

$$\text{MolesToT} = (\text{MT} - \text{MS}) / (1 + \text{PVS})$$

$$\text{MolesToT} = \text{Format}(\text{MolesToT}, "\#,###.0")$$

'Moles de azufre condensados

$$\text{MsCond} = (\text{MS} - \text{MolesToT} \cdot \text{Xsg}) / (1 + \text{Xsg})$$

$$\text{MsCond} = \text{Format}(\text{MsCond}, "\#,###.00")$$

'Azufre en el gas

$$\text{Sgas} = \text{Format}(\text{Sgas}, "\#,###.000")$$

$$\text{Sgas} = \text{MS} - \text{MsCond}$$

'Fin procedimiento

End Sub

'Balance de energía en el cálculo del equilibrio

Sub EnergBal()

$$\text{MinS8} = 0$$

'Entalpías de formación cal/mol

$$\text{HS2} = 31.02$$

$$\text{HS6} = 27.78$$

$$\text{HS8} = 27.09$$

$$\text{HSO2} = -70.94$$

$$\text{HH2O} = -57.7979$$

$$\text{HH2S} = -4.77$$

$$\text{HS3} = 33.81$$

$$\text{HS4} = 34.84$$

$$\text{HS5} = 26.14$$

$$\text{HS7} = 27.17$$

$$\text{HN2} = 25$$

'Calores específicos

$$\text{Temp} = \text{TIN1}$$

$$\text{CSO2} = 6.147 + 0.013844 \cdot \text{Temp} - 0.000009103 \cdot \text{Temp}^2 + 0.00000002057 \cdot \text{Temp}^3$$

$$\text{CH2S} = 6.385 + 0.005704 \cdot \text{Temp} - 0.00000121 \cdot \text{Temp}^2$$

$$\text{CH2O} = 7.219 + 0.002374 \cdot \text{Temp} + 0.000000264 \cdot \text{Temp}^2$$

$$\text{CS2} = 8.58 + 0.0003 \cdot \text{Temp} - 0.0000000079 \cdot \text{Temp}^2$$

$$\text{CS3} = 12.854 + 0.00104 \cdot \text{Temp} - 0.0000001554 \cdot \text{Temp}^2$$

$$\text{CS4} = 19.092 + 0.0000783 \cdot \text{Temp} - 0.000000282 \cdot \text{Temp}^2$$

$$\text{CS5} = 25.558 + 0.0000253 \cdot \text{Temp} - 0.0000003771 \cdot \text{Temp}^2$$

$$\text{CS6} = 31.58 + 0.000012 \cdot \text{Temp} - 0.00000044 \cdot \text{Temp}^2$$

$$\text{CS7} = 37.038 + 0.0000613 \cdot \text{Temp} - 0.0000004723 \cdot \text{Temp}^2$$

$$\text{CS8} = 42.67 + 0.000086 \cdot \text{Temp} - 0.000000311 \cdot \text{Temp}^2$$

$$\text{CN2} = 6.4492 + 0.0014125 \cdot \text{Temp} - 0.0000000807 \cdot \text{Temp}^2$$

'Capacidades caloríficas

$$\text{CpinSO2} = \text{CSO2}$$

$$\text{CpinH2S} = \text{CH2S}$$

$$\text{CpinH2O} = \text{CH2O}$$

$$\text{CpinS2} = \text{CS2}$$

$$\text{CpinS3} = \text{CS3}$$

$$\text{CpinS4} = \text{CS4}$$

$$\text{CpinS5} = \text{CS5}$$

$$\text{CpinS6} = \text{CS6}$$

$$\text{CpinS7} = \text{CS7}$$

CpinS8 = CS8

CpinN2 = CN2

'Calor referencia

TRef = 298.15

Temp = TRef

'CpCalc

CSO2 = 6.147 + 0.013844 . Temp - 0.000009103 . Temp ^ 2 + 0.000000002057 . Temp ^ 2

CH2S = 6.385 + 0.005704 . Temp - 0.00000121 . Temp ^ 2

CH2O = 7.219 + 0.002374 . Temp + 0.000000264 . Temp ^ 2

CS2 = 8.58 + 0.0003 . Temp - 0.0000000079 . Temp ^ 2

CS3 = 12.854 + 0.00104 . Temp - 0.0000001554 . Temp ^ 2

CS4 = 19.092 + 0.0000783 . Temp - 0.000000282 . Temp ^ 2

CS5 = 25.558 + 0.0000253 . Temp - 0.0000003771 . Temp ^ 2

CS6 = 31.58 + 0.000012 . Temp - 0.00000044 . Temp ^ 2

CS7 = 37.038 + 0.0000613 . Temp - 0.0000004723 . Temp ^ 2

CS8 = 42.67 + 0.000086 . Temp - 0.000000311 . Temp ^ 2

CN2 = 6.4492 + 0.0014125 . Temp - 0.0000000807 . Temp ^ 2

CprefSO2 = CSO2

CprefH2S = CH2S

CprefH2O = CH2O

CprefS2 = CS2

CprefS3 = CS3

CprefS4 = CS4

CprefS5 = CS5

CprefS6 = CS6

CprefS7 = CS7

CprefS8 = CS8

CprefN2 = CN2

'calor de entrada

QinSO2 = MinSO2 . (CpinSO2 . TIN1 - CprefSO2 . TRef)

QinH2S = MinH2S . (CpinH2S . TIN1 - CprefH2S . TRef)

QinH2O = MinH2O . (CpinH2O . TIN1 - CprefH2O . TRef)

QinS2 = MinS2 . (CpinS2 . TIN1 - CprefS2 . TRef)

QinS3 = MinS3 . (CpinS3 . TIN1 - CprefS3 . TRef)

QinS4 = MinS4 . (CpinS4 . TIN1 - CprefS4 . TRef)

QinS5 = MinS5 . (CpinS5 . TIN1 - CprefS5 . TRef)

QinS6 = MinS6 . (CpinS6 . TIN1 - CprefS6 . TRef)

QinS7 = MinS7 . (CpinS7 . TIN1 - CprefS7 . TRef)

QinS8 = MinS8 . (CpinS8 . TIN1 - CprefS8 . TRef)

QinN2 = MinN2 . (CpinN2 . TIN1 - CprefN2 . TRef)

Dim Qin

Qin = QinSO2 + QinH2S + QinH2O + QinS2 + QinS3 + QinS4 + QinS5 + QinS6 + QinS7 +
QinS8 + QinN2

'Condiciones de salida

Temp = TOUT1

EquiClaus

'CpCalc

CSO2 = 6.147 + 0.013844 . Temp - 0.000009103 . Temp ^ 2 + 0.000000002057 . Temp ^ 2

$CH2S = 6.385 + 0.005704 \cdot Temp - 0.00000121 \cdot Temp^2$
 $CH2O = 7.219 + 0.002374 \cdot Temp + 0.000000264 \cdot Temp^2$
 $CS2 = 8.58 + 0.0003 \cdot Temp - 0.0000000079 \cdot Temp^2$
 $CS3 = 12.854 + 0.00104 \cdot Temp - 0.0000001554 \cdot Temp^2$
 $CS4 = 19.092 + 0.0000783 \cdot Temp - 0.000000282 \cdot Temp^2$
 $CS5 = 25.558 + 0.0000253 \cdot Temp - 0.0000003771 \cdot Temp^2$
 $CS6 = 31.58 + 0.000012 \cdot Temp - 0.00000044 \cdot Temp^2$
 $CS7 = 37.038 + 0.0000613 \cdot Temp - 0.0000004723 \cdot Temp^2$
 $CS8 = 42.67 + 0.000086 \cdot Temp - 0.000000311 \cdot Temp^2$
 $CN2 = 6.4492 + 0.0014125 \cdot Temp - 0.0000000807 \cdot Temp^2$

$CpouTSO2 = CSO2$
 $CpouTH2S = CH2S$
 $CpouTH2O = CH2O$
 $CpouTS2 = CS2$
 $CpouTS3 = CS3$
 $CpouTS4 = CS4$
 $CpouTS5 = CS5$
 $CpouTS6 = CS6$
 $CpouTS7 = CS7$
 $CpouTS8 = CS8$
 $CpouTN2 = CN2$

'calor de salida

$QouTSO2 = MouTSO2 \cdot (CpouTSO2 \cdot Temp - CprefSO2 \cdot TRef)$
 $QouTH2S = MouTH2S \cdot (CpouTH2S \cdot Temp - CprefH2S \cdot TRef)$
 $QouTH2O = MouTH2O \cdot (CpouTH2O \cdot Temp - CprefH2O \cdot TRef)$
 $QouTS2 = MouTS2 \cdot (CpouTS2 \cdot Temp - CprefS2 \cdot TRef)$
 $QouTS3 = MouTS3 \cdot (CpouTS3 \cdot Temp - CprefS3 \cdot TRef)$
 $QouTS4 = MouTS4 \cdot (CpouTS4 \cdot Temp - CprefS4 \cdot TRef)$
 $QouTS5 = MouTS5 \cdot (CpouTS5 \cdot Temp - CprefS5 \cdot TRef)$
 $QouTS6 = MouTS6 \cdot (CpouTS6 \cdot Temp - CprefS6 \cdot TRef)$
 $QouTS7 = MouTS7 \cdot (CpouTS7 \cdot Temp - CprefS7 \cdot TRef)$
 $QouTS8 = MouTS8 \cdot (CpouTS8 \cdot Temp - CprefS8 \cdot TRef)$
 $QouTN2 = MouTN2 \cdot (CpouTN2 \cdot Temp - CprefN2 \cdot TRef)$

