



UNAM

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

“Pronóstico y Evaluación de las condiciones de
operación del proceso de recuperación de azufre.”

TESIS

QUE PARA OPTENER EL GRADO DE:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

Durán Chávez Irving

Asesor:

M. en I. Daniel Edmundo Lira Ponce



México D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 491/14

ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a): Durán Chávez Irving

PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	I.Q. MIGUEL JOSÉ FLORES GALAZ
VOCAL	M. en I. DANIEL EDMUNDO LIRA PONCE*
SECRETARIO	DR. NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO
SUPLENTE	I.Q. EVERARDO ANTONIO FERIA HERNÁNDEZ
SUPLENTE	M. en I. CRESENCIANO ECHAVARRIETA ALBITER

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México D.F. a 17 de septiembre de 2014

JEFE DE CARRERA

DR. ROBERTO MENDOZA SERNA



Dedicatoria:

Dedico este trabajo a Dios por colocarme en el momento y lugar adecuado. A mis padres por su apoyo incondicional, su esfuerzo y sus consejos, este trabajo es suyo, fueron mi motivación para que este trabajo se llevara a cabo.

A mis hermanos por su paciencia, ellos saben por qué.

A mi familia por toda la vida que me han dado. A Erick, gracias por tu gran amistad mi buen amigo. A mis amigos de la Facultad, tanto he aprendido con cada uno de ustedes, no pongo nombres por no correr el riesgo de que me falte uno, pero cada uno de ustedes ha aportado gran experiencia a mi vida.

Gracias

Agradecimientos:

Agradezco infinitamente a la UNAM por todo lo que me ha dado, experiencia académica, emocional, cultural, estos 3 años en CCH y 5 años en la FES Z han sido muy satisfactorios.

A los Maestros que me han dado clase, gracias por compartir sus conocimientos y sus experiencias.

A Daniel por tener la confianza de otorgarme este tema de tesis, por sus enseñanzas, por su apoyo y por su amistad.

Al Ingeniero Francisco Domínguez y al doctor Alejandro Lara por permitirme el acceso a las oficinas de la gerencia de ingeniería de procesos.

A los ingenieros de PEMEX REFINACIÓN, Angélica y Javier, por sus asesorías en mi instancia en las oficinas de la GIP.

Portada	i
Asignación de Jurado	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Índice	v
Índice de Figuras y Tablas	vii
Capítulo 1.- Fundamentos del Proyecto	1
Objetivo General	2
Objetivos Específicos	2
Introducción	3
Planteamiento del Problema	5
Capítulo 2.- Marco Teórico	7
Problemática de la contaminación atmosférica	8
Emisiones de azufre	9
Procesos de Recuperación de Azufre	12
Teoría del Proceso Claus de recuperación de azufre	13
Configuraciones del Proceso Claus	16
Planta recuperadora de azufre	19
Catalizadores en la reacción de Claus	20
Propiedades del ácido sulfhídrico y del azufre	21
Capítulo 3.- Análisis del proceso Claus	27
Cinética de las reacciones del proceso Claus	28
Capítulo 4.- Desarrollo del algoritmo de cálculo para el pronóstico y evaluación de las plantas recuperadoras de azufre	35
Objetivo del simulador	36
Consideraciones tomadas en la programación	36
Algoritmo de cálculo para el funcionamiento del simulador	44
Manual del simulador	47
Pronóstico y evaluación de las condiciones de operación de la planta recuperadora de azufre No. 4 de la Refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa"	55
Capítulo 5.- Resultados	86
Capítulo 6.- Conclusiones	89
Anexos	91

Referencias	104
--------------------	------------

Índice de Figuras y tablas

Índice de figuras

Gráfico 1.- Mapa de la contaminación atmosférica, se identifica el nivel de contaminación en relación con el porcentaje de muertes (EL Mundo. 2011).

Gráfico 2.- Proyección de emisiones de SO_2 y $\text{PM}_{2.5}$ (Sin la reducción de azufre en diésel y gasolina vehiculares) (INE, 2006).

Gráfico 3.- Número de días que se excede el valor de la norma de 24 horas de bióxido de azufre y promedio anual de las concentraciones diarias (SEMARNAT, INE, 2005)

Gráfico 4.- Proceso Claus original

Gráfico 5.- Proceso Claus modificado.

Gráfico 6.- Diagrama de bloques del proceso de recuperación de azufre utilizando la configuración a flujo directo (Fernando C.M: 2010).

Gráfico 7.- Diagrama de bloques del proceso de recuperación de azufre utilizando la configuración a flujo dividido (Fernando C.M: 2010).

Gráfico 8.- Diagrama de bloques del proceso de recuperación de azufre utilizando la configuración de recirculación de azufre (Fernando C.M: 2010).

Gráfico 9.- Algunos alótropos de azufre (Claudio Pastorino, 2003).

Gráfico 10.- Equilibrio de fases del azufre donde se presentan las formas α , β y π (Fernando C., 2010).

Gráfico 11.- Equilibrio de especies en la fase líquida (Fernando C., 2010).

Gráfico 12.- El comportamiento de los alótropos de azufre a diferentes temperaturas nos permite identificar cual es el más abundante a una temperatura dada (Gamson, 2012).

Gráfico 13.- Recuperación de azufre a diferentes temperaturas, el diseño está basado en los datos de equilibrio para 0.5, 1 y 2 atm de presión (Gamson, 2012).

Gráfico 14.- El comportamiento de los alótropos de azufre a diferentes temperaturas nos permite identificar cual es el más abundante a una temperatura dada (Gamson, 2012).

Gráfico 15.- Vista de la hoja de cálculo en Excel para las corrientes en el horno de combustión del proceso Claus.

Gráfico 16.- Programa para la obtención de la curva de equilibrio elaborado en Excel, de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo dos.

Gráfico 17.- Ejemplo del uso de la herramienta buscar objetivo de Excel, para obtener la solución del algoritmo de cálculo para la curva de equilibrio del Proceso Claus.

Gráfico 18.- Flujos calculados para obtener los perfiles de rocío en función de la composición del gas ácido y de la temperatura.

Gráfico 19.- Programa para el cálculo de los perfiles de rocío en función a la conversión de azufre en Excel.

Gráfico 20.- Curva de equilibrio Proceso Claus 88% H_2S ; los datos son obtenidos de las hojas de cálculo en Excel.

Gráfico 21.- Algoritmo de cálculo para la curva de equilibrio, programado en el simulador diseñado.

Gráfico 22.- Metodología para el cálculo de los perfiles de rocío.

Gráfico 23.- Ventana para ingresar características del gas ácido y del flujo de aire en el programa desarrollado.

Gráfico 24.- Secuencia de cálculo de las condiciones de operación en los equipos de las plantas de azufre, para el correcto uso del simulador.

Gráfico 25.- Vista de la Ventana para ejecutar las condiciones de operación del Horno de combustión.

Gráfico 26.- Vista de la ventana para ejecutar las condiciones de operación del condensador 1.

Gráfico 27.- Vista de la ventana para ejecutar las condiciones de operación de la primera etapa catalítica.

Gráfico 28.- Tablero de Control Operativo de la refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa" en Cadereyta de Jiménez, Nuevo León.

Gráfico 29.- Tablero de control Operativo de la planta de azufre No.4 de la Refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa".

Gráfico 30.- Tendencia de la relación $\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{SO}_2}$ de la planta de azufre No.4.

Gráfico 31.- Datos históricos de la planta No. 4 de azufre, los datos marcados son los utilizados en las evaluaciones, correspondientes a un valor lejano a la ideal de la relación $\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{SO}_2}$.

Gráfico 32.- Simulación de las características del gas ácido suministrado para el caso A.

Gráfico 33.- Condiciones de operación del proceso caso A.

Gráfico 34.- Vista de la ventana del programa diseñado, donde se muestra el cálculo del flujo de aire necesario para llegar a las condiciones de equilibrio.

Gráfico 35.- Vista del cálculo de las condiciones óptimas de operación del horno para el caso A.

Gráfico 36.- Vista del cálculo de las condiciones óptimas del condensador 1 para el caso A.

Gráfico 37.- Vista del cálculo de las condiciones óptimas de operación para la primera etapa catalítica del caso A.

Gráfico 38.- Vista del cálculo de las condiciones óptimas de operación del condensador 2 para el caso A.

Gráfico 39.- Vista del cálculo de las condiciones de operación óptimas para la segunda etapa catalítica del caso A.

Gráfico 40.- Condiciones óptimas de operación para el caso A.

Gráfico 41.- Comparativo de las condiciones de operación del proceso y óptimas para el caso A.

Gráfico 42.- Condiciones de operación de la planta de azufre, caso B.

Gráfico 43.- Condiciones óptimas de operación para el caso B.

Gráfico 44.- Comparativo de las condiciones de operación del proceso y óptimas para el caso B.

Gráfico 45.- Condiciones de operación de la planta de azufre, caso C.

Gráfico 46.- Condiciones óptimas de operación para el caso C.

Gráfico 47.- Comparativo de las condiciones de operación del proceso y óptimas para el caso C.

Gráfico 48.- Condiciones de operación de la planta de azufre, caso D.

Gráfico 49.- Condiciones óptimas de operación para el caso D.

Gráfico 50.- Comparación de las condiciones de proceso y óptimas para el caso D.

Gráfico 51.- Condiciones de operación de la planta de azufre, caso E.

Gráfico 52.- Condiciones óptimas de operación para el caso E.

Gráfico 53.- Comparativo de las condiciones de operación del proceso y óptimas del caso E.

Índice de tablas

Tabla 1.- Comparación entre los calores de reacción del proceso Claus original y el proceso Claus modificado (Gamson, 2012).

Tabla 2.- Criterios generales para la elección óptima de acuerdo a la concentración de ácido sulfhídrico en la corriente de gas ácido (Fernando C.M: 2010).

Tabla 3.- Propiedades Físicas del ácido sulfhídrico (Claudio Pastorino, 2003).

Tabla 4.- Características del gas ácido necesarias para alimentar al simulador

Tabla 5.- Características del Aire necesarias para alimentar al simulador.

Tabla 6.- Condiciones de operación de los equipos de las plantas de azufre Claus necesarias para alimentar al simulador.

Tabla 7.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso A.

Tabla 8.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso A.

Tabla 9.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso A.

Tabla 10.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso B.

Tabla 11.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso B.

Tabla 12.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso B.

Tabla 13.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso C.

Tabla 14.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso C.

Tabla 15.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso C
Tabla 16.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso D.
Tabla 17.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso D.
Tabla 18.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso D.
Tabla 19.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso E.
Tabla 20.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso E.
Tabla 21.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso E.
Tabla 22.- Características del gas ácido para el caso A.
Tabla 23.- Características del aire suministrado al horno de reacción para el caso A.
Tabla 24.- Resultados de la simulación para el caso A.
Tabla 25.- Rendimientos de los equipos de la planta de azufre No.4 para el caso A.
Tabla 26.- Características del gas ácido para el caso B.
Tabla 27.- Características del aire suministrado al horno de reacción para el caso B.
Tabla 28.- Resultados de la simulación para el caso B.
Tabla 29.- Rendimiento de los equipos de la planta de azufre No.4 para el caso B.
Tabla 30.- Características del gas ácido para el caso C.
Tabla 31.- Características del aire suministrado al horno de reacción para el caso C.
Tabla 32.- Resultados de la simulación para el caso C.
Tabla 33.- Rendimientos de los equipos de la planta de azufre No.4 para el caso C.
Tabla 34.- Características del gas ácido para el caso D.
Tabla 35.- Características del aire suministrado al horno de reacción para el caso D.
Tabla 36.- Resultados de la simulación para el caso D.
Tabla 37.- Rendimientos de los equipos de la planta de azufre No.4 para el caso D.
Tabla 38.- Características del gas ácido para el caso E.
Tabla 39.- Características del flujo de aire suministrado al horno de reacción para el caso E.
Tabla 40.- Resultados de la simulación para el caso E
Tabla 41.- Rendimientos de los equipos de la planta de azufre No.4 para el caso E.

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS DEL PROYECTO

OBJETIVO GENERAL

Elaborar una herramienta de simulación del proceso Claus de recuperación de azufre, basados en un algoritmo de cálculo para pronosticar y evaluar las condiciones de operación de las plantas recuperadoras de azufre, el modelo empleado deberá de ser flexible a cualquier configuración de una planta.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

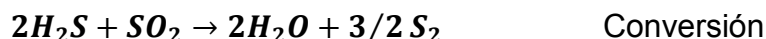
- 1 Identificar el impacto que tienen las plantas recuperadoras de azufre en la problemática de las emisiones de compuestos de azufre.
- 2 Establecer la importancia del uso de los simuladores de proceso en las plantas recuperadoras de azufre.
- 3 Analizar el proceso Claus de recuperación de azufre.
- 4 Identificar las consideraciones tomadas en cuenta en el diseño de simuladores de procesos.
- 5 Realizar los modelos matemáticos, en base a la metodología del cálculo de la curva de equilibrio del proceso Claus, que permitan simular el proceso.
- 6 Realizar los modelos gráficos, en base a los datos calculados en los modelos matemáticos, que permitan el análisis del proceso Claus.
- 7 Realizar balances de materia y energía con reacciones químicas.
- 8 Identificar los problemas operacionales más comunes en las plantas recuperadoras de azufre.
- 9 Identificar las condiciones de operación que permitan la mejor recuperación de azufre.
- 10 Contribuir a la disminución de emisiones de compuestos de azufre al utilizar esta herramienta de simulación.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se le ha dado mayor importancia a mejorar la calidad del aire a nivel mundial, así asegurar el bienestar de la población y del equilibrio ecológico; para lograr este objetivo se pretende disminuir los contaminantes que son arrojados a la atmósfera, siendo el dióxido de azufre (SO_2) uno de los principales contaminantes. A las emisiones de compuestos de azufre se le han relacionado efectos adversos a la salud humana, degradación de ecosistemas e incluso daño a los edificios históricos.

En México se ha identificado como principales fuentes emisoras los contaminantes provenientes de la combustión de combustibles petrolíferos y el SO_2 proveniente de los procesos de recuperación de azufre. Para contribuir a la mejora de la calidad del aire en la Norma Oficial Mexicana *NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental* se describen las especificaciones que deben de cumplir los combustibles para la protección ambiental y en la *NOM-148-SEMARNAT-2006, Contaminación atmosférica.- Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación del petróleo*, los cumplimientos para la recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación.