Dim QouT

$QouT = QouTSO2 + QouTH2S + QouTH2O + QouTS2 + QouTS3 + QouTS4 + QouTS5 +$
 $QouTS6 + QouTS7 + QouTS8 + QouTN2$

'Calor de Reaccion

$ReacSO2 = (MouTSO2 - MinSO2) \cdot HSO2 \cdot 1000 \cdot 0.55$
 $ReacH2S = (MouTH2S - MinH2S) \cdot HH2S \cdot 1000$
 $ReacH2O = (MouTH2O - MinH2O) \cdot HH2O \cdot 1000$
 $ReacS2 = (MouTS2 - MinS2) \cdot HS2 \cdot 1000$
 $ReacS3 = (MouTS3 - MinS3) \cdot HS3 \cdot 1000$
 $ReacS4 = (MouTS4 - MinS4) \cdot HS4 \cdot 1000$
 $ReacS5 = (MouTS5 - MinS5) \cdot HS5 \cdot 1000$
 $ReacS6 = (MouTS6 - MinS6) \cdot HS6 \cdot 1000$
 $ReacS7 = (MouTS7 - MinS7) \cdot HS7 \cdot 1000$
 $ReacS8 = (MouTS8 - MinS8) \cdot HS8 \cdot 1000$

Dim Qreac

$Qreac = ReacSO2 + ReacH2S + ReacH2O + ReacS2 + ReacS3 + ReacS4 + ReacS5 + ReacS6 +$
 $ReacS7 + ReacS8$

'Balance de energia

QTOT = Qin + Qreac . 0.7 - Qout

'Calculo actividad del catalizador

Actividad = QTOT . 100 / (Qin + Qreac)

Temp = Actividad . (TOUT1 - 273) / 100 + (TOUT1 - 273)

If Actividad <= 0 Then

Actividad = 0

End If

'Fin Procedimiento

End Sub

'Llamada a la ayuda del sistema

Private Sub Ayuda_Click()

Dim Result%

'... Display The conTenTs Topic of your help file

Result% = WinHelp(Me.hWnd, App.HelpFile, HELP_INDEX, CLng(0))

End Sub

'Caracterización de la carga

EsTequiom

Dim agua

agua = XH2O . GaMol + X1H2O . MToTAire

agua = Format(Val(agua), "#,###.000")

InyH2o = agua

InyH2S = H2S

'Conversion inyector

Temp = 1000

p = Format(p, "#,###.0")

p = Pin

InyecTor

Tinysal = Temp - 273

'Procedimiento del cálculo de equilibrio EquiClaus

Conv1 = Conv

Conv1 = ConvIny

Conv1 = Format(Conv1, "#,###.0000")

Conv1R = Conv1

'salidas a pantalla

XH2O = Format(XH2O . 100, "#,###.000")

XH2S = Format(XH2S . 100, "#,###.000")

GaH2S = H2S

AireH2O = H2OA

Caudaire = AireEsTeq

X1H2O = Format(MToTAire . X1H2O, "#,###.000")

GaH2O = H2OG

CaudToTal = Format(CaudToTal, "#,###.0")

CaudIny = CaudToTal

E1Ccaud = MT . 22.4

E1CH2O = MouTH2O

E1CH2S = MouTH2S

E1CSO2 = MouTSO2

SxToT = Format(SxToT, "#,###.000")
 E1CSx = SxToT
 TS = T1econc
 TouT = T1sconc
 PS = p
 Azengas
 S1Ccaud = MolesToT . 22.4
 S1CH2O = MouTH2O
 S1CH2S = MouTH2S
 S1CSO2 = MouTSO2
 Sgas = Format(Sgas, "#,###.00")
 S1CSx = Sgas
 Sprod1C = MsCond . 32
 Pres1C = p
'Conversion 1Reactor
 p = (Pin) / 2
 R1Pres = p
 TIN1 = R1e + 273
 TOUT1 = R1e + 82 + 273
 EnergBal
 Actividad1 = Format(Actividad1, "#,###.00")
 Actividad1 = 100 - Actividad
 R1seq = Temp
 R1seq = Format(R1seq, "#,###.00")
 Conv2 = Conv
 Conv2 = Format(Conv2, "#,###.0000")
 Conv2R = Conv2 . 100
 Sx = Rsx
 TempRocio
 Dim Procio1R
 Rocio1R = TRC
 TRC = Format(TRC, "#,###.0")
'Condensacion del azufre
 C2Pres = p
 E1RCaud = MolesToT . 22.4
 S1RCaud = MT . 22.4
 S1RH2O = MouTH2O
 S1RH2S = MouTH2S
 S1RSO2 = MouTSO2
 SxToT = Format(SxToT, "#,###.000")
 S1RSx = SxToT
 E2Ccaud = MT . 22.4
 TS = R1seq
 TouT = T2sconc
 PS = p
 Azengas
 S2Ccaud = MolesToT . 22.4
 E2RCaud = MolesToT . 22.4
 S2CH2O = MouTH2O
 S2CH2S = MouTH2S

S2CSO2 = MouTSO2
 Sgas = Format(Sgas, "#,###.00")
 S2CSx = Sgas
 Sprod2C = MsCond . 32
'Conversión 2 Reactor
 p = (Pin) / 3
 p = Format(p, "#,###.0")
 R2Pres = p
 TIN1 = R2e + 273
 TOUT1 = R2e + 10 + 273
 EnergBal
 Actividad2 = Format(Actividad2, "#,###.00")
 Actividad2 = 100 - Actividad
 R2seq = Temp
 R2seq = Format(R2seq, "#,###.00")
 Conv3 = Conv
 Conv3 = Format(Conv3, "#,###.0000")
 Conv3R = Conv3 . 100
 Sx = Rsx
 TempRocio
 Dim Procio2R
 Rocio2R = TRC
 Procio2R = Format(Procio2R, "#,###.0")
 S2RCaud = MT . 22.4
 E3CCaud = MT . 22.4
 S2RH2O = MouTH2O
 S2RH2S = MouTH2S
 S2RSO2 = MouTSO2
 SxToT = Format(SxToT, "#,###.000")
 S2RSx = SxToT
'Condensacion del azufre
 TS = R2seq
 TouT = T3sconc
 PS = p
 Azengas
 C3Pres = p
 S3Ccaud = MolesToT . 22.4
 S3CH2O = MouTH2O
 S3CH2S = MouTH2S
 S3CSO2 = MouTSO2
 Sgas = Format(Sgas, "#,###.000")
 S3CSx = Sgas
 Sprod3C = MsCond . 32
'Conversión total estequiométrica
 ConvToT = (Conv1 + ((1 - Conv1) . Conv2 . Conv3))
 ConvToT = Format(ConvToT, "#,###.0000")
 ConvEsteq = ConvToT . 100
'Conversion real
 RendReal
 ConvNE = Rreal

Rreal = Format(Rreal, "#,###.00")

Exces = Exceso

'Otros datos de interes

Dim rraTio

rraTio = (2 - Exceso - 2 * Rreal) / (1 + Exceso - Rreal)

rraTio = Format(rraTio, "#,###.0")

Ratio = rraTio

Ratioestq = 2

Dim Tsprod1

Tsprod1 = ((H2S - MouTH2S - MouTSO2) * 32 * 24) / 1000

Tsprod1 = Format(Tsprod1, "#,###.0")

Tsprodestq = Tsprod1

If Exceso = 0 Then

Tsprod = Tsprod1

Else

Tsprod = Tsprod1 * Rreal / 100

End If

'Incinerador

Dim Incso21

Dim Inch2s1

Incso21 = (MouTSO2 + (Eficacia / 100) * MouTH2S)

Incso21 = Format(Incso21, "#,###.000")

IncSO2 = Incso21

Inch2s1 = (1 - Eficacia / 100) * MouTH2S

Inch2s1 = Format(Inch2s1, "#,###.000")

InCH2S = Inch2s1

InCaud = (MolesToT * 22.4 * (0.073 * AireExceso) + 1278)

InCaud = Format(InCaud, "#,###.0")

IncCaud = InCaud

EmSO2 = (Incso21 * 64) / 3600

Label23 = "EnTrada"

Label24 = "Salida"

'Manejo de errores

RuTinError:

InDaTos

MousePointer = 0

Resume Next

MousePointer = 0

End Sub

'Visualización de los datos de entrada al modelo

Private Sub DaTos_Click()

Dim TDaTo As String, Espacio As String

Espacio = Chr\$(10) & Chr\$(13) & Chr\$(10) & Chr\$(13)