El Sistema Nacional de Refinación (SNR) cuenta con plantas tratadoras de combustibles para disminuir la cantidad de compuestos de azufre en los productos, contribuyendo con la NOM-086; De estas se obtiene una corriente de gas ácido con un contenido de alrededor del 80% en volumen de ácido sulfhídrico (H_2S). El SNR cuenta con plantas recuperadoras de azufre en sus 6 refinerías, estas utilizan el proceso de recuperación de Claus, con el cual se puede recuperar hasta un 95% del azufre en el ácido sulfhídrico para convertirlo en azufre líquido, las principales reacciones que ocurren en el proceso son las siguientes:



Estas ecuaciones representan la estequiometría teórica de la reacción, sin embargo otras reacciones se producen, y la complejidad del análisis cinético aumenta al ser estas reversibles; además se debe de considerar la presencia de hidrocarburos en la corriente ácida, el cambio en la concentración de hidrocarburos modificará la cantidad de oxígeno necesaria para que se lleve a cabo la combustión del ácido sulfhídrico.

Es necesario el cálculo de la curva de equilibrio del proceso Claus, pues nos permite conocer hasta que porcentaje se puede recuperar y en qué condiciones se tiene que trabajar para lograr este fin; de este modo se pueden pronosticar las condiciones de operación para la mayor recuperación de azufre; en su diseño es necesario un algoritmo matemático que involucre la rapidez de reacción de las reacciones presentes en el proceso. El algoritmo es un método riguroso y único, su desarrollo implica cálculos iterativos para un rango de temperatura de 100 a 1800 °C por eso se recomienda desarrollar programas que ejecuten el cálculo. Una vez elaborada la curva de equilibrio se pueden trazar las líneas de operación de los equipos, en este trabajo se describe como se puede relacionar la curva de equilibrio con los diferentes equipos utilizados en el proceso de recuperación de azufre Claus.

Con la finalidad de mejorar la recuperación de azufre, considerando el cuidado del personal, equipos, medio ambiente, el ahorro y la optimización de la energía, se utilizan simuladores de proceso; un simulador de procesos es la herramienta que nos permite resolver ecuaciones de balance de materia y energía, de fenómenos de transporte y de termodinámica de procesos químicos en estado estacionario o dinámico. Son diseñados en hojas de cálculo, o los más modernos en lenguaje de programación, el más utilizado el “c”, es un lenguaje basado en objetos, facilita el diseño del programa por lo cual se puede concentrar en programar los algoritmos de cálculo y no tanto en la apariencia del mismo. Para elaborar un simulador de procesos, se requiere de vasta experiencia en el proceso a simular, así como los datos o la metodología que nos permita validar la simulación. Una desventaja del uso de los simuladores de proceso son los costos que estos tienen para su uso, debido a su complicada elaboración, combinada con la especialidad del proceso a simular.

En este proyecto de Tesis se elaboró un programa que sirve como herramienta de simulación para contribuir al diagnóstico y evaluación de las condiciones de operación de las plantas Claus de recuperación de azufre, facilita el cálculo de la curva de equilibrio y de esta manera pronostica y evalúa las condiciones a las que

se necesita operar para obtener la mejor recuperación de azufre. Se describe un análisis del proceso Claus y de sus modificaciones más sobresalientes, identificando las variables más significativas de los procesos así como la relación entre ellas que nos permitan pronosticar las condiciones de operación para lograr una mejor recuperación de azufre.

En el diseño del simulador se consideran las diferentes configuraciones de las plantas con la finalidad de realizar un simulador flexible a ellas; también se consideran las características de los simuladores más comerciales para diseñar una interfaz que sea de fácil manejo.

Al término del diseño del simulador se hace una validación del mismo haciendo uso de la información de la planta recuperadora de azufre número 4 de la refinería “Ing. Héctor R. Lara Sosa” ubicada en Cadereyta de Jiménez, Nuevo León; una vez validado se procede a pronosticar las condiciones de operación para la mejor recuperación de esta planta.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las plantas recuperadoras de azufre utilizan el proceso Claus de recuperación de azufre, el cual se explicará más adelante, basado en la combustión del ácido sulfhídrico (H_2S) para formar azufre líquido. La mayor recuperación de azufre está en función de las condiciones de operación que se manejen en las plantas. El cambio en las condiciones de operación a la marcha del proceso puede ocasionar un bajo rendimiento, daños a los equipos, desactivación temprana del catalizador y con estos, el incremento en los costos de operación. Se pueden utilizar las ecuaciones estequiometrias, de balance de masa y energía y las ecuaciones de termodinámica permitiendo predecir las condiciones a las que hay que operar para obtener la mejor recuperación de azufre, la metodología utilizada no es sencilla, se requieren de varias secuencias de cálculos y el hacerlos de forma manual provoca el incremento de errores en ellos así como una evaluación tardía de las condiciones a las que hay que operar para un mejor resultado.

El uso de simuladores es la mejor herramienta para predecir las condiciones a las que hay que operar cuando se pretende una o unas características específicas en los productos, nos permiten analizar diversos escenarios rápidamente, lo que permite una mejor toma de decisiones. Sin embargo, el uso de simuladores está limitado a su existencia y el costo que estos tengan; en México no se cuenta con simuladores para plantas Claus de recuperación de azufre, he aquí la importancia

del diseño de un simulador para estas plantas que pronostique las condiciones de operación a las que hay que manejar el proceso de recuperación de azufre para la mayor recuperación del mismo.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La disminución de la calidad del aire debido a la contaminación atmosférica en zonas urbanas es producto de un conjunto de factores como la cantidad y calidad de los combustibles utilizados por los distintos procesos industriales, las actividades productivas y de población; y por las condiciones meteorológicas y fisiográficas (locales y globales), que modifican la química atmosférica. (INE, 2006).

La importancia del control de la contaminación atmosférica no solo es hacia la salud de la comunidad, el cuidado de la fauna y la flora de una región; pues manifiesta gran efecto negativo en la economía, principalmente originados por la disminución de la actividad laboral, costos sociales derivados de la muerte prematura, pérdida de las contribuciones de esas personas entre otros del mismo tipo (PROAIRE, n.d., p.13).

Datos revelan a la contaminación atmosférica como la responsable del 1.4% de todas las muertes prematuras a nivel mundial y del 0.8% de los años de vida perdidos con gozo de plena salud (PROAIRE, n.d., p.14). En la gráfica 1 se puede apreciar la importancia de mejorar la calidad del aire en los países industrializados, incluyendo a México como los de menor calidad en el aire.

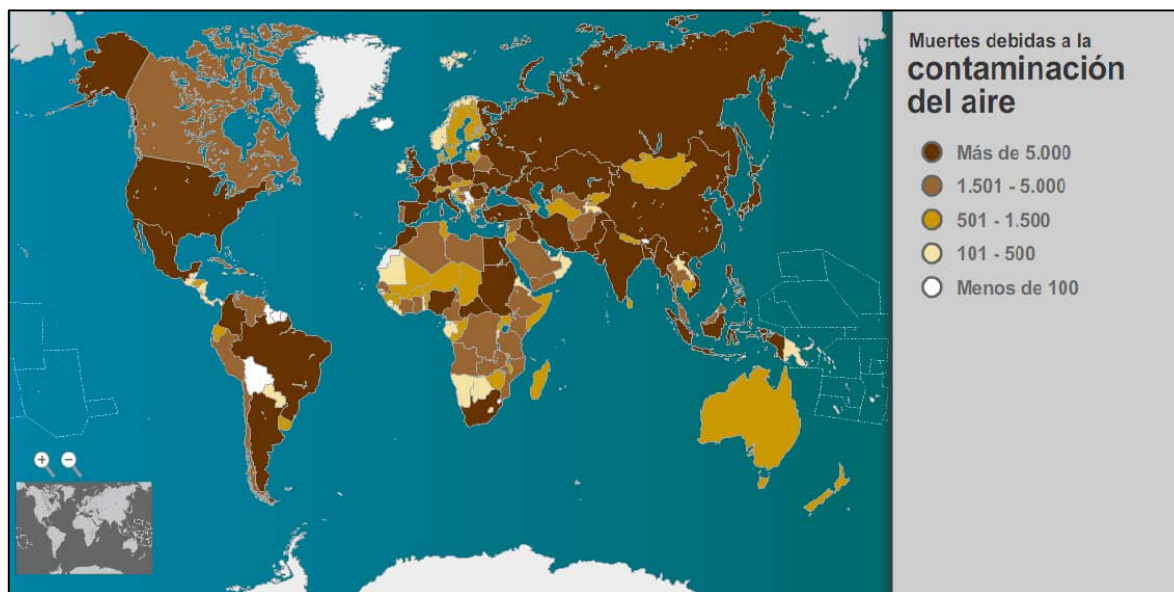


Gráfico 1.- Mapa de la contaminación atmosférica, se identifica el nivel de contaminación en relación con el porcentaje de muertes (EL Mundo. 2011).

Es de reconocer que las tendencias de las concentraciones de la mayoría de los contaminantes monitoreados desde hace varios años son a la baja, lo cual presenta beneficios importantes a la población (PROAIRE, n.d., p.22). Sin embargo se siguen teniendo efectos negativos en la salud debido a la contaminación atmosférica principalmente por dos factores: la vulnerabilidad de la persona expuesta y la magnitud de la exposición, la magnitud de la exposición es resultado del tiempo de exposición a la contaminación y de la concentración de contaminantes, de aquí sobresale la necesidad de crear normas para disminuir la cantidad de contaminantes en la atmósfera y así mejorar la calidad del aire.

En México existen normas de calidad del aire para los siguientes contaminantes atmosféricos: bióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), bióxido de nitrógeno (NO_2), ozono (O_3), partículas suspendidas totales (PST) y partículas menores a diez micrómetros de diámetro (PM_{10}) y plomo (Pb), sin embargo los responsables en emitir dichos contaminantes son los responsables de cumplir con estas normas.

Emisiones de azufre

Se tiene evidencia científica de los efectos del bióxido de azufre a la salud, la respuesta del organismo a concentraciones elevadas de SO_2 se manifiesta por síntomas como tos, irritación de nariz y garganta, seguidos de bronco-constricción y disnea, especialmente en individuos asmáticos y se incrementa la susceptibilidad a infecciones respiratorias. La exposición crónica a este contaminante puede disminuir las defensas contra infecciones respiratorias. Otro problema ocasionado por el exceso de SO_2 en la atmósfera es el fenómeno denominado lluvia ácida (PROAIRE, n.d., p.25).

La principal fuente de bióxido de azufre es la combustión de los combustibles petrolíferos, un contenido en exceso de azufre en los combustibles, además de generar SO_2 , inhibe el funcionamiento de los convertidores catalíticos avanzados, que se requieren para reducir las emisiones de otros contaminantes, específicamente, hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO_x) durante la vida útil del catalizador. (INE, 2006, p. 9).

Un estudio hecho en el 2006 por el Instituto Nacional de Ecología (INE), demuestra la proyección de emisiones de SO_2 del año 2004 al año 2020 (Gráfico 2), el incremento en las emisiones estimado es debido a la tendencia en el incremento del consumo de los combustibles petrolíferos; el INE propuso aplicar la

norma NOM-086 sobre las especificaciones que deben de cumplir los combustibles petrolíferos, y la NOM-148 sobre recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación. Estas normas actualmente están en vigor.

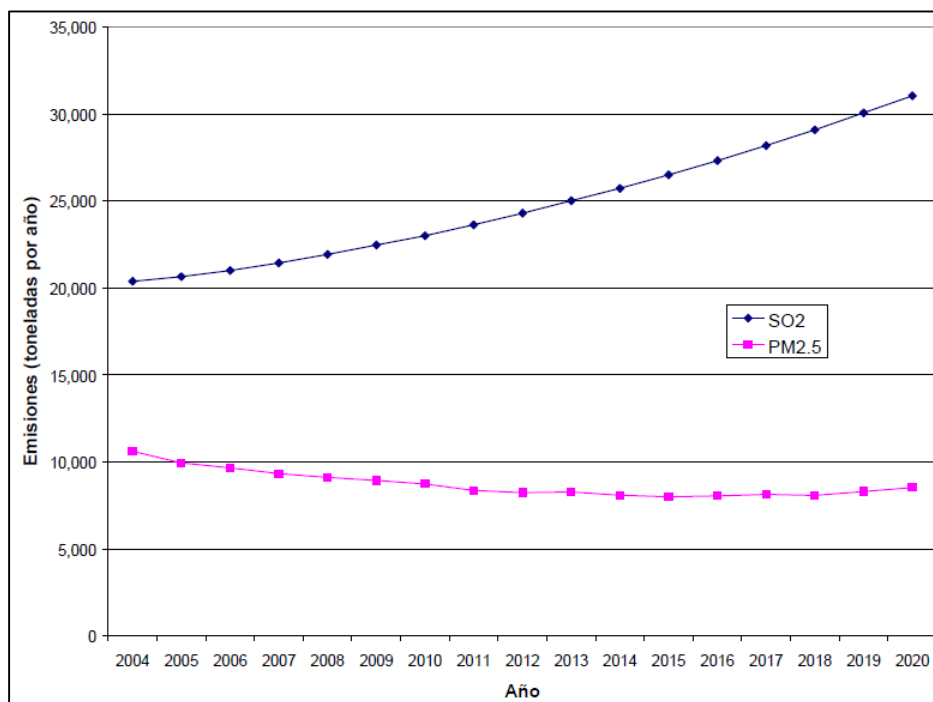


Gráfico 2.- Proyección de emisiones de SO₂ y PM_{2.5} (Sin la reducción de azufre en diésel y gasolina vehiculares) (INE, 2006).

La norma Oficial Mexicana **NOM-086-SEMARNAT-SENERT-SCFI-2005. ESPECIFICACIONES DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL**, establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben de cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país; de esta manera disminuir el problema antes mencionado.

En cuanto a la recuperación de azufre la **Norma Oficial Mexicana NOM-148-SEMARNAT-2006, Contaminación atmosférica.- Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación del petróleo**, establece la metodología para cuantificar el azufre proveniente de los procesos de refinación de petróleo con el fin de reducir las emisiones de compuestos de azufre a la atmósfera, indica también que la recuperación de azufre para toda la refinería debe de ser mayor al 95%.

Para asegurar esta recuperación la NOM-148 establece el método de cálculo, se debe de determinar diariamente un balance de azufre de la refinería en toneladas por día con base al siguiente modelo:

$$S_T = S_P + S_R + S_Q$$

Dónde:

S_T.- Azufre total: se obtiene multiplicando el volumen del crudo y de otros insumos procesado en un día, por su peso específico y por la concentración promedio de azufre en peso.