'Visualizar mensajes con lo datos de carga

TDaTo = " Caudal de Aire " & Caudair & " Nm3/h"

TDaTo = TDaTo & Espacio & "Caudal de gas ácido " & Caudg & " Nm3/h"

TDaTo = TDaTo & Espacio & "Presión del InyecTor " & Pin & " Kg/cm2"

'TDaTo = TDaTo & Espacio & "TemperaTura de enTrada 1° Condensador" & T1econc & Chr\$(10) & "°C"

```

TDaTo = TDaTo & Espacio & "TemperaTura de salida del 1° Condensador" & T1sconc &
Chr$(10) & "°C"
TDaTo = TDaTo & Espacio & "Temperaturas 1° Reactor " & R1e & "-" & R1s & "°C"
TDaTo = TDaTo & Espacio & "TemperaTura de salida 2° Condensador " & T2sconc &
Chr$(10) & "°C"
TDaTo = TDaTo & Espacio & "Temperaturas 2° Reactor " & R2e & "-" & R2s & "°C"
TDaTo = TDaTo & Espacio & "TemperaTura 1° Condensador " & T1econc & "-" &
T1sconc & " °C"
TDaTo = TDaTo & Espacio & "TemperaTura 2° Condensador " & T2econc & "-" &
T2sconc & "°C"
TDaTo = TDaTo & Espacio & "TemperaTura 3° Condensador " & T3econc & "-" &
T3sconc & "°C"
TDaTo = TDaTo & Espacio & "Humedad del aire (%)" & Humedad
MsgBox TDaTo, 64, "DaTos de enTrada de la simulación"
End Sub

```

```
Sub EquiClaus()
```

```
'A emplear en los reactores y en el inyector si se elige
'el método equilibrio.Usa el método Gamson-Elkins
```

```
'ratio
```

```
Dim R
```

```
R = 2
```

```
'Constantes de equilibrio
```

```
k5 = (Exp((166.379 - 0.0002 * Temp - 101190 / Temp + 72000 / Temp ^ 2 - 7.66 * Log(Temp)) /
1.9869))
```

```
k6 = (Exp((56.708 - 0.00006667 * Temp - 28281 / Temp + 24000 / Temp ^ 2 - 2.553 * Log(Temp)) /
1.9869))
```

```
k7 = (Exp((55.749 - 0.00006667 * Temp - 29874 / Temp + 24000 / Temp ^ 2 - 2.553 * Log(Temp)) /
1.9869))
```

```
k8 = (Exp((168.388 - 0.0002 * Temp - 100348 / Temp + 72000 / Temp ^ 2 - 7.66 * Log(Temp)) /
1.9869))
```

```
k9 = (Exp((12.26 - 0.00001667 * Temp - 6615 / Temp + 6000 / Temp ^ 2 - 0.6383 * Log(Temp)) /
1.9869))
```

```
k10 = (Exp((9.53 - 0.000008333 * Temp - 5945 / Temp + 3000 / Temp ^ 2 - 0.3192 * Log(Temp)) /
1.9869))
```

```
k3 = Exp(-(11406.8 - (14.3313 * Temp)) / (1.9869 * Temp))
```

```
'Iteración
```

```
a = 300000000#
```

```
Do
```

```
'Presiones parciales de las diferentes especies
```

```
s2x = ((k3 * R ^ 2) / a) ^ 0.666666666
```

```
s3x = ((s2x ^ 3) / k6) ^ 0.5
```

```
s4x = ((s2x ^ 2) / k7)
```

```
s5x = ((s2x ^ 5) / k8) ^ 0.5
```

```
s8x = ((s2x ^ 4) / k5)
```

```
s6x = (k9 * (s8x ^ 0.75))
```

```
s7x = ((s8x ^ 0.875) * k10)
```

ph2o = (((p - (s2x + s3x + s4x + s5x + s6x + s7x + s8x)) / (R + 4.76) + (2 . s2x + 3 . s3x + 4 . s4x + 5 . s5x + 6 . s6x + 7 . s7x + 8 . s8x)) / 1.48)

pso2 = ((ph2o ^ 2) / a) ^ 0.3333333333

ph2s = R . pso2

pn2 = p - (s2x + s2x + s4x + s5x + s6x + s7x + s8x) - pso2 - ph2s - ph2o

h2oc = pso2 + 2 . s2x + 3 . s3x + 4 . s4x + 5 . s5x + 6 . s6x + 7 . s7x + 8 . s8x

'A calculada

ac = (h2oc ^ 2) / (pso2 ^ 3)

Error = ((a - ac) . 100) / a

'Comprueba si sigue la iteración

If Error < 0# Then

Error = -Error

End If

If Error > 0 Then

a = ac

End If

Loop Until Error < 0.0000000001

'Valor de la conversión

Rsx = (2 . s2x + 3 . s3x + 4 . s4x + 5 . s5x + 6 . s6x + 7 . s7x + 8 . s8x)

Conv = Rsx / (Rsx + pso2 + ph2s)

'moles totales

MT = N2 / (pn2 / p)

MT = Format(MT, "#,###.0")

MouTSO2 = MT . (pso2 / p)

MouTSO2 = Format(MouTSO2, "#,###.000")

MouTH2S = MT . (ph2s / p)

MouTH2S = Format(MouTH2S, "#,###.000")

MouTH2O = MT . (ph2o / p)

MouTH2O = Format(MouTH2O, "#,###.000")

MouTS2 = MT . (s2x / p)

MouTS2 = Format(MouTS2, "#,###.000")

MouTS3 = MT . (s3x / p)

MouTS3 = Format(MouTS3, "#,###.000")

MouTS4 = MT . (s4x / p)

MouTS4 = Format(MouTS4, "#,###.000")

MouTS5 = MT . (s5x / p)

MouTS5 = Format(MouTS5, "#,###.000")

MouTS6 = MT . (s6x / p)

MouTS6 = Format(MouTS6, "#,###.000")

MouTS7 = MT . (s7x / p)

MouTS7 = Format(MouTS7, "#,###.000")

MouTS8 = MT . (s8x / p)

MouTS8 = Format(MouTS8, "#,###.000")

SxToT = Format(SxToT, "#,###.000")

SxToT = MT . ((s2x + s3x + s4x + s5x + s6x + s7x + s8x) / p)

End Sub

Sub InyecTor()

'A emplear en el inyector si se elige

'el método equilibrio.Usa el método Gamson-Elkins

'ratio

Dim R

R = 2

Dim CINYECT

CINYECT = ConvIny

'bucle

Do

'Llamada a la subrutina de cálculo del equilibrio

EquilClaus()

'Valor de la conversión

$R_{sx} = (2 \cdot s_{2x} + 3 \cdot s_{3x} + 4 \cdot s_{4x} + 5 \cdot s_{5x} + 6 \cdot s_{6x} + 7 \cdot s_{7x} + 8 \cdot s_{8x})$

$Conv = R_{sx} / (R_{sx} + p_{so2} + ph_{2s})$

Temp = Temp + 50

Loop Until Conv >= Val(CINYECT) - 0.05

'moles totales

$MT = N_2 / (p_{n2} / p)$

MT = Format(MT, "#,###.0")

'Moles entrada

$Min_{N_2} = MT \cdot (p_{n2} / p)$

$Min_{SO_2} = MT \cdot (p_{so2} / p)$

$Min_{H_2S} = MT \cdot (ph_{2s} / p)$

$Min_{H_2O} = MT \cdot (ph_{2o} / p) - 2$

MinS2 = 0

MinS3 = 0

MinS4 = 0

MinS5 = 0

MinS6 = 0

MinS7 = 0

$Min_{S_8} = MS - MS \cdot 0.1$

$Mou_{TSO_2} = MT \cdot (p_{so2} / p)$

MouTSO2 = Format(MouTSO2, "#,###.000")

$Mou_{TH_2S} = MT \cdot (ph_{2s} / p)$

MouTH2S = Format(MouTH2S, "#,###.000")

$Mou_{TH_2O} = MT \cdot (ph_{2o} / p) \cdot 0.9$

MouTH2O = Format(MouTH2O, "#,###.000")

$Mou_{TS_2} = MT \cdot (s_{2x} / p)$

MouTS2 = Format(MouTS2, "#,###.000")

$Mou_{TS_3} = MT \cdot (s_{3x} / p)$

MouTS3 = Format(MouTS3, "#,###.000")

$Mou_{TS_4} = MT \cdot (s_{4x} / p)$

MouTS4 = Format(MouTS4, "#,###.000")

$Mou_{TS_5} = MT \cdot (s_{5x} / p)$

MouTS5 = Format(MouTS5, "#,###.000")

$Mou_{TS_6} = MT \cdot (s_{6x} / p)$

MouTS6 = Format(MouTS6, "#,###.000")

$Mou_{TS_7} = MT \cdot (s_{7x} / p)$

MouTS7 = Format(MouTS7, "#,###.000")

$Mou_{TS_8} = MT \cdot (s_{8x} / p)$

MouTS8 = Format(MouTS8, "#,###.000")

$Mou_{TN_2} = MT \cdot (p_{n2} / p)$

```
SxToT = Format(SxToT, "#,###.000")
SxToT = MT . ((s2x + s3x + s4x + s5x + s6x + s7x + s8x) / p)
End Sub
```

```
Private Sub MolesIn()
MinSO2 = MT . (pso2 / p)
MinH2S = MT . (ph2s / p)
MinH2O = MT . (ph2o / p)
MinS2 = 0
MinS3 = 0
MinS4 = 0
MinS5 = 0
MinS6 = 0
MinS7 = 0
MinS8 = MS
End Sub
```

**Fin del procedimiento de simulacion de la
unidadCLAUS**=====

'Modelo de dispersión atmosférica

'Revisión 4

Option Explicit

'Variables implicadas

```
Dim xx
Dim vs
Dim xf
Dim dh
Dim s
Dim dh1
Dim dh2
Dim he
Dim conc
Dim sy
Dim sz
Dim conmax
Dim zm
Dim vv
Dim w
Dim mmt
```

'Calculo de los parametros de dispersión sx y sy

Sub CalConc()

'Variación de la x

'Calculo de las sy y sz

'tipo rural/A

```
If Entrada!rur.Value = True And Entrada!a.Value = True And xx < 0.1 Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (24.167 - 2.5334 . Log(xx)))
sz = 122.8 . xx ^ 0.9447
End If
If rur.Value = True And a.Value = True And 0.1 <= xx <= 0.15 Then
```

```

sz = 158.08 . xx ^ 1.0542
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (24.167 - 2.5334 . Log(xx)))
End If
If rur.Value = True And a.Value = True And 0.16 <= xx <= 0.2 Then
sz = 170.22 . xx ^ 1.0932
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (24.167 - 2.5334 . Log(xx)))
End If
If rur.Value = True And a.Value = True And 0.21 <= xx <= 0.25 Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (24.167 - 2.5334 . Log(xx)))
sz = 179.52 . xx ^ 1.1262
End If
If rur.Value = True And a.Value = True And 0.26 <= xx <= 0.3 Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (24.167 - 2.5334 . Log(xx)))
sz = 217.41 . xx ^ 1.2644
End If
If a.Value = True And a.Value = True And 0.31 <= xx <= 0.4 Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (24.167 - 2.5334 . Log(xx)))
sz = 258.89 . xx ^ 1.4094
End If
If a.Value = True And rur.Value = True And 0.41 <= xx <= 0.5 Then
sz = 346.75 . xx ^ 1.7283
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (24.167 - 2.5334 . Log(xx)))
End If
If rur.Value = True And a.Value = True And 0.51 <= xx <= 3.1 Then
sz = 453.85 . xx ^ 2.1166
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (24.167 - 2.5334 . Log(xx)))
End If
If rur.Value = True And a.Value = True And xx >= 3.11 Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (24.167 - 2.5334 . Log(xx)))
sz = 5000
End If
'tipo rural/b
If rur.Value = True And b.Value = True Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (18.333 - 1.8096 . Log(xx)))
End If
If rur.Value = True And b.Value = True And xx <= 0.2 Then
sz = 90.673 . xx ^ 0.93198
End If
If rur.Value = True And b.Value = True And 0.21 <= xx <= 0.4 Then
sz = 98.483 . xx ^ 0.98332
End If
If rur.Value = True And b.Value = True And xx > 0.4 Then
sz = 109.3 . xx ^ 1.0971
End If
'tipo rural/C
If Entrada!rur.Value = True And Entrada!c.Value = True Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (12.5 - 1.0857 . Log(xx)))
sz = 61.141 . xx ^ 0.91465
End If
'tipo rural/D

```

```

If Entrada!rur.Value = True And Entrada!d.Value = True Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (8.333 - 0.72382 . Log(xx)))
End If
If rur.Value = True And d.Value = True And xx <= 0.3 Then
sz = 34.459 . xx ^ 0.86974
End If
If rur.Value = True And d.Value = True And 0.31 <= xx <= 1 Then
sz = 32.093 . xx ^ 0.81066
End If
If rur.Value = True And d.Value = True And 1.01 <= xx <= 3 Then
sz = 32.093 . xx ^ 0.64403
End If
If rur.Value = True And d.Value = True And 3.01 <= xx <= 10 Then
sz = 33.504 . xx ^ 0.60486
End If
If rur.Value = True And d.Value = True And 10.1 <= xx <= 30 Then
sz = 36.65 . xx ^ 0.56589
End If
If rur.Value = True And d.Value = True And xx >= 30 Then
sz = 44.053 . xx ^ 0.51179
End If
'tipo rural/e
If Entrada!rur.Value = True And Entrada!e.Value = True Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (6.25 - 0.54287 . Log(xx)))
End If
If rur.Value = True And e.Value = True And xx <= 0.1 Then
sz = 24.26 . xx ^ 0.8366
End If
If rur.Value = True And e.Value = True And 0.11 <= xx <= 0.3 Then
sz = 23.331 . xx ^ 0.81956
End If
If rur.Value = True And e.Value = True And 0.31 <= xx <= 1 Then
sz = 21.628 . xx ^ 0.7566
End If
If rur.Value = True And e.Value = True And 1.01 <= xx <= 2 Then
sz = 21.628 . xx ^ 0.63077
End If
If rur.Value = True And e.Value = True And 2.01 <= xx <= 4 Then
sz = 22.534 . xx ^ 0.57154
End If
If rur.Value = True And e.Value = True And 4.01 <= xx <= 10 Then
sz = 24.703 . xx ^ 0.50527
End If
If rur.Value = True And e.Value = True And 10.01 <= xx <= 20 Then
sz = 26.97 . xx ^ 0.46713
End If
If rur.Value = True And e.Value = True And 20.01 <= xx <= 40 Then
sz = 35.42 . xx ^ 0.37615
End If
If rur.Value = True And e.Value = True And xx > 40 Then

```



```

sz = 47.618 . xx ^ 0.29592
End If
'tipo rural/f
If Entrada!rur.Value = True And Entrada!f.Value = True Then
sy = 465.11628 . xx . Tan(0.017453293 . (4.1667 - 0.36191 . Log(xx)))
End If
If rur.Value = True And f.Value = True And xx <= 0.2 Then
sz = 15.209 . xx ^ 0.81558
End If
If rur.Value = True And f.Value = True And 0.21 <= xx <= 0.7 Then
sz = 14.457 . xx ^ 0.78407
End If
If rur.Value = True And f.Value = True And 0.71 <= xx <= 1 Then
sz = 13.953 . xx ^ 0.68465
End If
If rur.Value = True And f.Value = True And 1.01 <= xx <= 2 Then
sz = 14.823 . xx ^ 0.54503
End If
If rur.Value = True And f.Value = True And 3.01 <= xx <= 7 Then
sz = 16.187 . xx ^ 0.4649
End If
If rur.Value = True And f.Value = True And 7.01 <= xx <= 15 Then
sz = 17.836 . xx ^ 0.41507
End If
If rur.Value = True And f.Value = True And 15.01 <= xx <= 30 Then
sz = 22.651 . xx ^ 0.32681
End If
If rur.Value = True And f.Value = True And 30.01 <= xx <= 60 Then
sz = 27.074 . xx ^ 0.27436
End If
If rur.Value = True And f.Value = True And xx > 60 Then
sz = 34.219 . xx ^ 0.21716
End If
'tipo urbano/a
If Entrada!urb.Value = True And Entrada!a.Value = True Then
sy = 320 . xx . (1 + 0.4 . xx) ^ (-0.5)
sz = 240 . xx . (1 + xx) ^ 0.5
End If
'tipo urbano/b
If Entrada!urb.Value = True And Entrada!b.Value = True Then
sy = 320 . xx . (1 + 0.4 . xx) ^ (-0.5)
sz = 240 . xx . (1 + xx) ^ 0.5
End If
'tipo urbano/c
If Entrada!urb.Value = True And Entrada!c.Value = True Then
sy = 220 . xx . (1 + 0.4 . xx) ^ (-0.5)
sz = 200 . xx
End If
'tipo urbano/d
If Entrada!urb.Value = True And Entrada!d.Value = True Then