S_P.- Azufre en productos: para obtenerlo se multiplica el volumen producido en un día por su peso específico y por la concentración promedio en peso de azufre. Los resultados parciales para cada producto se suman para determinar el total de azufre en productos.

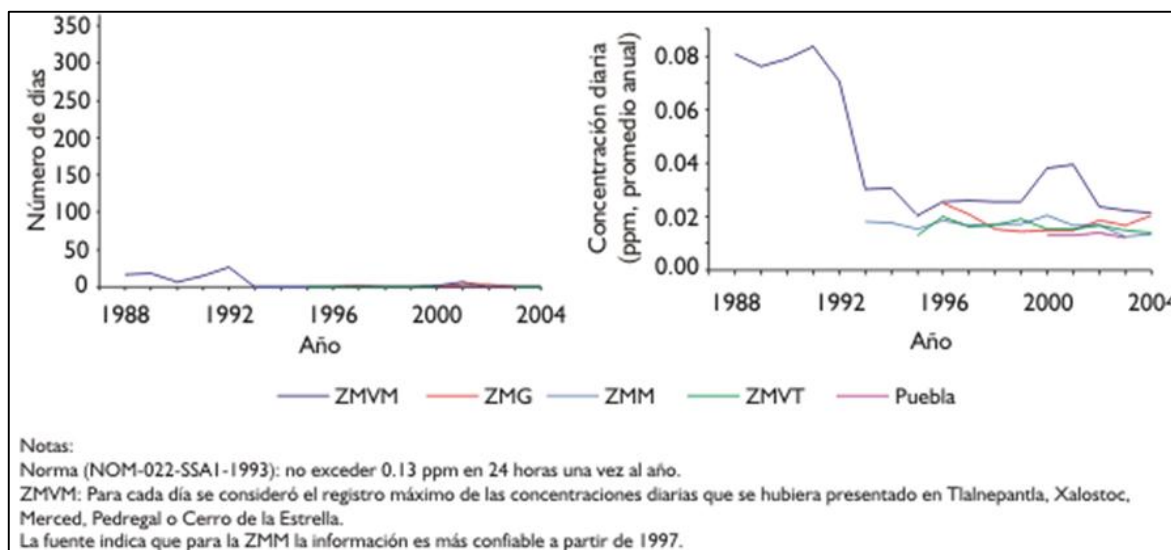
S_R.- Azufre recuperado: se determina cada 24 horas por medición directa en el almacén del producto; en el caso de fosas de almacenamiento de azufre, se determina mediante un sistema de medición de nivel electrónico o manual; se toma en cuenta la geometría de la fosa, la temperatura y la densidad para calcular el peso del azufre recuperado, en toneladas por día. En caso de haber extracciones de azufre para su envío a comercialización, se debe considerar el peso de azufre extraído en ese mismo periodo.

S_Q.- Azufre a quemadores y oxidadores térmicos: se puede determinar por medición directa o por medición indirecta con base en el balance de azufre el cual considera el azufre total, el azufre recuperado y el azufre en productos. Se debe de asentar en la bitácora la emisión de bióxido de azufre (ton/día) de la refinería y la emisión acumulada trimestral.

La recuperación de azufre se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Recuperación (\%)} = 100\% \left[\frac{S_R}{(S_T - S_P)} \right]$$

Es de reconocer la disminución en las emisiones de los compuestos de azufre a la atmósfera tal como se muestra en la gráfica 3..



Gráfica 3.- Número de días que se excede el valor de la norma de 24 horas de bióxido de azufre y promedio anual de las concentraciones diarias (SEMARNAT, INE, 2006).

Si bien estas normas nos indican las especificaciones que se deben de cumplir para disminuir las emisiones de compuestos de azufre, la metodología para cumplir con lo establecido es responsabilidad de las empresas donde se procesen compuestos de azufre.

PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE

El azufre es utilizado como materia prima en la elaboración de ácido sulfúrico (H_2SO_4), para producir fertilizantes, fungicidas, pólvora, en el vulcanizado del caucho entre otras Industrias. Los yacimientos de azufre en el mundo son escasos, es por ello que su obtención se concentra en los procesos en donde hay presencia de compuestos de azufre y estos se desean eliminar. Tal es el caso de los procesos para la generación de energía. En los hidrocarburos el contenido de azufre oscila, de algunas ppm a alrededor de 5% en peso.

Los productos finales obtenidos en la refinación del petróleo requieren de un proceso de disminución en contenido de azufre para su comercialización, el proceso más empleado es el de hidrotratamiento que produce corrientes ricas en ácido sulfhídrico (H_2S). El Sistema Nacional de Refinación (SNR) cuenta con plantas hidrodesulfuradoras de naftas, destilados intermedios y de gasolinas, para eliminar corrientes de azufre por medio de adición de hidrógeno en presencia de un catalizador para formar ácido sulfhídrico (H_2S); hidrotratadora de gasóleos que eliminan los compuestos de azufre; catalíticas; Fraccionadora de ligeros que

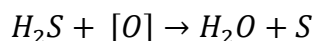
separan corrientes de gas seco, gas L.P. y nafta ligera previo tratamiento con Dietanolamina (DEA) y sosa cáustica para eliminar el ácido sulfhídrico y mercaptanos presentes.

El ácido sulfhídrico extraído en las plantas antes mencionadas es dirigido hacia las plantas recuperadoras de azufre para su tratamiento.

Las plantas recuperadoras de azufre son las instalaciones empleadas para transformar los compuestos de azufre (básicamente el ácido sulfhídrico H_2S), liberados en el proceso de refinación, en azufre de alta pureza (99.9%), lo que permite disminuir las emisiones de dióxido de azufre (SO_2) al ambiente. (Victoria R.V., 2003, p.142).

Teoría del proceso Claus de recuperación de azufre

Los procesos de recuperación de azufre a partir del ácido sulfhídrico consisten principalmente en la oxidación del H_2S mediante la siguiente reacción:



Esta reacción puede llevarse a cabo bajo diversas consideraciones, y diferentes agentes oxidantes. El proceso Claus fue el primer proceso comercializado de la oxidación en fase vapor desarrollado cerca de 1883 y del cual muchos procesos han evolucionado a lo largo de los años, en la actualidad es capaz de tratar cargas con un amplio rango de composiciones y caudales. Hoy en día se hacen modificaciones al proceso Claus centradas en la oxidación directa del H_2S y en el catalizador empleado en los reactores para obtener una mayor recuperación.

El proceso Claus fue desarrollado originalmente para recuperar el azufre consumido en la producción de carbonato sódico (Na_2CO_3) por el método de LeBlanc. El proceso fue desarrollado por Carl Friedrich Claus (de allí su nombre), un químico Londinense que registro la patente en Reino Unido en 1883. Comprende básicamente la oxidación del ácido sulfhídrico con aire sobre un catalizador con mezcla de óxidos de hierro y manganeso, amianto, alúmina y carbonatos cálcicos y de zinc según se describe en la patente (Rafael L.M., 1998. P. 27).

El proceso Claus original constaba de dos secciones principales: la región catalítica, en donde se llevaba a cabo la conversión del ácido sulfhídrico a vapor de azufre; y la región de recuperación, donde se enfriaba la corriente gaseosa para condensar el azufre, así recuperarlo en fase líquida. Como se muestra en el

Gráfico 4. El ácido sulfhídrico era mezclado con oxígeno, esta mezcla se introducía a un reactor catalítico el cual se calentaba previamente a la temperatura de operación deseada, una vez iniciada la reacción la temperatura era controlada con el flujo de los reactantes. El azufre se recuperaba en forma líquida en un condensador a la salida del reactor, en la salida de los gases residuales se inyectaba agua con el fin de eliminar el SO_2 , el H_2S residuo era retenido pasando los gases por un purificador con óxido de hierro.

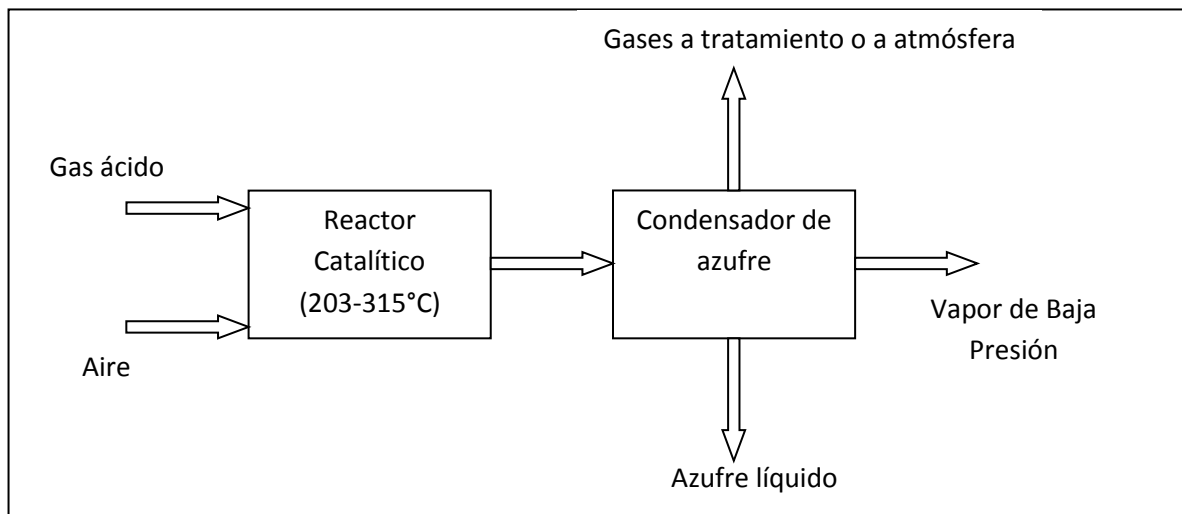


Gráfico 4.- Proceso Claus original.

Desde un principio se comprobó un mayor rendimiento al operar a temperaturas bajas en los reactores catalíticos, el calor generado por la naturaleza altamente exotérmica de la reacción fue el principal problema de diseño de este proceso, además en aquel tiempo el único medio para disipar el calor era por radiación por lo que las unidades recuperadoras de azufre sacrificaban volúmenes de ácido sulfhídrico a tratar. Con el fin de lograr rendimientos de 80-90% solo dos o tres volúmenes de H_2S podían ser convertidos por volumen de catalizador por hora.

Fue hasta 1937 donde la empresa alemana I.G. Farbenindustrie A.G., diseñó el proceso de Claus modificado. En vez de oxidar todo el azufre con oxígeno directamente en el reactor catalítico, una tercera parte del ácido sulfhídrico es quemada directamente en un horno con oxígeno para producir dióxido de azufre y el calor generado por la combustión del H_2S y de los hidrocarburos presentes es aprovechado para generar vapor por medio de una caldereta, el vapor de baja presión es recuperado y el SO_2 formado en la oxidación reacciona en un reactor catalítico con las dos terceras partes del H_2S que no se oxidó para formar azufre y

agua, el azufre formado es recuperado en fase líquida utilizando condensadores. Se puede utilizar varias etapas de condensación y conversión catalítica para incrementar la recuperación de azufre.

EL proceso Claus modificado se describe en el gráfico 5 de forma general:

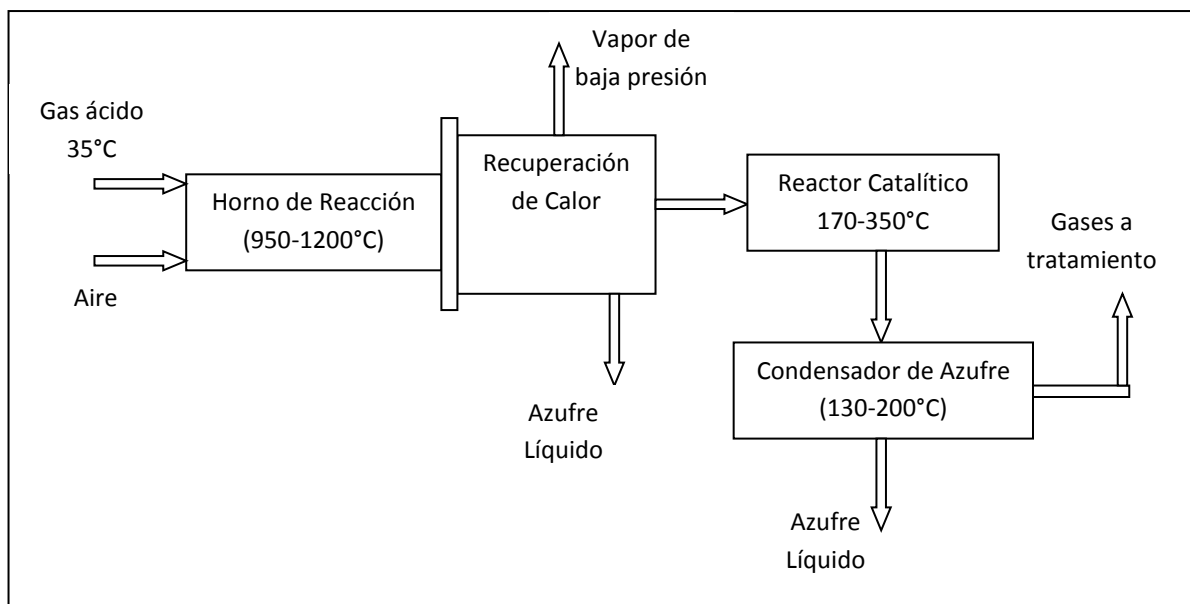


Gráfico 5.- Proceso Claus modificado.

Las mejoras con esta modificación pueden ser comprobadas mediante los calores de reacción de ambas metodologías. (Tabla 1).

Calores de reacción generados en el proceso Claus y el proceso Claus mejorado.	
Proceso Claus Modificado	Proceso Claus Original
Horno de Reacción: $H_2S + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$ $\Delta H = 124 - 138 \text{ Kcal}$ Convertidor Catalítico: $2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + \frac{3}{x} S_x$ $\Delta H = 21 - 35 \text{ Kcal}$	Conversión de H₂S a azufre líquido en un solo reactor catalítico: $3H_2S + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow 3H_2O + \frac{3}{x} S_x$ $\Delta H = 145 - 173 \text{ Kcal}$

Tabla 1.- Comparación entre los calores de reacción del proceso Claus original y el proceso Claus modificado. (Gamson, 2012)

Alrededor del 85% del calor en el proceso Claus modificado, es generado en el horno de reacción, el calor restante se genera en los convertidores catalíticos, de esta manera el proceso puede manejar menores temperaturas en la conversión catalítica y la etapa catalítica puede procesar mayor volumen de ácido sulfhídrico por volumen de catalizador por hora.