```

```

sy = 160 . xx . (1 + 0.4 . xx) ^(-0.5)
sz = 140 . xx . (1 + 0.3 . xx) ^-0.5
End If
'tipo urbano/e
If Entrada!urb.Value = True And Entrada!e.Value = True Then
sy = 110 . xx . (1 + 0.4 . xx) ^(-0.5)
sz = 80 . xx . (1 + 1.5 . xx) ^-0.5
End If
'tipo urbano/f
If Entrada!urb.Value = True And Entrada!f.Value = True Then
sy = 110 . xx . (1 + 0.4 . xx) ^(-0.5)
sz = 80 . xx . (1 + 1.5 . xx) ^(-0.5)
End If
'Calculo de la concentración y altura efectiva
Dim zz
Dim mn
Dim yy

'velocidad del viento
Dim p
Dim ll
If urb.Value = True And a.Value = True Then
p = 0.15
ElseIf urb.Value = True And b.Value = True Then
p = 0.15
ElseIf urb.Value = True And c.Value = True Then
p = 0.2
ElseIf urb.Value = True And d.Value = True Then
p = 0.25
ElseIf urb.Value = True And e.Value = True Then
p = 0.3
ElseIf urb.Value = True And f.Value = True Then
p = 0.3
ElseIf rur.Value = True And a.Value = True Then
p = 0.07
ElseIf rur.Value = True And b.Value = True Then
p = 0.07
ElseIf rur.Value = True And c.Value = True Then
p = 0.1
ElseIf rur.Value = True And d.Value = True Then
p = 0.15
ElseIf rur.Value = True And e.Value = True Then
p = 0.35
ElseIf rur.Value = True And f.Value = True Then
p = 0.55
End If
h.Text = Format(Val(h.Text), "#,###.00")
Vref.Text = Format(Val(Vref.Text), "#,###.00")
ll = Val(h.Text) / Val(Vref.Text)
u.Text = Format(Val(u.Text), "#,###.00")

```

```

vv = u.Text . (ll) ^ p
'calculo de xf
ca.Text = Format(Val(ca.Text), "#,###.00")
Id.Text = Format(Val(Id.Text), "#,###.00")
vs = ca.Text / (3.1416 . Id.Text ^ 2 / 4)
tc.Text = Format(Val(tc.Text), "#,###.00")
ta.Text = Format(Val(ta.Text), "#,###.00")
w = Val(tc.Text) - Val(ta.Text)
mmt = (9.8 / 4) . vs . Id.Text ^ 2 . w / tc.Text
If e.Value = False And f.Value = False And mmt < 55 Then
xf = 49 . mmt ^ (5 / 8)
End If
If mmt > 55 And f.Value = False And e.Value = False Then
xf = 119 . mmt ^ (2 / 5)
End If
If e.Value = True Then
xf = 3.14 . vv / ((0.02 . 9.8 / ta.Text) ^ (1 / 2))
End If
If f.Value = True Then
xf = 3.14 . vv / ((0.035 . 9.8 / ta.Text) ^ (1 / 2))
End If
'Calculo dh
If e.Value = False Or f.Value = False And mmt > 55 Then
dh = 38.71 . (mmt ^ 0.6) / vv
End If
If e.Value = False And f.Value = False And mmt < 55 Then
dh = 21.425 . (mmt ^ 0.75) / vv
End If
If e.Value = True Then
dh = (2.6 . mmt / (vv . (0.02 . 9.8 / ta.Text)) ^ 0.03)
End If
If f.Value = True Then
dh = (2.6 . mmt / (vv . (0.035 . 9.8 / ta.Text)) ^ 0.03)
End If
'Altura efectiva
he = h.Text + dh
'estimación de la altura de mezcla
If e.Value = False And f.Value = False Then
zm = 320 . vv
End If
If e.Value = True Or f.Value = True Then
zm = 10000
End If
If zm < he Then
he = he + 1
End If
'Concentración de inmisión
Y.Text = Format(Val(Y.Text), "#,###.00")
z.Text = Format(Val(z.Text), "#,###.00")
yy = Exp(-0.5 . (Y.Text / sy) ^ 2)

```

```

zz = Exp(-0.5 . ((z.Text - he) / sz) ^ 2)
nn = Exp(-0.5 . ((z.Text + he) / sz) ^ 2)
em.Text = Format(Val(em.Text), "#,###.00")
conc = (em.Text . 1000000 / (2 . 3.1416 . vv . sy . sz)) . yy . (zz + nn)
'Concentración máxima
Dim hh
hh = Exp(-0.5 . (he / sz) ^ 2)
conmax = (em.Text . 1000000 / (3.1416 . vv . sy . sz)) . hh
End Sub
'boton de cancelación
Private Sub Cmdcancel_Click()
clear
End Sub

'Manejo de errores
Private Sub altesf_KeyPress(KeyAscii As Integer)
he = Chr(KeyAscii)
If he <> a Then
KeyAscii = 0
Beep
End If
End Sub
'Manejo de errores
Private Sub altmez_KeyPress(KeyAscii As Integer)
zm = Chr(KeyAscii)
If zm <> a Then
KeyAscii = 0
Beep
End If
End Sub
'Manejo de errores
Private Sub ca_KeyPress(KeyAscii As Integer)
'ca = Chr(KeyAscii)
'If ca < "0" Or ca > "9" Then
' KeyAscii = 0
' Beep
' End If
End Sub
'ejecución del modelo
If h.SelLength > 4 Then
Beep
h.Text = ""
h.SetFocus
Exit Sub
End If

h = Format(Val(h.Text), "#,###.00")
If h <= 0.01 Or h = "" Then
MsgBox "Introducir altura de chimenea en metros", 48, "Mensaje de Error"
h.Text = ""

```

```

h.SetFocus
panel.Caption = "Valor en metros."
Exit Sub
End If

```

```

If Id.SelLength > 4 Then
Beep
Id.Text = ""
Id.SetFocus
Exit Sub
End If

```

```

Id = Format(Val(Id.Text), "#,###.00")
If Id <= 0.01 Or Id = "" Then
MsgBox "Introducir diametro de chimenea en metros", 48, "Mensaje de Error"
Id.Text = ""
Id.SetFocus
panel.Caption = "Valor en metros"
Exit Sub
End If

```

```

If tc.SelLength > 4 Then
Beep
tc.Text = ""
tc.SetFocus
Exit Sub
End If

```

```

tc = Format(Val(tc.Text), "#,###.00")
If tc <= 273 Or tc = "" Then
MsgBox "Introducir temperatura de humos en °K", 48, "Mensaje de Error"
tc.Text = ""
tc.SetFocus
panel.Caption = "Temperatura en °K"
Exit Sub
End If

```

```

If ta.SelLength > 4 Then
Beep
ta.Text = ""
ta.SetFocus
Exit Sub
End If

```

```

ta = Format(Val(ta.Text), "#,###.00")
If ta <= 273 Or ta = "" Then
MsgBox "Introducir temperatura ambiente en °K", 48, "Mensaje de Error"
ta.Text = ""
ta.SetFocus
Exit Sub

```

```
End If
'If Cont = "" Then
'MsgBox "Introducir contaminante", 48, "Mensaje de Error"

If em.SelLength > 4 Then
Beep
em.Text = ""
em.SetFocus
Exit Sub
End If

em = Format(Val(em.Text), "#,###.00")
If em <= 0.0001 Or em = "" Then
MsgBox "Introducir emisión de contaminante en Kg/s", 48, "Mensaje de Error"
em.Text = ""
em.SetFocus
panel.Caption = "Emisión en Kg/seg"
Exit Sub
End If

ca = ca.Text
If ca.SelLength > 4 Then
Beep
ca.Text = ""
ca.SetFocus
Exit Sub
End If

ca = Format(Val(ca.Text), "#,###.00")
If ca <= 0 Or ca = "" Then
MsgBox "Introducir caudal de humos en m3/s", 48, "Mensaje de Error"
ca.Text = ""
ca.SetFocus
panel.Caption = "Caudal de humos en m3/s"
Exit Sub
End If

If u.SelLength > 4 Then
Beep
u.Text = ""
u.SetFocus
Exit Sub
End If

u = Format(Val(u.Text), "#,###.00")
If u <= 0.01 Or u = "" Then
MsgBox "Introducir velocidad del viento en m/s", 48, "Mensaje de Error"
u.Text = ""
u.SetFocus
Exit Sub
```

End If

If X.SelLength > 4 Then

Beep

X.Text = ""

X.SetFocus

Exit Sub

End If

X = Format(Val(X.Text), "#,###.00")

If X <= 0.1 Or X = "" Then

MsgBox "Introducir distancia al foco del receptor en Kms", 48, "Mensaje de Error"

X.Text = ""

X.SetFocus

Exit Sub

End If

If Y.SelLength > 4 Then

Beep

Y.Text = ""

Y.SetFocus

Exit Sub

End If

Y = Format(Val(Y.Text), "#,###.00")

If Y < 0 Or Y = "" Then

MsgBox "Introducir coordenada Y en mts.", 48, "Mensaje de Error"

Y.Text = ""

Y.SetFocus

Exit Sub

End If

If z.SelLength > 4 Then

Beep

z.Text = ""

z.SetFocus

Exit Sub

End If

z = Format(Val(z.Text), "#,###.00")

If z < 0 Or z = "" Then

MsgBox "Introducir altura del receptor en mts.", 48, "Mensaje de Error"

z.Text = ""

z.SetFocus

Exit Sub

End If

h = Format(Val(h.Text), "#,###.00")

If h > 500 Or h < 0 Then

MsgBox "Maxima altura 500 mts.", 48, "Mensaje de Error"

```

h.Text = ""
h.SetFocus
Exit Sub
End If
Id = Format(Val(Id.Text), "#,###.00")
If Id > 100 Or Id < 0 Then
MsgBox "Maximo diametro 100 mts", 48, "Mensaje de Error"
Id.Text = ""
Id.SetFocus
Exit Sub
End If

If ta > 360 Or ta < 0 Then
MsgBox "Maxima temperatura 360°K", 48, "Mensaje de Error"
ta.Text = ""
ta.SetFocus
Exit Sub
End If

If tc > 1000 Or tc < 0 Then
MsgBox "Maxima temperatura 1000°K", 48, "Mensaje de Error"
tc.Text = ""
tc.SetFocus
Exit Sub
End If
If ta > tc Then
MsgBox "Temperatura de chimenea mayor que temperatura ambiente", 48, "Mensaje de Error"
ta.Text = ""
tc.Text = ""
ta.SetFocus
Exit Sub
End If

If Vref.SelLength > 4 Then
Beep
Vref.Text = ""
Vref.SetFocus
Exit Sub
End If

Vref = Format(Val(Vref.Text), "#,###.00")
If Vref <= 0.0001 Or Vref = "" Then
MsgBox "Introducir altura a la que se mide el viento en mts.", 48, "mensaje de Error"
Vref.Text = ""
Vref.SetFocus
Exit Sub
End If

```

'aspecto del puntero


```

MousePointer = 11
'Calcular
Resultados
MousePointer = 0
End Sub
'Cancelar
Private Sub Command2_Click()
clear
End Sub
'Manejo de errores
Private Sub dist_KeyPress(KeyAscii As Integer)
xf = Chr(KeyAscii)
If xf <> a Then
KeyAscii = 0
Beep
End If
End Sub

'Carga de la pantalla inicial
Sub Form_Load()
ChDir App.Path
Grafico.GridStyle = 0
Grafico.GraphType = 9
'ayuda
App.HelpFile = "dispersi.hlp"
mnuInmisión.Checked = True
mnudispersion.Checked = False
Grafico.Visible = False
mnuPuntos.Checked = True
Entrada.Width = Screen.Width . 0.46
Entrada.Left = (Screen.Width - Entrada.Width) / 2
Entrada.Top = (Screen.Height - Entrada.Height) / 2
'Valores de emision
If AZSIM.EmSO2 = "" Then
em = ""
ca = ""
Else
em = AZSIM.EmSO2
ca = AZSIM.InCaud / 3600
MsgBox "Datos de emisión s/ Modelo Claus", 48, "Modelo de Dispersión"
End If
End Sub
'Menu "Acerca de..."
Private Sub mnuAcerca_Click()
Acerca.Show
End Sub
'Menu de Ayuda
Private Sub mnuAyuda_Click()

Dim Result%

```

```
'... Display the contents topic of your help file
Result% = WinHelp(Me.hWnd, App.HelpFile, HELP_INDEX, CLng(0))
```

```
End Sub
```

```
'Menu eleccion entre dispersión e inmisi3n
```

```
Private Sub mnudispersi3n_Click()
```

```
mnudispersi3n.Checked = True
```

```
mnuInmisi3n.Checked = False
```

```
End Sub
```

```
'Imprimir
```

```
Private Sub mnuImprimir_Click()
```

```
Dim ancho, alto, msj, i, j, k
```

```
'Control errores
```

```
On Error GoTo Errorcontrolador
```

```
If aldef.Text = "" Then
```

```
MsgBox "No hay nada que imprimir"
```

```
End If
```

```
ancho = Printer.TextWidth(msj) / 2
```

```
alto = Printer.TextHeight(msj) / 2
```

```
Printer.CurrentX = Printer.ScaleWidth / 2 - ancho
```

```
Printer.CurrentY = Printer.ScaleHeight / 2 - alto
```

```
msj = "RESULTADOS DEL MODELO"
```

```
Grafico.Height = 4000
```

```
Grafico.Width = 5000
```

```
Grafico.DrawMode = 5
```

```
Printer.EndDoc
```

```
msj = "impresi3n finalizada"
```

```
MsgBox msj
```

```
Exit Sub
```

```
Errorcontrolador:
```

```
MsgBox "Error impresora"
```

```
Exit Sub
```

```
End Sub
```

```
'Menu eleccion dispersi3n
```

```
Private Sub mnuInmisi3n_Click()
```

```
mnuInmisi3n.Checked = True
```

```
mnudispersi3n.Checked = False
```

```
End Sub
```

```
'Elecci3n del gr3fico
```

```
Private Sub mnuLineas_Click()
```

```
mnuLineas.Checked = True
```

```
mnuPuntos.Checked = False
```

```
End Sub
```

```
'tipo de grafico
```

```
Private Sub mnuPuntos_Click()
```

```
mnuPuntos.Checked = True
```

```
mnuLineas.Checked = False
```

```

End Sub
'Salir del modelo
Private Sub mnusalir_Click()
Entrada.Hide
Unload Entrada
End Sub
'Manejo de errores
Private Sub ppm_KeyPress(KeyAscii As Integer)
conc = Chr(KeyAscii)
If conc <> a Then
KeyAscii = 0
Beep
End If
End Sub
'Manejo de errores
Private Sub sigY_KeyPress(KeyAscii As Integer)
sy = Chr(KeyAscii)
If sy <> a Then
KeyAscii = 0
Beep
End If
End Sub
'Manejo de errores
Private Sub sigZ_KeyPress(KeyAscii As Integer)
sz = Chr(KeyAscii)
If sz <> a Then
KeyAscii = 0
Beep
End If
End Sub

Private Sub Resultados()
'tamaño de los títulos
'Tipo de Gráfico
If mnuPuntos.Checked = True And mnuLineas.Checked = False Then
Grafico.GraphType = 9
ElseIf mnuLineas.Checked = True And mnuPuntos.Checked = False Then
Grafico.GraphType = 6
ElseIf mnuLineas.Checked = True And mnuPuntos.Checked = True Then
MsgBox "Elegir un tipo de gráfico", 48, "Mensaje de Error"
ElseIf mnuLineas.Checked = False And mnuPuntos.Checked = False Then
MsgBox "Elegir un tipo de gráfico", 48, "Mensaje de Error"
End If
'n° puntos eje x,y
Grafico.NumPoints = 10
'introduciendo Entrada
Dim i
X = Format(Val(X.Text), "#,###.##")
Grafico.XPosData = 0
Grafico.GraphData = 0

```

```

Dim j
If mnuInmisión.Checked = True And mnudispersion.Checked = True Then
MsgBox "Elegir una de las opciones del modelo", 48, "Mensaje de Error"
ElseIf mnuInmisión.Checked = False And mnudispersion.Checked = False Then
mnuInmisión.Checked = True
ElseIf mnuInmisión.Checked = True And mnudispersion.Checked = False Then
'menu inmision
Grafico.FontSize = 100
'titulos
Grafico.GraphTitle = "CONCENTRACION DE INMISION vs. DISTANCIA"
Grafico.LeftTitle = "mg/Nm3"
Grafico.BottomTitle = "Distancia en KM"
For j = 1 To Grafico.NumPoints
xx = X . j / 10
CalConc
Grafico.ThisPoint = j
Grafico.GraphData = conc
Next j
For i = 1 To Grafico.NumPoints
xx = X . i / 10
Grafico.XPosData = xx
Next i
Grafico.DrawMode = 2
'menu dispersión
ElseIf mnudispersion.Checked = True And mnuInmisión.Checked = False Then
Grafico.FontSize = 100
'titulos
Grafico.GraphTitle = "AREA DEL PENACHO vs. DISTANCIA "
Grafico.LeftTitle = "Km^2."
Grafico.BottomTitle = "Distancia en KM"
For j = 2 To Grafico.NumPoints
xx = X . j / 10
CalConc
Grafico.ThisPoint = j
Grafico.GraphData = sy . sz . 3.1416 / 1000000#
Next j
For i = 1 To Grafico.NumPoints
xx = X . i / 10
Grafico.XPosData = xx
Next i
Grafico.DrawMode = 2
End If
altesf.Text = Format(he, "#,###.00")
altesf.Text = he
altmez.Text = Format(zm, "#,###.00")
altmez.Text = zm
ppm.Text = conc
ppm.Text = Format(Val(ppm.Text), "0.00E+00")
dist.Text = Format(xf, "#,###.00")
dist.Text = xf

```

```

sigY.Text = Format(sigY, "#,###.00")
sigY.Text = sy
sigZ.Text = Format(sigZ, "#,###.00")
sigZ.Text = sz
Cont.Text = Format(vv, "#,###.00")
Cont.Text = vv
Entrada.Width = Screen.Width . 0.99
Entrada.Left = (Screen.Width - Entrada.Width) / 2
Entrada.Top = (Screen.Height - Entrada.Height) / 2
End Sub

```

=====**Fin del Procedimiento**

'Calculo de las propiedades fisicas del azufre

Revision 4

'Definición de variables

Option Explicit

Dim T

Dim Dens

Dim Tsurf

Dim vapPres

Dim visc

Dim Cp

Dim Cond

Dim pFus

Dim Pevap

Dim Trans

'Calculo de densidades

Sub Densidad()