Configuraciones del Proceso Claus

En la actualidad el principio del proceso Claus se sigue utilizando. Con la finalidad de obtener la máxima recuperación de azufre y disminuir los costos de operación, se han diseñado diferentes configuraciones para las plantas recuperadoras de azufre. Actualmente existen tres configuraciones: el procesamiento a flujo directo (straightflow), el procesamiento a flujo dividido o con bypass (Split flow) y las unidades con recirculación de azufre. La elección de alguna de estas configuraciones depende básicamente de la concentración del H_2S a tratar en el gas ácido, aunque también influyen la velocidad del flujo y la estabilidad de la composición. La tabla número 2 muestra los criterios básicos para la elección de las configuraciones mencionadas.

Criterios para la elección de la configuración del proceso Claus	
% mol H_2S en gas ácido	Configuración
50-100	Flujo Directo.
40-53	Flujo Directo con precalentamiento de la alimentación y/o aire.
25-40	Flujo Dividido.
12-25	Flujo Dividido con precalentamiento de alimentación y/o aire.
7-12	Flujo Dividido con precalentamiento de la alimentación y/o aire más gas combustibles.
<7	Reciclo de azufre.
50-100 (con NH_3)	Flujo Directo con quemador de amoníaco.

Tabla 2.- Criterios generales para la elección óptima de acuerdo a la concentración de ácido sulfhídrico en la corriente de gas ácido (Fernando C.M: 2010).

Proceso de flujo directo (straight-Through)

En esta configuración el ácido sulfhídrico se mezcla con aire en un horno de reacción donde se lleva a cabo la combustión de un tercio del ácido sulfhídrico a

temperaturas entre los 900-1800 °C, en este punto la conversión de azufre es alrededor del 60 al 70%, posteriormente los vapores provenientes del horno pasan a un boiler, donde el calor generado por la combustión del sulfhídrico se aprovecha para producir vapor; en el boiler cerca del 50% de azufre es recuperado en forma líquida. Los vapores que no son recuperados son enviados a un condensador de azufre para obtener mayor cantidad del azufre líquido la temperatura es cercana a los 230°C. Los gases en la salida del condensador son precalentados antes de entrar el reactor convertidor con la finalidad de mantener la temperatura en el reactor por encima de la temperatura de rocío. En el reactor convertidor se incrementa la recuperación de azufre cerca de un 80%, en la formación de azufre se libera energía es por eso que los vapores resultantes del reactor convertidor son enviados a un condensador, ahí se recupera el azufre convertido en el reactor catalítico como azufre líquido. Se pueden agregar más unidades catalíticas según se quiera incrementar la recuperación de azufre y posteriormente enviar esa corriente resultante a un condensador. En el gráfico 6 podemos ver un esquema del proceso a flujo directo.

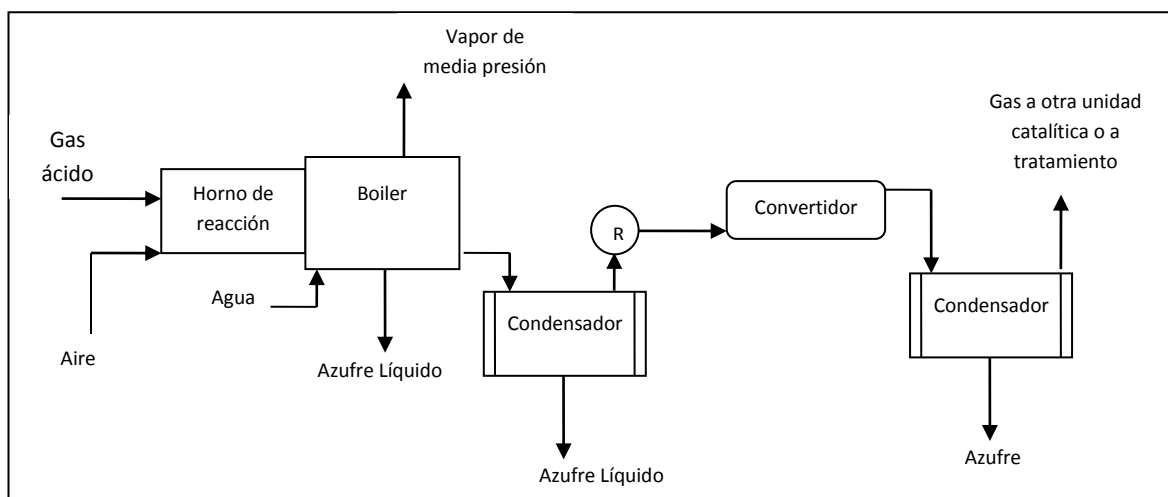


Gráfico 6.- Proceso de recuperación de azufre utilizando la configuración a flujo directo. (Fernando C.M: 2010).

El proceso de flujo directo se emplea en corrientes de más del 50% mol de H_2S en el gas ácido, dependiendo de la concentración del ácido, dos convertidores catalíticos permitirán convertir entre el 90 y el 95% del H_2S alimentado. Al agregar un segundo reactor catalítico se puede incrementar la recuperación a 96-97%. No se recomienda agregar un tercer reactor catalítico, el costo es mayor al beneficio pues solo se incrementa la recuperación en 1% (Fernando C.M: 2010).

Proceso a flujo dividido o con bypass (Split flow).

En el proceso a flujo dividido como su nombre lo indica la carga de gas ácido se divide debido a la baja concentración de sulfhídrico en el gas ácido. La temperatura necesaria para obtener una combustión estable es de 900-950 °C aproximadamente, dividir el flujo permite llegar a esta condición; un tercio del ácido sulfhídrico es quemado en estequiometría. De acuerdo al diseño, es mezclado con aire en el horno de reacción donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. Los dos tercios restantes se desvían por otra línea la cual es conectada con la línea a la salida del horno hacia el convertidor catalítico; la primera recuperación de azufre en estado líquido se da en el condensador posterior al convertidor; los gases que no condensaron son precalentados previo paso por un segundo convertidor catalítico, a la salida del segundo reactor hay un segundo condensador para recuperar el azufre en forma líquida, los gases que no condensaron en el segundo catalizador son enviados a la unidad de tratamiento de gas de cola. El proceso se ejemplifica en el gráfico 7.

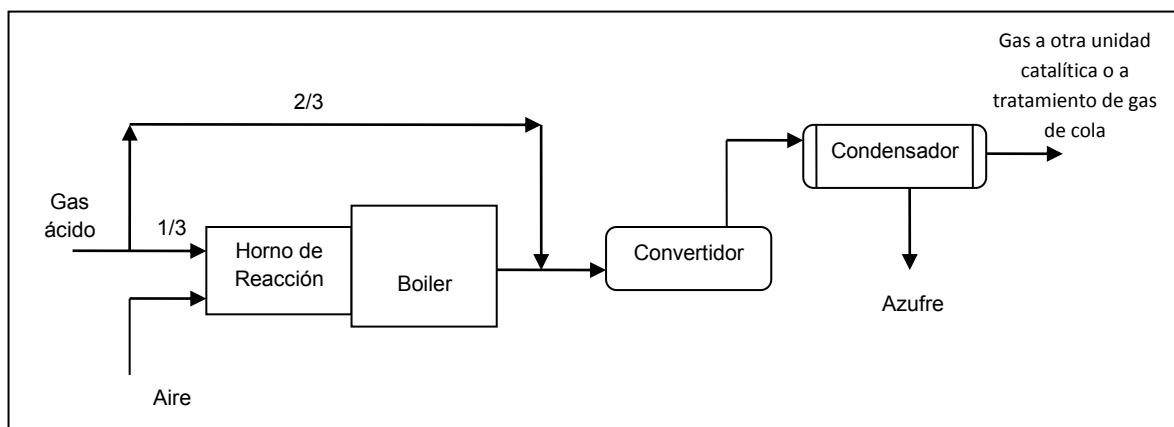


Gráfico 7.- Diagrama de bloques del proceso de recuperación de azufre utilizando la configuración a flujo dividido. (Fernando C.M: 2010).

Unidades con recirculación de azufre.

Para obtener una combustión estable se tiene que operar por arriba de los 900 °C en el horno de combustión, en procesos donde la concentración de H_2S es menor al 10%, la configuración a flujo dividido no permite llegar a estas condiciones, se opta por recircular parte del azufre elemental obtenido hacia el convertidor térmico con la finalidad de mantener estable la flama. Este proceso se esquematiza en el gráfico 8.

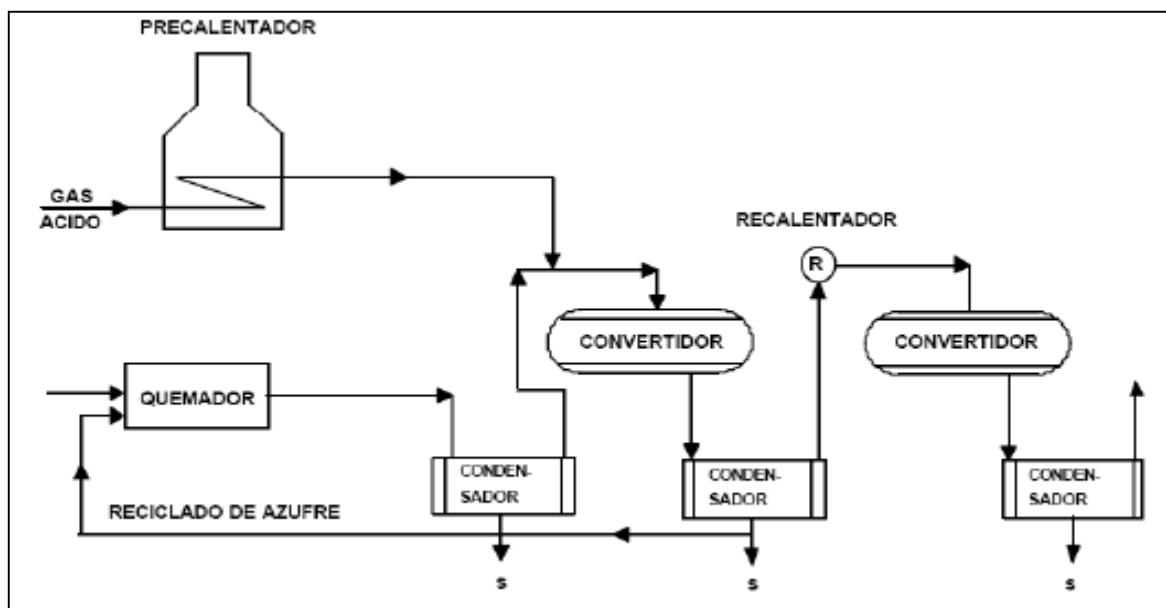
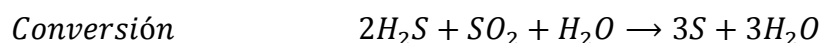
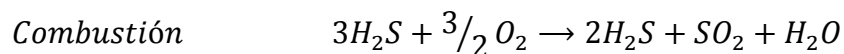


Gráfico 8.- Proceso de recuperación de azufre utilizando la configuración de recirculación de azufre. (Fernando C.M: 2010).

Planta recuperadora de azufre

Como lo describe el proceso Claus, las unidades recuperadoras de azufre convierten el ácido sulfhídrico mediante la combustión controlada con aire en la cual un tercio del H_2S es quemado para formar bióxido de azufre (SO_2). Este reacciona subsecuentemente con los dos tercios residuales de H_2S en presencia de un catalizador a base de bauxita para formar vapores de azufre y de agua. Los vapores de azufre son condensados y recuperados como azufre líquido (SKEC, 1999).

Las unidades recuperadoras de azufre pueden operar a flujo variable o a flujo constante, para tener un mejor control de las condiciones de operación se opta por manejar un flujo constante mediante un control de flujo. Después de que la cantidad de gas ácido es medida, se analiza la composición de H_2S y la cantidad apropiada de aire es determinada por un sistema de control de relación de flujo de aire/gas ácido. Esto permite llevar a cabo la combustión estequiométrica del ácido sulfhídrico en el horno de reacción de acuerdo a las siguientes reacciones:

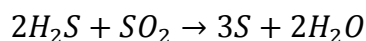


Puede observarse que la relación apropiada de H_2S a SO_2 es de 2:1 por lo que un control de esta relación es empleado.

La reacción de combustión genera una gran cantidad de calor, la cual es removida de los gases de proceso al fluir a través de la sección de vaporización del horno de reacción y del primer condensador de azufre.

Los gases de proceso al salir del condensador son enviados a un recalentador para mantener la temperatura en el convertidor catalítico por arriba del punto de rocío.

Los gases recalentados ingresan al convertidor catalítico para incrementar la recuperación de azufre mediante la siguiente reacción:



Esta reacción es exotérmica, la temperatura aumenta a través de la cama catalítica.

Los gases que salen del convertidor catalítico son enfriados en un segundo condensador de azufre para recuperar el azufre en fase líquida y este mandado a la fosa de azufre. El gas de proceso es precalentado antes de entrar a un segundo convertidor catalítico para aumentar la conversión entre un 7-10%. Como en el primer convertidor catalítico, los gases a la salida son enfriados en un tercer condensador para recuperar azufre líquido y mandarlo a la fosa de azufre. Para los gases de proceso a la salida del tercer condensador, ya no se aplica un tercer convertidor catalítico, debido a la baja recuperación alcanzada, cerca del 1%; este gas es mandado a la unidad recuperadora de gas de cola para obtener azufre adicional.

Catalizadores en la reacción de Claus

Los catalizadores son las sustancias que no son reactantes ni productos en la reacción química, son sustancias que disminuyen la velocidad de reacción (catalizador negativo), o la aumentan (catalizador positivo). En los procesos químicos los catalizadores pueden ser fluidos o sólidos. En el caso del proceso Claus el catalizador es sólido, el estudio del tamaño del poro del catalizador y del transporte del fluido hacia él es de vital importancia. Sin embargo no existe un modelo que nos permita predecir el catalizador óptimo para el proceso, la elección de un catalizador se hace en base a experimentos de laboratorio y la selección se

hace mediante un proceso de prueba y error. En este proceso donde el gas ácido tiene contacto con la superficie sólida del catalizador, los mecanismos de adsorción y difusión son de gran importancia. Solo son adsorbidas las moléculas del gas de proceso que son adecuadas a la naturaleza de los centros activos del catalizador. Es deseable que la superficie de contacto sea lo suficientemente amplia.

Los catalizadores empleados en la reacción de Claus han de tener alta actividad, resistencia mecánica y baja desactivación. Para la conversión del H_2S y SO_2 a azufre los catalizadores más empleados 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. 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 porosidad en el catalizador a usar es el factor más importante para tener una alta 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 macro poros, también juega un papel importante en la actividad del catalizador.

Propiedades del ácido sulfhídrico y del azufre.

Ácido sulfhídrico (sulfuro de hidrógeno)

En estado puro se trata de un gas incoloro, con olor característico a huevo podrido, sobre todo a bajas concentraciones. Si aumenta la concentración el olor se atenúa e incluso puede llegar a desaparecer a altas concentraciones. EL gas es más pesado que el aire y se desplaza a ras del suelo. Es inflamable y puede licuarse sometido a baja temperatura y alta presión. Es soluble en agua y en alcohol etílico.

Características físicas

Propiedades Físicas	
Peso molecular	34.08
Punto de ebullición (°C)	-60.7
Punto de fusión (°C)	-82.4
Punto de inflamación	gas inflamable
Temperatura de auto ignición (°C)	260
Densidad relativa (agua=1)	1.54 (gas líquido)
Densidad de vapor (aire=1)	1.189
Presión de vapor en milibar (a 20°C)	1.81
Solubilidad en agua (gr/100 ml a 20°C)	2.9
Límites de inflamabilidad (% en volumen de aire)	4.3-45.5

Tabla 3.- Propiedades Físicas del ácido sulfhídrico (Claudio Pastorino, 2003).

Características químicas

A temperatura ambiente el ácido sulfhídrico es un compuesto estable. Sometido a altas temperaturas se descompone en azufre e hidrógeno, al quemarse da una flama color azul. Si la combustión es completa se forman humos tóxicos de anhídrido sulfurosos. Si no lo es, o hay un exceso de oxígeno, se produce un depósito de azufre. El producto tiene propiedades reductoras por lo que reacciona violentamente con agentes oxidantes, con riesgo de inflamación y explosión. Ataca a los metales, formándose los sulfuros correspondientes y liberándose hidrógeno. En presencia de humedad o en disolución acuosa el producto es muy corrosivo, resistiendo solo los aceros inoxidables y algunas aleaciones especiales de aluminio.

Riesgos Toxicológicos

Inhalación.- Es la vía de penetración más rápida en el organismo. El H_2S tiene una rápida acción sistemática de envenenamiento que, en altas concentraciones, puede causar edema pulmonar, y parálisis respiratoria con la consiguiente asfixia, sobreviniendo la inconciencia y posteriormente la muerte. La exposición a bajas

concentraciones causa afecciones en el sistema nervioso, en el sistema gastrointestinal y en el sistema pulmonar. El ácido es un tóxico para la respiración celular; pero no presenta fenómenos de acumulación; es oxidado rápidamente y eliminado por la orina y heces. Los síntomas son: Dolor de garganta, cefaleas, tos, vértigos, náuseas, vómitos, fetidez del aliento, gastralgias y diarrea. Puede perderse la sensación olfativa.

Piel.- Puede causar irritaciones al contacto con la piel; pero lo más significativo es que produzcan congelaciones parciales debido a la rápida evaporación. El contacto con soluciones acuosas produce escamaciones y llegan a ser dermatitis debido a su carácter ácido. Los síntomas son: enrojecimiento, dolor y falta de sensibilidad. Los síntomas por contacto con el ácido son: enrojecimiento, dolor y ulceraciones.

Ojos.- Es un irritante muy fuerte para los tejidos oculares, pudiendo causar conjuntivitis muy dolorosas, con lagrimeo abundante y fotofobia. Las lesiones pueden progresar a queratoconjuntivitis y llegar a dañar la córnea, produciendo vesiculaciones en la misma. Pueden darse también congelaciones debido a la rápida evaporación del ácido. Los síntomas son: Enrojecimiento, dolor agudo, lagrimeo y visión borrosa.

Ingestión.- Dado al carácter ácido de la solución, que es lo que se puede ingerir, se producirán ulceraciones en boca, garganta y tracto digestivo superior, con trastornos posteriores debidos a la absorción del producto a través de la mucosa del tejido en el estómago. Los síntomas son: Dolores de boca y garganta; dolor de estómago, náuseas, vómitos y diarrea.

Almacenamiento

Los recipientes para el gas son cilindros de acero a presión. Para el producto en solución líquida, se usarán recientes en acero, aluminio, poli tetrafluoretileno o vidrio. Los locales serán frescos, dotados de buena ventilación y al abrigo del sol. Estarán alejados de fuentes de calor, productos oxidantes, líquidos corrosivos y recipientes a presión. Los materiales estructurales serán incombustibles a ser posible, y dotados de dispositivos y colectores antiestáticos. Se prohibirá fumar y se tendrá una dotación de aparatos respiratorios de protección en el local de almacenaje. La instalación eléctrica y de alumbrado será de tipo antideflagrante.

Azufre

Es uno de los compuestos inorgánicos de mayor riqueza en cuanto a sus propiedades físicas y químicas. El átomo de azufre, con sus 16 electrones en la configuración $[Ne]3s^23p^4$, es el elemento de la naturaleza que tiene el mayor número de alótropos estables.

El alótropo más estable que forma los átomos de azufre es la molécula cíclica S_8 , que existe en la fase sólida, líquida y gaseosa hasta los 720°C . Pero también se forman numerosos alótropos estables cíclicos (S_6 , S_7 , S_9 , S_{12} , entre otros) (gráfico 9) o cadenas abiertas cortas y largas (polímeros), en rango más restringidos de presión y de temperatura.

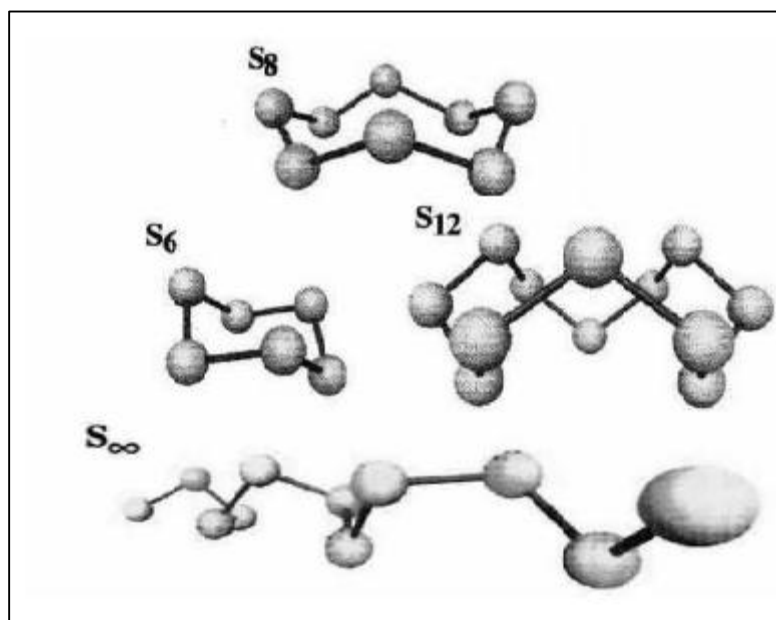


Gráfico 9.- Algunos alótropos de azufre, (Claudio Pastorino, 2003).

La diversidad en la composición molar de azufre, provee a su fase líquida de propiedades muy diferentes a cualquier otro material inorgánico, de aquí su importancia en procesos geológicos e industriales.

En la gráfico 10 se muestra el equilibrio entre las fases de azufre, donde se pueden encontrar algunas de las especies que son más estables en la fase sólida, como son las formas cristalinas; α , β y π .

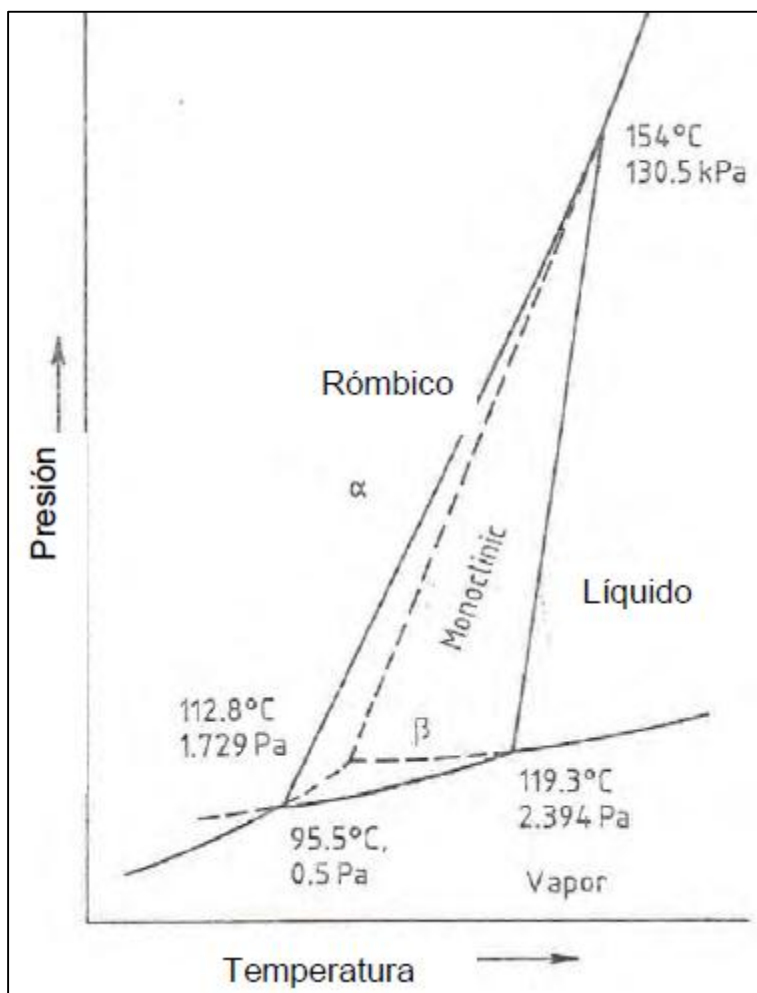


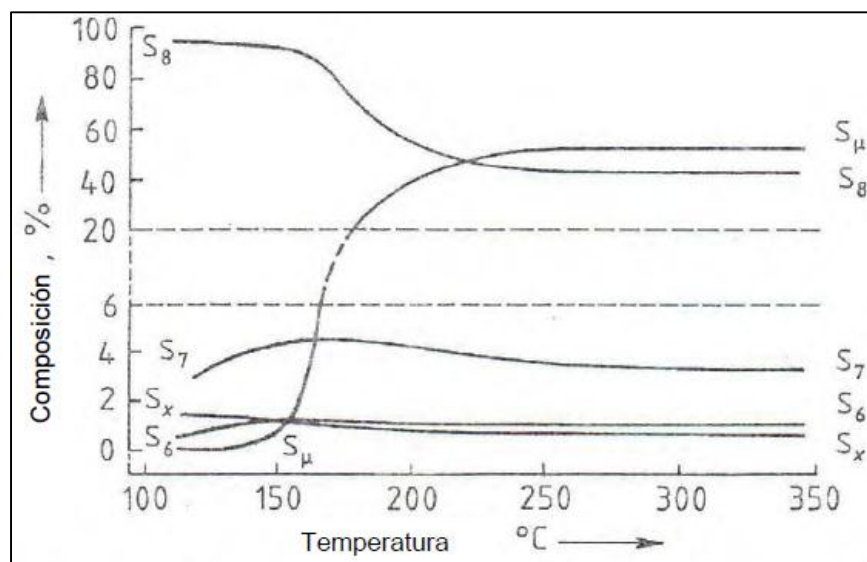
Gráfico 10.- Equilibrio de fases del azufre, donde se presentan las formas α , β y π . (Fernando C., 2010).

La forma cristalina rómbica α es la más común en el azufre sólido y que presenta un color amarillo pálido, es estable hasta 95°C, donde comienza a transformarse en la forma β . La forma monoclínica cristalina β ocurre en forma de cristales en forma de aguja y es estable hasta el punto de fusión (119.3°C). Es casi incolora y se convierte lentamente a la forma cristalina α enfriando por debajo de 95.5°C.

La forma μ es amorfa y existe en la fase líquida a 160°C y es la responsable del incremento de viscosidad tan notorio a esta temperatura.

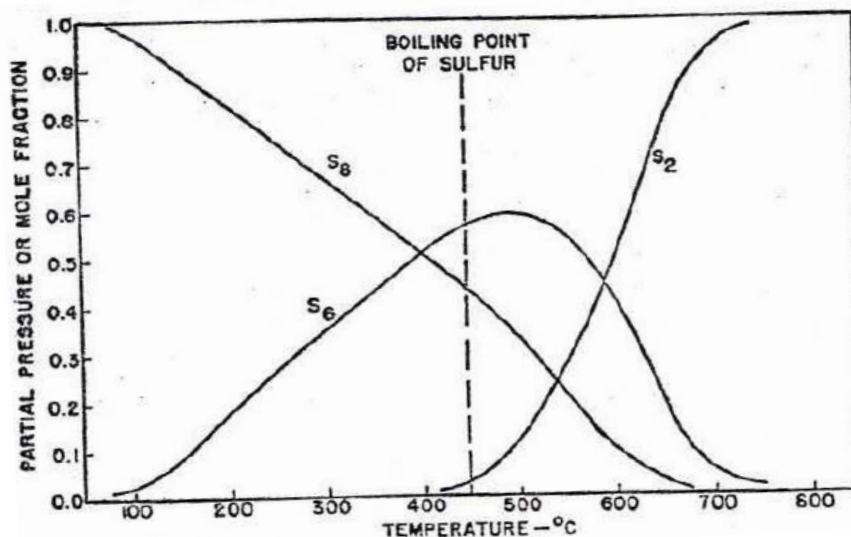
La forma π es producida por la fusión a 119.3°C de la forma cristalina α , lo cual corresponde al punto de fusión ideal, sin embargo el punto de fusión del azufre también varía, tras unas horas el punto de fusión decrece a 114.5°C.

En la gráfica 11 se muestra el equilibrio de especies en la fase líquida.