Dens = Format(Dens, "scientific")

'Temperatura del azufre en grados Kelvin

'densidad

If T <= 368 Then

Dens = 2070

SS.Caption = "Según datos de International Critical Tables "

Elseif T > 369 And T < 393 Then

Dens = 1960

SS.Caption = "Según datos de International Critical Tables "

Resultado.Text = Dens

R = "Densidad en Kg/m3"

Elseif T >= 393 And T < 422 Then

Dens = 2137.7 - 0.8487 . T

```

SS.Caption = "Según datos de Maston y Kellas "
Resultado.Text = Dens
R = "Densidad en Kg/m3"
ElseIf 422 <= T And T < 462 Then
Dens = 21125 - 129.29 . T + 0.2885 . T ^ 2 - 0.00021506 . T ^ 3
Resultado.Text = Dens
R = "Densidad en Kg/m3"
SS.Caption = "Según datos de Maston y Kellas "
ElseIf 462 <= T And T < 718 Then
Dens = 2050.8 - 0.6204 . T
SS.Caption = "Según datos de West"
Resultado.Text = Dens
R = "Densidad en Kg/m3"
ElseIf T >= 718 Then
SS.Caption = "Según datos de West "
Dens = (3.196 / (1 + Exp(0.0203 . (T - 848)) ^ 0.958) + 0.6429)
Resultado.Text = Dens
R = "Densidad en Kg/m3"
End If
End Sub

```

'Calculo de Tensión superficial

```

Sub SurfTens()
'Tensión superficial
Tsurf = Format(Tsurf, "scientific")
If T < 391 Then
Resultado.Text = " "
SS.Caption = "Azufre Sólido"
ElseIf 391 <= T And T < 432 Then
Tsurf = 0.1021 - 0.000105 . T
SS.Caption = "Según datos de Fanelli "
Resultado.Text = Tsurf
R = "Tensión superficial N/m"
ElseIf 432 <= T And T < 718 Then
Tsurf = 0.08116 - 0.0000566 . T
SS.Caption = "Según datos de Fanelli "
Resultado.Text = Tsurf
R = "Tensión superficial N/m"
ElseIf T >= 718 Then
SS.Caption = "Azufre Vapor"
Resultado.Text = ""
End If
End Sub

```

'Calculo de la presión de vapor

```

Sub PresVap()
vapPres = Format(vapPres, "scientific")
'Presion de vapor
If T < 368 Then
vapPres = Exp(-37.566 + 0.1003) . T
SS.Caption = "Según datos de Neumann "

```

```

Resultado.Text = vapPres
R = "Presión de vapor en Pa"
ElseIf 368 <= T And T < 392 Then
SS.Caption = "Según datos de Neumann "
vapPres = Exp(-30.736 + 0.0816 . T)
Resultado.Text = vapPres
R = "Presión de vapor en Pa"
ElseIf 392 <= T And T < 718 Then
SS.Caption = "Según datos de West y Menzies "
vapPres = Exp(89.273 - 13463 / T - 8.9643 . Log(T))
Resultado.Text = vapPres
R = "Presión de vapor en Pa"
ElseIf T >= 718 Then
SS.Caption = "Azufre Vapor"
Resultado.Text = ""
End If
End Sub

```

'Calculo de la viscosidad

```
Sub Viscosidad()
```

'Viscosidad

```

visc = Format(visc, "scientific")
If T < 392 Then
Resultado.Text = ""
SS.Caption = "Azufre Sólido"
ElseIf 392 <= T And T < 432 Then
visc = 0.45271 - 0.0020357 . T + 0.0000023208 . T ^ 2
SS.Caption = "Según datos de Bacon y Fanelli "
Resultado.Text = visc
R = "Viscosidad en Pa.Sg"
ElseIf 432 <= T And T < 461 Then
visc = 392350 - 2660.9 . T + 6.0061 . T ^ 2 - 0.0045115 . T ^ 3
SS.Caption = "Según datos de Bacon y Fanelli"
Resultado.Text = visc
R = "Viscosidad en Pa.Sg"
ElseIf 461 <= T And T < 718 Then
visc = (108.03 / (1 + Exp(0.0816 . (T - 476.08)) ^ 0.512)) + 0.9423
SS.Caption = "Según datos de Bacon y Fanelli "
Resultado.Text = visc
R = "Viscosidad en Pa.Sg"
ElseIf 718 <= T Then
visc = (-0.00000078937 + 0.00000001399 . T) / (1 + Exp(0.0169 . (T - 1003)) ^ 7.147) +
0.000000015331 . T
SS.Caption = "Según datos de Dalin y West "
Resultado.Text = visc
R = "Viscosidad en Pa.Sg"
End If
End Sub

```

'Calculo de la capacidad calorífica

```
Sub Csp()
```

'Calor específico

Cp = Format(Cp, "scientific")

If T < 368 Then

Cp = -0.01668 + 0.005556 . T - 0.0000156 . T ^ 2 + 0.00000001704 . T ^ 3

SS.Caption = "Según datos de Eastman y McGavocK "

Resultado.Text = Cp

R = "Calor Especific. en J/g°K"

ElseIf 368 <= T And T < 392 Then

Cp = 0.03261 + 0.005185 . T - 0.00001296 . T ^ 2 + 0.00000001295 . T ^ 3

Resultado.Text = Cp

R = "Calor Especific. en J/g°K"

SS.Caption = "Según datos de Eastman y McGavock"

ElseIf 392 <= T And T < 431.2 Then

Cp = 0.0000003636 . Exp(1.925 . (T - 440.4)) + 0.002564 . T

SS.Caption = "Según datos de Lewis y Randall "

Resultado.Text = Cp

R = "Calor Especific. en J/g°K"

ElseIf 431.2 <= T And T < 718 Then

Cp = 1.065 + 2.599 / (T - 428) - 0.3092 / (T - 428) ^ 2 + 0.000000005911 . (T - 428) ^ 3

SS.Caption = "Según datos de Lewis y Randall "

Resultado.Text = Cp

R = "Calor Especific. en J/g°K"

ElseIf T >= 718 Then

Cp = 1 / (8.4007 - 0.018129 . T + 0.0000098561 . T ^ 2) + 6.3238E-20 . T ^ 6 - 1.5634 . Exp(0.0628 . (710 - T))

SS.Caption = "Según datos de Stull "

Resultado.Text = Cp

R = "Calor Especific. en J/g°K"

End If

End Sub

'Calculo de la conductividad térmica

Sub CondTerm()

'Conductividad térmica

Cond = Format(Cond, "scientific")

If T < 368 Then

Cond = 0.8935 - 0.0033347 . T + 0.0000041524 . T ^ 2

SS.Caption = "Según datos de Kaye y Higgins "

Resultado.Text = Cond

R = "Cond.Termica en W/m°K"

ElseIf 368 <= T And T < 718 Then

Cond = 0.4813 - 0.0018648 . T + 0.0000024844 . T ^ 2

SS.Caption = "Según datos de Kay y Higgins"

Resultado.Text = Cond

R = "Cond.Termica en W/m°K"

ElseIf T >= 718 Then

Cond = (-0.008638 + 0.00001481 . T) / (1 + Exp(0.0127 . (T - 1141)) ^ 35.27) + 0.00001158 . T

SS.Caption = "Según datos de West"

Resultado.Text = Cond

R = "Cond.Termica en W/m°K"

End If

End Sub

Private Sub InDato()

'Condiciones de la entrada de datos

T = Format(Val(Temp.Text), "#,###.0")

If T = "" Then

MsgBox "Es necesario introducir la temperatura en °K", 48, "Mensaje de Error"

Temp.SetFocus

Exit Sub

ElseIf T > 2000 Then

MsgBox "Maxima temperatura 2000°K", 48, "Mensaje de Error"

Temp.SetFocus

Exit Sub

ElseIf T < 273 Then

MsgBox "Minima temperatura 273°K", 48, "Mensaje de Error"

Temp.SetFocus

Exit Sub

End If

T = Format(T, "#,###.00")

MousePointer = 11

End Sub

'Ayuda del programa

Private Sub Ayuda_Click()

Dim Result%

Result% = WinHelp(Me.hWnd, App.HelpFile, HELP_INDEX, CLng(0))

End Sub

Private Sub Calcular_click()

'Calculo de las propiedades

If prop.Text = "P.Fusión" Then

R = "Punto de Fusión °K"

Temp.Text = ""

Resultado.Text = "392.1"

SS.Caption = "Según datos de International Critical Tables"

ElseIf prop.Text = "P.Evaporación" Then

Resultado.Text = "717.9 "

R = "Punto de Evaporación °K"

Temp.Text = ""

SS.Caption = "Según datos de International Critical Tables"

ElseIf prop.Text = "Transformación" Then

Resultado.Text = "368.7 °K"

Temp.Text = ""

R = "Transformación °K"

SS.Caption = "Temperatura de transformación del azufre rómbico al monoclinico "