Gráfica 11.- Equilibrio de especies en la fase líquida, (Fernando C., 2010).

En este caso de estudio, se trabaja con corriente gaseosa donde se encuentran los compuestos de azufre, en la gráfica 12 se muestra el equilibrio entre las especies de azufre en estado gaseoso.



Gráfica 12.- El comportamiento de los alótropos de azufre a diferentes temperaturas nos permite identificar cual es el más abundante a una temperatura dada. (Gamson, 2012).

CAPÍTULO 3: ANÁLISIS DEL PROCESO CLAUS

Cinética de las reacciones del Proceso Claus

Para analizar el funcionamiento del proceso Claus, se diseña la curva de equilibrio, esta curva de equilibrio (gráfico 13) representa la recuperación de azufre en función de la temperatura.

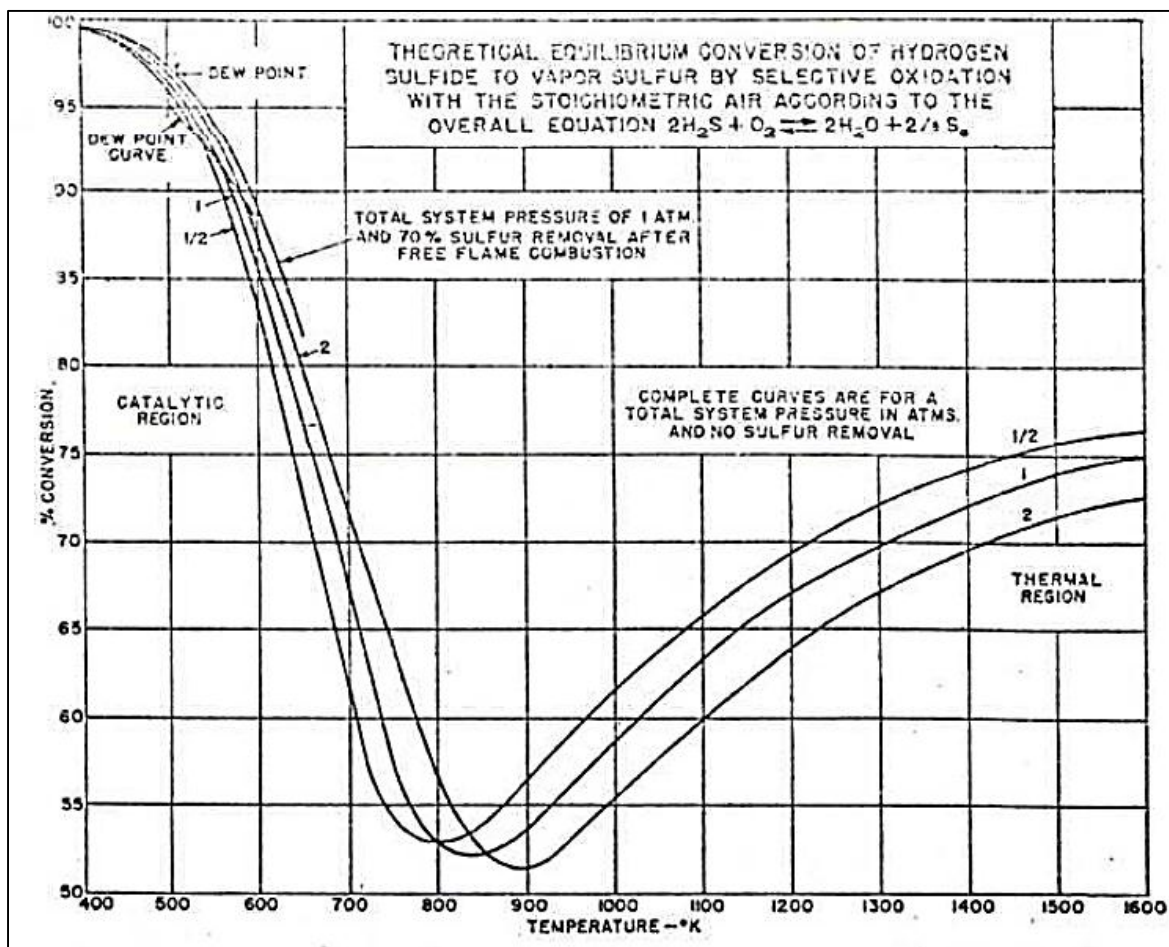
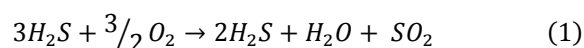


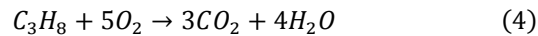
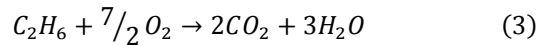
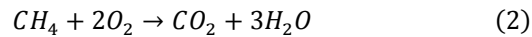
Gráfico 13.- Recuperación de azufre a diferentes temperaturas, el diseño está basado en los datos de equilibrio para 0.5, 1 y 2 atm de presión. (Gamson, 2012).

El diseño de la curva de equilibrio se hace a presión constante, para calcular las composiciones de los compuestos presentes a diferentes temperaturas es necesario identificar las reacciones que intervienen en el proceso Claus.

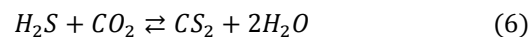
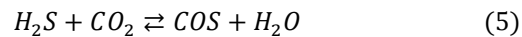
En el horno de recuperación de calor la principal reacción comprende la combustión de un tercio del ácido sulfhídrico en dióxido de azufre:



Sin embargo, esta reacción no es la única que sucede en esta etapa, el contenido de hidrocarburos ligeros en la corriente del gas ácido da origen a la formación de CO_2 de acuerdo a las siguientes reacciones:



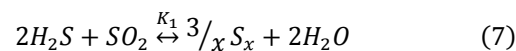
El oxígeno utilizado para la reacción en el horno de combustión es tomado del aire, un cambio en la composición de hidrocarburos en la corriente de gas ácido modificará el flujo de aire necesario para poder llevar a cabo la reacción (1), tal como lo demuestran las reacciones (2), (3) y (4). Por otro lado, es importante mantener el contenido de hidrocarburos al mínimo posible, un contenido no controlado permite la producción de sulfuro de carbonilo (COS) y bisulfuro de carbono (CS_2):



Permitir que se lleven a cabo las reacciones (5) y (6), provocan la disminución en la recuperación de azufre.

Los problemas por formación de COS y CS_2 en el horno de reacción, son evitados manteniendo el contenido de hidrocarburos al mínimo y no variando su composición en el gas ácido.

En el convertidor catalítico la reacción presente en el equilibrio es la transformación de los dos tercios de H_2S residuales provenientes del horno de reacción, con el SO_2 formado para producir azufre:



S_x .- Forma alotrópica de azufre obtenido.

La reacción (7) es la principal en los convertidores catalíticos, sin embargo, la naturaleza del azufre permite la formación de alótropos de azufre indicado por las siguientes reacciones:





El gráfico 14 representa el comportamiento de la presión parcial de los alótropos de azufre a una atmósfera de presión para diferentes temperaturas.

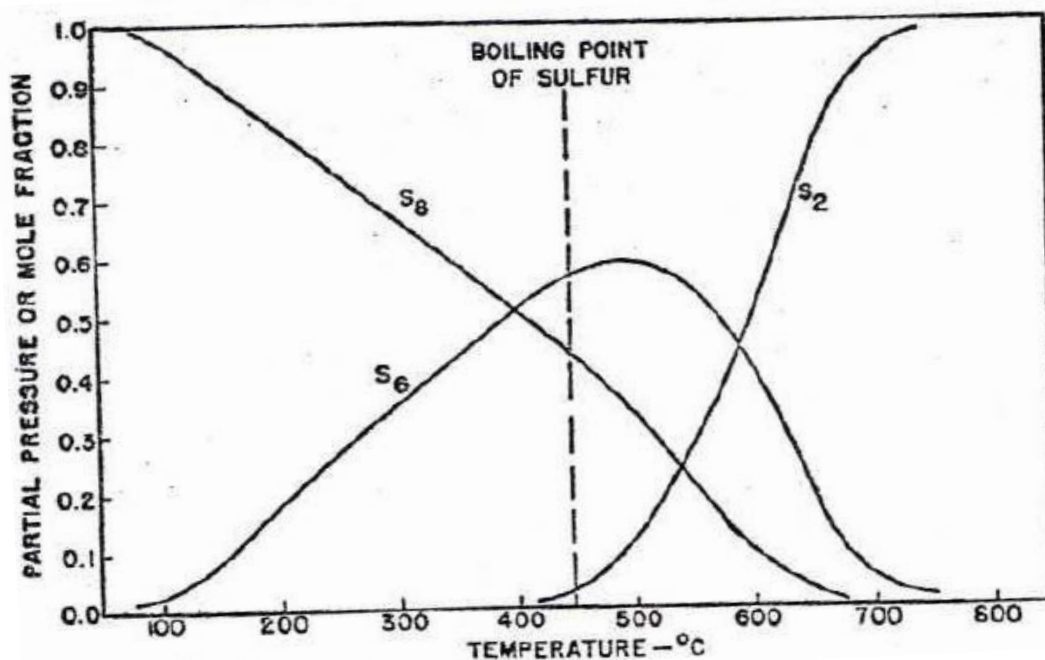


Gráfico 14.- El comportamiento de los alótropos de azufre a diferentes temperaturas nos permite identificar cual es el más abundante a una temperatura dada. (Gamson, 2012).

Las reacciones (7) a (13) sirven en el diseño de la curva de equilibrio, como la combustión del ácido sulfhídrico se produce con aire, el equilibrio está condicionado a la presión parcial de nitrógeno en el oxígeno; además se considera la relación entre las presiones parciales del ácido sulfhídrico y dióxido de azufre de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$P_{N_2} = 3.76(P_{SO_2} + \frac{1}{2}P_{H_2O} + P_{O_2}) \quad (14)$$

$$P_{H_2S} = 2P_{SO_2} \quad (15)$$

Para las reacciones (7) a (13) existen ecuaciones que nos permiten evaluar la constante de equilibrio en función de la temperatura.

$$K_1 = \exp \left[-\frac{(11406.8T - 14.3313T^2)}{R} \right] \quad (16)$$

$$K_2 = \exp \left[\frac{(166.379 - 2 \times 10^{-4}T - 101190T^{-1} + 72000T^{-2} - 7.66 \ln(T))}{R} \right] \quad (17)$$

$$K_3 = \exp \left[\frac{(56.708 - 6.667 \times 10^{-5}T - 28281T^{-1} + 24000T^{-2} - 2.553 \ln(T))}{R} \right] \quad (18)$$

$$K_4 = \exp \left[\frac{(55.749 - 6.667 \times 10^{-5}T - 29874T^{-1} + 24000T^{-2} - 2.553 \ln(T))}{R} \right] \quad (19)$$

$$K_5 = \exp \left[\frac{(168.388 - 2 \times 10^{-4}T - 100348T^{-1} + 72000T^{-2} - 7.66 \ln(T))}{R} \right] \quad (20)$$

$$K_6 = \exp \left[\frac{(12.26 - 1.667 \times 10^{-5}T - 6615T^{-1} + 6000T^{-2} - 0.6383 \ln(T))}{R} \right] \quad (21)$$

$$K_7 = \exp \left[\frac{(9.53 - 8.333 \times 10^{-6}T - 5947T^{-1} + 3000T^{-2} - 0.3192 \ln(T))}{R} \right] \quad (22)$$

El cálculo de la constante de equilibrio puede realizarse a partir de las fugacidades en los reactivos y en los productos; como la presión en el proceso Claus es baja se considera que la fugacidad es igual a la presión parcial de los componentes presentes. Se puede establecer un cálculo de la constante de equilibrio a partir de las presiones parciales de los productos y reactivos para cada reacción.

$$K_1 = \frac{(P_{S_2})^{\frac{3}{2}}(P_{H_2O})^2}{(P_{H_2S})^2(P_{SO_2})} \quad (23)$$

$$K_2 = \frac{(P_{S_3})^2}{(P_{S_2})^3} \quad (24)$$

$$K_3 = \frac{(P_{S_2})^2}{(P_{S_4})} \quad (25)$$

$$K_4 = \frac{(P_{S_2})^5}{(P_{S_5})^2} \quad (26)$$

$$K_5 = \frac{(P_{S_8})^{3/4}}{(P_{S_6})} \quad (27)$$

$$K_6 = \frac{(P_{S_8})^{7/8}}{(P_{S_7})} \quad (28)$$

$$K_7 = \frac{(P_{S_2})^4}{(P_{S_8})} \quad (29)$$

La presión total en el sistema se expresa por la ecuación (30):

$$P_t = P_{H_2S} + P_{SO_2} + P_{H_2O} + P_{N_2} + P_{S_2} + P_{S_3} + P_{S_4} + P_{S_5} + P_{S_6} + P_{S_7} + P_{S_8} \quad (30)$$

Las ecuaciones (15) y (23) pueden ser combinadas para dar origen a la ecuación (31).

$$K_1 = \frac{(P_{S_2})^{\frac{3}{2}}(P_{H_2O})^2}{4(P_{SO_2})^3} \quad (31)$$

El procedimiento de cálculo descrito en la literatura para desarrollar la curva de equilibrio asume una relación entre la presión parcial de agua y la presión parcial de dióxido de azufre.

$$A = \frac{(P_{H_2O})^2}{(P_{SO_2})^3} \quad (32)$$

La combinación de las ecuaciones (31) y (32) permiten calcular la presión parcial del azufre diatómico asignando un valor para A.

$$P_{S_2} = \left(\frac{4K_1}{A}\right)^{2/3} \quad (33)$$

Conociendo la presión parcial del azufre diatómico y utilizando las ecuaciones (23)-(29) se pueden calcular las presiones parciales de los alótropos de azufre.

$$P_{S_3} = \left(\frac{(P_{S_2})^3}{K_3}\right)^{1/2} \quad (34)$$

$$P_{S_4} = \left(\frac{(P_{S_2})^2}{K_4}\right) \quad (35)$$

$$P_{S_5} = \left(\frac{(P_{S_2})^5}{K_5}\right)^{1/2} \quad (36)$$

$$P_{S_8} = \frac{((P_{S_2})^4)}{K_2} \quad (37)$$

$$P_{S_6} = \left((P_{S_8})^{3/4} \right) (K_6) \quad (38)$$

$$P_{S_7} = \left((P_{S_8})^{7/8} \right) (K_7) \quad (39)$$

Los compuestos como el CO_2 y el N_2 no intervienen en la modificación de la curva de equilibrio, sin embargo ejercen una presión en el sistema, en la secuencia de cálculo se determina la variable S_p como la presión parcial de los compuestos que no intervienen en el equilibrio dado por la ecuación (40).

$$S_p = P_T + 3 \sum_{x=2}^8 x P_{S_x} - \sum_{x=2}^8 P_{S_x} \quad (40)$$

Se puede conocer el flujo total de agua en el proceso Claus considerando el flujo de agua en la corriente ácida y el agua producida por la combustión de los hidrocarburos presentes en la carga ácida (ecuación 41). De acuerdo al balance de masa, los flujos del bióxido de carbono, tanto el contenido en la corriente ácida como el producido por la combustión de hidrocarburos, y el flujo del nitrógeno en el aire de combustión son utilizados para estimar el flujo de agua producido por el proceso Claus.

$$N_{H_2O_{total}} = \frac{C_a - \left(\frac{P_T - \sum_{x=2}^8 P_{S_x}}{S_p} \right) C_o}{4 \left(\frac{P_T - \sum_{x=2}^8 P_{S_x}}{S_p} \right) + \frac{1}{2}} \quad (41)$$

Donde C_a , C_o , C_i y M_i son constantes en flujo que dependen de la composición de la corriente ácida y del aire utilizado en el horno para la combustión.

$$M_i = N_{H_2O_{carga\ ácida}} + N_{H_2O_{hidrocarburos}} + N_{CO_{2carga\ ácida}} + N_{CO_{2hidrocarburos}} + N_{N_2} \quad (42)$$

$$C_i = M_i + \left(\frac{63}{79} \right) (N_{N_2}) - 3(N_{O_{2hidrocarburos}}) \quad (43)$$

$$C_a = C_i + 0.5N_{H_2O_{carga\ ácida}} + 0.5N_{H_2O_{hidrocarburos}} \quad (44)$$

$$C_o = N_{CO_{2carga\ ácida}} + N_{CO_{2hidrocarburos}} + N_{N_2} - 3N_{H_2O_{carga\ ácida}} - 3N_{H_2O_{hidrocarburos}} \quad (45)$$

El flujo de agua producido por el proceso Claus se determina por la siguiente ecuación:

$$N_{H_2O_{Claus}} = N_{H_2O_{total}} - N_{H_2O_{carga\ ácida}} + N_{H_2O_{hidrocarburos}} \quad (46)$$

El flujo molar total se da por la siguiente expresión:

$$N_T = (4N_{H_2O_{total}} + C_o) \frac{P_T}{S_p} \quad (47)$$

Se calcula la presión parcial de azufre con base al agua producida en el proceso Claus y en los alótropos de azufre; posteriormente se puede conocer el flujo molar del bióxido de azufre (ecuación 49).

$$P_{SO_{2calc.}} = P_T \left(\frac{N_{H_2O_{claus}}}{N_T} \right) - \sum_{x=2}^8 x P_{S_x} \quad (48)$$

$$N_{SO_2} = \frac{N_T P_{SO_2}}{P_T} \quad (49)$$

Se calcula la presión parcial del agua:

$$P_{H_2O_{calc.}} = \frac{P_T N_{H_2O_{total}}}{N_T} \quad (50)$$

Las ecuaciones (48) y (50) permiten calcular una nueva relación A_{cal} , si esta nueva relación es igual a la A inicial (ecuación 32) el algoritmo de cálculo termina para esa temperatura dada.

$$A_{cal} = \frac{(P_{H_2O_{calc.}})^2}{(P_{SO_{2calc.}})^3} \quad (51)$$

Validado el algoritmo de cálculo se puede expresar la recuperación de azufre para una temperatura dada involucrando a las especies que contengan azufre:

$$\%Conversion = \frac{(100) \sum_{x=2}^8 x P_{S_x}}{\sum_{x=2}^8 x P_{S_x} + 3 P_{SO_2}} \quad (52)$$

CAPÍTULO 4.- DISEÑO DEL SIMULADOR PARA LAS PLANTAS CLAUS DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE.

Objetivos del simulador

Pronosticar y evaluar las condiciones de operación de las plantas Claus de recuperación de azufre.

Consideraciones tomadas en la programación

La programación del simulador de las plantas de azufre se hizo en el programa visual studio 2010, el cual maneja un lenguaje de programación C#. Se eligió este programa por tener uno de los lenguajes más populares y más actuales, además está disponible para el desarrollo de aplicaciones que demuestren una interfaz gráfica.

Se necesita una fuente de datos con los que se compruebe la ejecución del algoritmo de cálculo de forma correcta. En el desarrollo de este proyecto se utilizaron hojas de cálculo en Excel y su herramienta buscar objetivo para comprobar los datos calculados por el programa como se describe más adelante. El uso de las hojas de cálculo en Excel fue de referencia; solo se estuvo comprobando los cálculos del programa con el algoritmo de Excel para una determinada composición de la corriente del gas ácido; esto debido a la complejidad en el algoritmo de cálculo, al rango de temperaturas para el perfil de conversión y el intervalo que hay que considerar para evitar líneas de tendencia; el estar modificando composición en el gas ácido dificulta la identificación de cualquier error en la programación.

La hoja de cálculo desarrollada en Excel funciona conociendo las composiciones del gas ácido, la presión y la temperatura de la carga a la planta, además se debe de contar con los datos de las condiciones de temperatura en los equipos de la planta de azufre, esta hoja de cálculo sirve para evaluar condiciones de operación pero no para optimizar el proceso Claus de recuperación de azufre, el gráfico 15 nos muestra los flujos calculados por el programa en Excel.

Corriente de gas ácido			Se considera que 1/3 del H2S se convierte en SO2		4,848,156.45	1,288,750.45
	% mol	Mol/día	mol/s		6,136,906.90	
H2S	88.026	2149661.241	24.880	Corriente aire		
H2O	0.000	0.000	0.000		% mol	Mol/día
CO2	9.003	219851.718	2.545	N2	79	4848416.687
CH4	1.650	40306.148	0.467	O2	21	1,288,819.63
C2H6	0.760	18565.256	0.215	H2O	0	0
C3H8	0.560	13679.662	0.158	total	100	6,137,236.31
total	100	2442064.026	28.265			6,136,906.90
Flujo (STD)	59748	M3/D		Constantes		
Temp STD	25	°C	136267.1726	Co	4,613,663.91	4,613,547.36
P STD	1	atm	190,985.82	R	1.99	cal/mol.K
Densidad STD	40.87273257	mol/m3		Mi	5,377,770.77	5,377,424.98
Flujo molar	2442064.026	mol/día		Ci	8,602,262.63	8,601,901.90
H2O de hidrocarburos	191,026.71	mol/día		Ca	8,697,775.99	8,697,386.61
CO2 de hidrocarburos	118475.6479	mol/día		Cf	1,170,343.98	1,170,310.34
O2 de hidrocarburos	213989.0053	mol/día		Pt	1	atm
				R	82.06	cm3.atm/mol.K
Flujo de entrada al horno						
	% mol	Mol/día	Mol/seg			
H2S		25.06	2149661.24	24.880		
H2O		0.00	0.00	0.000		
CO2		2.56	219851.72	2.545		
N2		56.51	4848416.69	56.116		
O2		15.02	1288819.63	14.917		
CH4		0.47	40306.14827	0.467		
C2H6		0.22	18565.25617	0.215		
C3H8		0.16	13679.66244	0.158		
Total		100.00	8,579,300.34	99.297		
SO2 generado inicial			716,553.75	8.293		
			716,550.43			
			8,578,946.50			

Gráfico 15.- Vista de la hoja de cálculo en Excel para las corrientes en el horno de combustión del proceso Claus.

Después de ser introducidos las composiciones del gas ácido y las características del aire alimentado tal como se aprecia en el gráfico 15, se procede al cálculo de la curva de equilibrio. El gráfico 16 representa las variables calculadas en el programa de Excel para obtener la curva de equilibrio del proceso Claus de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 2, en la imagen se muestran solo dos temperaturas, se sabe que para el perfil de conversión es necesario calcular el algoritmo en un rango de temperaturas que van desde los 100 hasta los 1800 °C.

T (°C)	T (K)	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
100	373.15	2.82E-04	1.88E-33	3.60E-08	2.59E-09	1.61E-32	9.70E-03	1.55E-02
150	423.15	1.74E-03	1.10E-26	2.72E-06	2.53E-07	8.22E-26	2.66E-02	3.91E-02
A inicial	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6	PS7	PS8	
7.58E+09	2.81E-09	7.85E-10	3.04E-09	3.30E-06	7.53E-04	7.86E-04	3.31E-02	
1.39E+08	1.36E-07	3.03E-08	7.30E-08	2.37E-05	1.96E-03	1.87E-03	3.10E-02	
Suma PSx	Suma xPS	Sp	NH2O	Nt	NH2O claus	PSO2	NSO2	PH2O
3.47E-02	2.75E-01	1.79E+00	2.34E+06	7.80E+06	2.15E+06	2.28E-04	1.78E+03	3.00E-01
3.48E-02	2.73E-01	1.78E+00	2.33E+06	7.81E+06	2.14E+06	8.62E-04	6.73E+03	2.98E-01
A calculad	% Conv.	Error	Psat (atm)	Psat capilar (atm)				
7.58E+09	99.752	-1.70E-04	1.70E-05	1.32E-05				
1.39E+08	99.061	1.75E-06	3.38E-04	2.71E-04				

Gráfico 16.- Programa para la obtención de la curva de equilibrio elaborado en Excel, de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo dos.

Se resuelve en este programa con dos metodologías: la primera consiste en una serie de pruebas de ensayo y error, donde se supone un valor para la A inicial y se compara el valor de la A calculada (ambas en color amarillo en el gráfico 16) hasta identificar el error sea del orden de 1×10^{-5} , este proceso es muy largo y laborioso, el identificar el valor correcto de A puede tardar mucho tiempo para un solo valor de la temperatura. La segunda metodología consiste en utilizar la herramienta buscar objetivo de Excel (gráfico 17); en la barra de herramientas Datos en el complemento Análisis Y si, hacer clic en el complemento Buscar objetivo; en la celda definir celda ingresaremos la celda objetivo que es el valor del error, Con el valor indicamos el valor 0 con la finalidad de disminuir el error, y en Para cambiar la celda seleccionaremos la celda que tiene el valor de la A inicial; este proceso no es del todo eficaz pues se necesita de varias ejecuciones de la herramienta buscar objetivo. La hoja de cálculo en Excel sirve perfectamente, sin embargo, el cálculo para la obtención de la curva de equilibrio es muy tedioso, es por esto su uso solo en la corroboración de los datos calculados en el programa diseñado en este trabajo de Tesis.

	A	B	J	AA	AB	AC
18						
19	T (°C)	T (K)	A inicial	A calculada	E (conversion H2S)	Error
20	100	373.15	7,583,477,488.02926000	7,583,490,390.785370	99.7519119	-0.000170143
21	150	423.15	138,003,373.01007500	138,003,350.577051	99.0614489	1.75046E-06
22	200	473.15		885781	97.3694997	-0.000376264
23	210	483.15		866.861	96.8580594	-1.4548E-06
24	220	493.15		975.574	96.27815902	2.03998E-08
25	230	503.15		760.132	95.62573519	-8.42055E-08
26	240	513.15		38.9845	94.89716131	8.18308E-08
27	250	523.15		18.0796	94.08932359	-4.82311E-08
28	260	533.15		02.8501	93.19969345	3.16134E-08
29	270	543.15	225,827.70	225827.6956	92.22639218	1.63032E-08

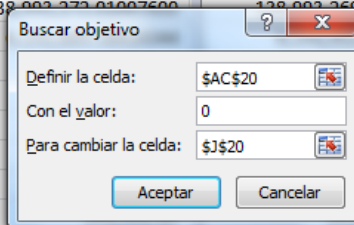


Gráfico 17.- Ejemplo del uso de la herramienta buscar objetivo de Excel, para obtener la solución del algoritmo de cálculo para la curva de equilibrio del Proceso Claus.

En el cálculo de las condiciones de operación de los equipos que intervienen en el proceso se necesita conocer las curvas de rocío; se cuenta con una hoja de cálculo en Excel para conocer estos perfiles de rocío en función de la composición, de la temperatura y de la presión del gas ácido, además se toma en cuenta el flujo recuperado de azufre en la caldera y en los condensadores. El gráfico 18 muestra los flujos de los componentes que interviene en el cálculo de los perfiles de rocío.

	A	B	C	E	F	G	H	I
1								
2	Corriente de gas ácido							
3		% mol	Mol/día					
4	H2S	88.026	2149661.241					
5	H2O	0.000	0.000					
6	CO2	9.003	219851.718					
7	CH4	1.650	40306.148					
8	C2H6	0.760	18565.256					
9	C3H8	0.560	13679.662					
10	total	100	2442064.026					
11								
12	Corriente aire							
13		% mol	Mol/día					
14	N2	0.79	4848416.687					
15	O2	0.21	1288819.626					
16	H2O	0	0					
17	total	100	6137236.313					

		antes de horno		despues de horno	
Componente	%mol	mol/día	%mol	mol/día	
H2S	0.250563701	2,149,661.24	0.17383673	1,433,107.49	
H2O	-	-	0.11009001	907,580.46	
CO2	0.025625833	219,851.72	0.0410393	338,327.37	
CH4	0.004698069	40,306.15	0	-	
C2H6	0.002163959	18,565.26	0	-	
C3H8	0.001594496	13,679.66	0	-	
N2	0.565129614	4,848,416.69	0.58811561	4,848,416.69	
O2	0.150224328	1,288,819.63	0	-	
SO2	-	-	0.08691836	716,553.75	
Total	1.000000000	8,579,300.34	1	8,243,985.76	

Gráfico 18.- Flujos calculados para obtener los perfiles de rocío en función de la composición del gas ácido y de la temperatura.

El proceso iterativo de las curvas de rocío consiste en suponer una composición para una temperatura determinada, a partir de allí se calculan los avances de las reacciones presentes en la condensación, el cálculo de los avances nos permite conocer los flujos molares a esa temperatura; y de allí recalculamos la presión de vapor, si la presión de vapor recalculada es igual a la presión corregida mediante la ecuación de Kelvin, el valor de la conversión es el correcto para esa temperatura.