ElseIf prop.Text = "Densidad" Then

InDato

Densidad

```

ElseIf prop.Text = "Tensión Superficial" Then
InDato
SurfTens
ElseIf prop.Text = "Presión de Vapor" Then
InDato
PresVap
ElseIf prop.Text = "Viscosidad" Then
InDato
Viscosidad
ElseIf prop.Text = "Capacidad Calorifica" Then
InDato
Csp
ElseIf prop.Text = "Cond.Termica" Then
InDato
CondTerm
End If
MousePointer = 0
End Sub

```

'Carga inicial de datos

```

Private Sub Form_Load()
App.HelpFile = "azufre1.hlp"
SS.Caption = "Seleccionar una Propiedad de la lista, introducir la temperatura en °K y pulsar
CALCULAR"
Resultado.Text = ""
Temp.Text = ""
Resultado.BackColor = &HFFFFFF
prop.AddItem "P.Fusión"
prop.AddItem "P.Evaporación"
prop.AddItem "Transformación"
prop.AddItem "Densidad"
prop.AddItem "Tensión Superficial"
prop.AddItem "Presión de Vapor"
prop.AddItem "Viscosidad"
prop.AddItem "Capacidad Calorifica"
prop.AddItem "Cond.Termica"
End Sub
'Salida del programa
Private Sub Salida_Click()
SxProp.Hide
Unload SxProp
End Sub

```

=====**Fin del procedimiento**=====

MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE

TITLE PROJ=Equil.,USER LARRAZ,PROBLEM=Equil.
 DESC Calculos de equilibrio reacción de CLAUS 19/2/96
 PRINT INPUT=ALL,EXTENSIVE,WTOPTION,streams=part
 DIMENSION METRIC,TIME=Min,ener=kcal

\$=====

\$INCLUYENDO LAS FORMAS ALOTROPICAS DEL AZUFRE

\$=====

==

COMPONENT DATA

LIBID 1,WATER/2,oxygen/3,SO2/
 4,HYSULFID/5,ETHIOL/6,DEA/7,NC6/
 8,NITROGEN/16,SULFUR
 NONLIBRARY 9,S2/10,S3/11,S4/12,S5/13,S6/14,S7/15,S8
 PHASE DEFAUL=VL,VL=9,VL=10,VL=11,VL=12,
 VL=13,VL=14,VL=15
 MW 9,64.132/10,96.198/11,128.264/12,160.33/13,192.396/
 14,224.462/15,256.528/16,32.066
 VC(M3/KG) 9,1.58E-4/10,1.58E-4/11,1.58E-4/12,1.58E-4/
 13,1.58E-4/14,1.58E-4/15,1.58E-4
 NBP(C) 9,444.64/10,444.64/11,444.64/12,444.64/13,444.64/
 14,444.64/15,444.64

TC(C) 9,1040/10,1040/11,1040/12,1040/13,1040/14,1040/15,1040

PC(ATM) 9,200/10,200/11,200/12,200/13,200/14,200/15,200

FORMATION(V,kJ/grMOL,MOLE) 9,128.6,79.688/.

10,141.5,89.821/.

11,145.8,91.425/.

12,109.4,65.178/.

13,101.9,53.670/.

14,113.7,59.047/.

15,100.42,48.583

ENTHALPY(I,K,kJ/grMOL,M),TABULAR=300,500,900,1100,1300,1500,1700,2000/.

9,128.66,135.508,149.955,157.31,164.71,172.16,179.64,190.926/.

10,141.594,152.295,174.861,183.316,197.823,209.367,220.939,238.339/.

11,145.938,161.525,194.001,210.429,226.915,243.439,259.993,284.869/.

12,109.563,128.735,170.104,191.238,212.508,233.874,255.314,287.585/.

13,102.109,126.221,177.582,203.72,229.99,256.354,282.785,322.532/.

14,113.941,142.098,202.693,233.62,264.739,295.987,327.335,374.507/.

15,100.709,133.98,204.683,240.64,276.78,313.042,349.394,404.059

NMP 9,119.6/10,119.6/11,119.6/12,119.6/13,50/14,39/15,94

HFUS(KCAL/KG,MOLE) 9,12.288/10,12.288/11,12.288/12,12.288/.

13,12.288/14,12.288/15,12.288

HVAP(KCAL/KG,MOLE) 9,80/10,80/11,80/12,80/13,80/14,80/15,80

ACEN 9,2.197/10,2.197/11,2.197/12,2.197/13,2.197/14,2.197/15,2.197

SPGR 9,01/10,0.1/11,0.1/12,0.1/13,0.1/14,0.1/15,0.1

VP(L,ATM,C) TABULAR=39,58.8,81.1,106.9,141,186,244.9,328,444.61/.

9,1.315E-8,1.315E-7,.

1.315E-6,1.315E-5,1.315E-4,1.315E-3,1.315E-2,1.315E-1,1/.

10,1.315E-8,1.315E-7,.

1.315E-6,1.315E-5,1.315E-4,1.315E-3,1.315E-2,1.315E-1,1/.

11,1.315E-8,1.315E-7,.

1.315E-6,1.315E-5,1.315E-4,1.315E-3,1.315E-2,1.315E-1,1/.

12,1.315E-8,.

1.315E-7,1.315E-6,1.315E-5,1.315E-4,1.315E-3,1.315E-2,1.315E-1,1/.

13,1.315E-8,.

1.315E-7,1.315E-6,1.315E-5,1.315E-4,1.315E-3,1.315E-2,1.315E-1,1/.

14,1.315E-8,.

1.315E-7,1.315E-6,1.315E-5,1.315E-4,1.315E-3,1.315E-2,1.315E-1,1/.

15,1.315E-8,.

1.315E-7,1.315E-6,1.315E-5,1.315E-4,1.315E-3,1.315E-2,1.315E-1,1

DENS(L,GR/CC,K)

TABULAR=433,500,600,633/9,1.7759,1.7356,1.6754,1.6553/
 10,1.7759,1.7356,1.6754,1.6556/11,1.7759,1.7356,1.6754,1.6556/
 12,1.7759,1.7356,1.6754,.
 1.6556/13,1.7759,1.7356,1.6754,1.6556/
 14,1.7759,1.7356,1.6754,1.6556/15,.
 1.7759,1.7356,1.6754,1.6556

SURFACE(L,N/M,K)

TABULAR=433,500,600,700,720/9,56.65,52.86,47.2,41.54,.
 40.40/10,56.65,52.86,47.2,41.54,40.40/11,56.65,52.86,47.2,41.54,40.40/12,.
 56.65,52.86,47.2,41.54,40.40/13,56.65,52.86,47.2,41.54,40.40/14,56.65,.
 52.86,47.2,41.54,40.40/15,56.65,52.86,47.2,41.54,40.40
 CP(V,CAL/MOL,K)TABULAR=200,300,400,500,600,700/
 9,8.59284,8.61689,8.63936,8.66025,8.67956,8.69729/10,13.0557,13.15201
 ,13.24513,13.33515,13.42205,.
 13.505854/11,19.23732,19.30152,19.36008,19.413,19.46028,19.50192/12,.
 25.5935,25.5999,25.598864,25.590225,25.574044,25.550321/13,31.5864,.
 31.5764,31.5576,31.53,31.4936,31.4484/14,37.1417,37.17939,37.207632,.
 37.2264,37.23577,37.23567/15,42.82156,42.88201,42.93224,42.97225,.
 43.00204,43.02161

\$=====
 =====

THERMODYNAMIC DATA

METHODS SYSTEM=SRK,DENS(L)=SRK

\$=====
 =====

STREAM DATA

\$=====
 =====

\$GAS

PROP STRM=AZ1,TEMP=25,PRES=1.01,RATE(V)=0.358,.

COMP=1,0/4,1/3,0.5/8,98.5/15,0,NOCHEC

\$=====
 =====

UNIT OPERATION

HX UID=CA1

COLD FEED=AZ1,M=AZ1B

OPER CTEMP=240

\$RECTOR INCLUYENDO REACCION DE CLAUS Y EQUILIBRIO DEL
AZUFRE VAPOR

GIBBS UID=R1
 FEED AZ1B
 PRODUCT M=AZ1C
 OPERATIN PHASE=V
 STOIC DATA=16,-2/9,1
 STOIC DATA=16,-3/10,1
 STOIC DATA=16,-4/11,1
 STOIC DATA=16,-5/12,1
 STOIC DATA=16,-6/13,1
 STOIC DATA=16,-7/14,1
 STOIC DATA=16,-8/15,1
 STOIC DATA=4,-2/2,-3/1,2/3,2
 STOIC DATA=4,-2/3,-1/1,2/9,1.5
 ELEMENTS NAMES=H2,O2,S,.

COMPONENTS=1,1,0.5/.
 2,,1/.
 3,,1,1/.
 4,1,,1/.
 9,,2/10,,3/11,,4/12,,5/.
 13,,6/14,,7/15,,8

HX UID=CO2
 HOT FEED=AZ1C,L=S,V=GC
 SPEC HOT,TEMP=150
 UTILITY WATER,TIN=100,TOUT=150