Para conocer el perfil de rocío en relación a la conversión se calcula la presión parcial de azufre, esta se conoce utilizando la ecuación de Antoine de la presión de vapor de azufre ya que si la presión parcial de azufre es igual a la presión de vapor hay condensación.

$$P_S^{\circ} = \frac{10^{\left(6.84359 - \left(\frac{2500.12}{T - 86.85}\right)\right)}}{760} \quad (53)$$

La ecuación (53) permite conocer la presión parcial de azufre en función de la temperatura.

La carga ácida al paso del lecho catalítico incrementa la presión parcial de azufre para la misma temperatura debido a la condensación capilar, esto hace que se requiera menos energía para condensar. La ecuación (54) es la ecuación de Kelvin, la cual nos sirve para calcular la presión de vapor corregida por condensación capilar.

$$P_S' = (P_S^{\circ}) \exp\left(-\frac{2\nabla\sigma}{r_b RT}\right) \quad (54)$$

Donde:

P_S' = presión de vapor corregida

P_S° = presión de vapor de Antoine

∇ = volumen molar del líquido

σ = tensión superficial

r_b = radio de capilaridad

R = constante de los gases

T = temperatura en kelvin

Para nuestro caso de estudio solo dejamos la ecuación de Kelvin en función de la temperatura sabiendo que se utiliza como catalizador $\gamma - Al_2O_3$ (gama alúmina).

$$P'_S = (P_S^\circ) \exp\left(-\frac{93}{T}\right) \quad (55)$$

Después de calcular la presión corregida el algoritmo consta de suponer un valor para la conversión de azufre, a partir de este valor se puede calcular el avance de la formación de azufre mediante la ecuación (56).

$$\varepsilon_{S_2} = \left(\frac{\%Conv.}{100}\right) \left(\frac{N_{H_2S_{Quemado}}}{3}\right) \quad (56)$$

En el cálculo de los flujos molares de las especies presentes en la corriente gas se calcula los avances para los hidrocarburos ligeros (metano y etano).

$$\varepsilon_{CH_4} = N_{CH_4} \quad (57)$$

$$\varepsilon_{C_2H_6} = N_{C_2H_6} \quad (58)$$

Los flujos molares para la corriente que entra al convertidor catalítico están determinados por las siguientes ecuaciones.

$$H_2S = N_{H_2S_{Quemado}} - (2(\varepsilon_{S_2})) \quad (59)$$

$$H_2O = N_{H_2O_{Quemado}} + 2(\varepsilon_{S_2}) + 2(\varepsilon_{CH_4}) + 3(\varepsilon_{C_2H_6}) \quad (60)$$

$$CO_2 = N_{CO_2_{Quemado}} \quad (61)$$

$$CH_4 = N_{CH_4_{Quemado}} \quad (62)$$

$$C_2H_6 = N_{C_2H_6_{Quemado}} \quad (63)$$

$$O_2 = N_{O_2_{Quemado}} \quad (64)$$

$$N_2 = N_{N_2_{Quemado}} \quad (65)$$

$$SO_2 = N_{SO_2_{Quemado}} - \varepsilon_{S_2} \quad (66)$$

$$S_2 = 3\varepsilon_{S_2} \quad (67)$$

El método iterativo consiste en recalculando una presión parcial de azufre en función a las ecuaciones antes mencionadas indicada mediante la siguiente expresión.

$$P_{rec} = \frac{(S_2 - Purga_{caldera})}{Flujo\ molar\ total} \quad (68)$$

El error está determinado por la ecuación (69).

$$F.O. = (P_{rec} - P_s')^2 \quad (69)$$

Si el valor de la función objetivo (FO) es menor a 0.0001 el valor de la conversión esta fijo para la temperatura especificada y se prosigue a realizar el algoritmo descrito anteriormente para un rango de temperatura de aproximadamente 100 a 320 °C. Si no se cumple con el criterio del error se hace el cálculo suponiendo otro valor de la conversión.

La secuencia de cálculo antes mencionada es para obtener el perfil de rocío y así poder operar el primer convertidor catalítico; en las plantas Claus de recuperación de azufre es común utilizar dos etapas catalíticas, una tercera etapa no es conveniente pues la recuperación se incrementa en un por ciento.

En la obtención de la curva del perfil de rocío del segundo convertidor catalítico se utiliza la misma metodología antes descrita, solo hay una modificación en el flujo molar de azufre y en el cálculo de la presión recalculada, para estas se toma en cuenta el flujo de azufre recuperado en el primer y segundo condensador.

$$S_2^{**} = S_2 - Purga_{condensador\ 1} \quad (70)$$

$$P_{rec}^{**} = \frac{(S_2^{**} - Purga_{caldera} - Purga_{condensador\ 1})}{Flujo\ molar\ total} \quad (71)$$

En el gráfico 19 se muestra algunas celdas del programa de cálculo para las curvas de rocío. La solución de estas puede hacerse como en el programa para la curva de equilibrio, con prueba y error y con la herramienta buscar objetivo.

20	Temperatura	Temperatura (°K)	Presión parcial de S	Presión corregida	%Conv. (variable)	F.O.	
21	50	323.15	2.41267E-07	0.0000001809300	45.98262568	0.000401894	
22	100	373.15	1.69925E-05	1.3244E-05	45.98758381	0.000402091	
23	150	423.15	0.000337739	0.000271101	46.0854644	0.000405978	
24	200	473.15	0.003096076	0.0025436	46.94890607	0.000441054	
25	250	523.15	0.017080441	0.014298644	51.43701325	0.000646033	
26	300	573.15	0.066323906	0.056389852	76.89233104	0.000739255	
27	310	583.15	0.084189664	0.071779109	90.92085234	0.000452189	
28	320	593.15	0.105865748	0.090502887	100.4238723	0.000670704	
34							
35	Temperatura	Temperatura (°K)	Presión parcial de S	Presión corregida	%Conv. (variable)	**P	F.O.
36	100	373.15	1.69925E-05	1.3244E-05	94.85804011	- 0.00	4.03937E-07
37	125	398.15	8.54186E-05	6.76254E-05	94.88173202	- 0.00	4.06574E-07
38	150	423.15	0.000337739	0.000271101	94.97039081	- 0.00	4.16522E-07
39	175	448.15	0.001104045	0.000897144	95.2432914	0.00	4.47959E-07
40	200	473.15	0.003096076	0.0025436	95.96187127	0.00	5.36676E-07
41	225	498.15	0.007659427	0.006355029	97.63015143	0.01	7.76722E-07
42	250	523.15	0.017080441	0.014298644	101.1287418	0.01	1.44403E-06

Gráfico 19.- Programa para el cálculo de los perfiles de rocío en función a la conversión de azufre en Excel.

La línea de operación del horno se obtiene mediante una relación entre el balance de materia y el balance de energía para la reacción de combustión del ácido sulfhídrico.

$$\%Conv. = \frac{1}{K} (T - T_{inicial}) * 100 \quad (72)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{C_p}{(-C_{A_0} * \Delta H)} \quad (73)$$

$$C_{A_0} = \frac{\text{fracción mol } H_2S_{inicial}}{R(T_{inicial})} \quad (74)$$

Las líneas de los convertidores catalíticos se calculan de manera similar a la del horno, la diferencia está en considerar el azufre recuperado en los condensadores, y por lo tanto modificar el H₂S en el cálculo de la concentración.

Estas hojas de cálculo sirvieron para identificar errores en la programación del simulador. Los datos arrojados por las hojas de Excel los podemos observar en el gráfico 20.

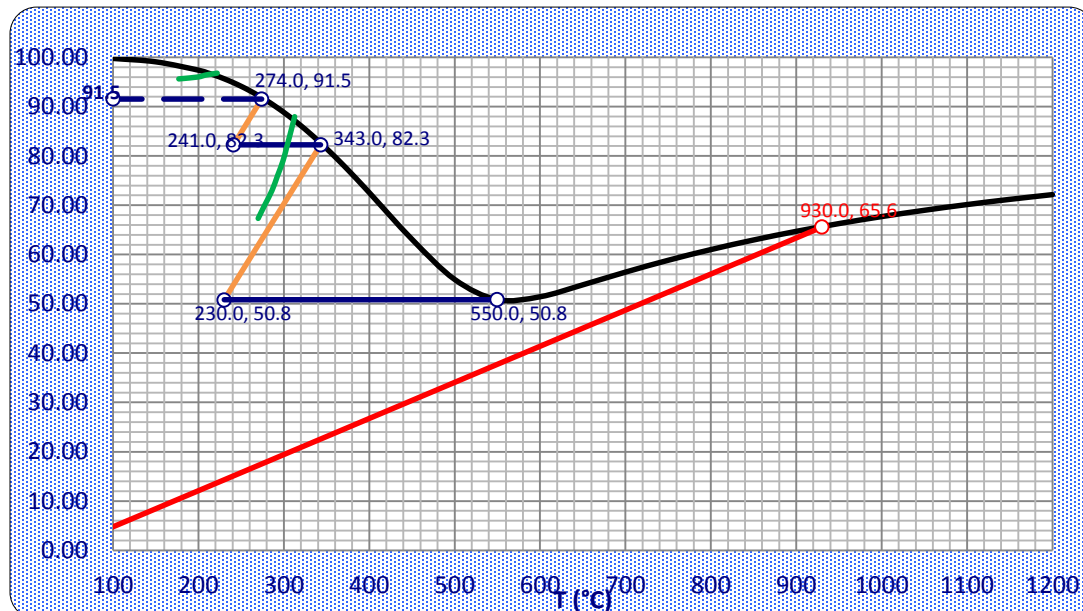


Gráfico 20.- Curva de equilibrio Proceso Claus 88% H_2S ; los datos son obtenidos de las hojas de cálculo en Excel.

La curva de equilibrio está representada en color negro, la línea de operación del horno en color rojo, para los condensadores en azul, los convertidores por naranja y las curvas de rocío en verde.

Algoritmo de cálculo para el funcionamiento del simulador

Una vez conocidas las ecuaciones y las consideraciones que llevan al cálculo de la curva de equilibrio y de los perfiles de rocío, se diseñó la metodología que debe de seguir el programa para llegar al objetivo. Es necesario primero plantear el método que ejecutará el programa antes de ser codificado para identificar los errores en la programación.

Curva de Equilibrio

Las ecuaciones empleadas en el diseño de la curva de equilibrio ya fueron descritas en el capítulo 3, en este capítulo solo se indica la metodología seguida mediante el gráfico 21. El algoritmo empleado para encontrar la solución a cada punto de la curva de rocío está basado en el método de bisección.

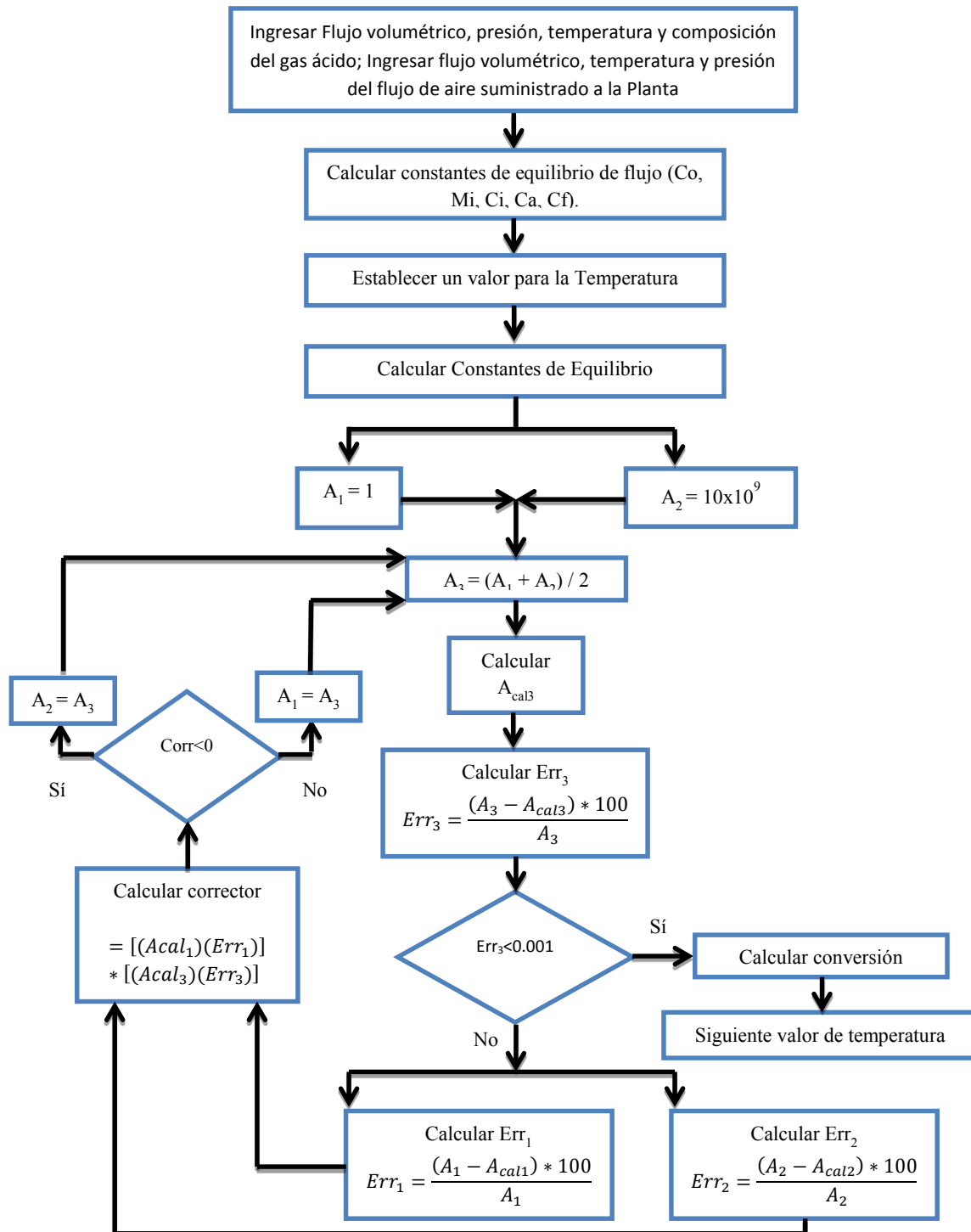


Gráfico 21.- Algoritmo de cálculo para la obtención de la curva de equilibrio del Proceso Claus.

Perfiles de rocío

Las ecuaciones para obtener los perfiles de rocío fueron mencionadas anteriormente, en el gráfico 22 se muestra el método del cálculo de los perfiles de rocío en el programa desarrollado.

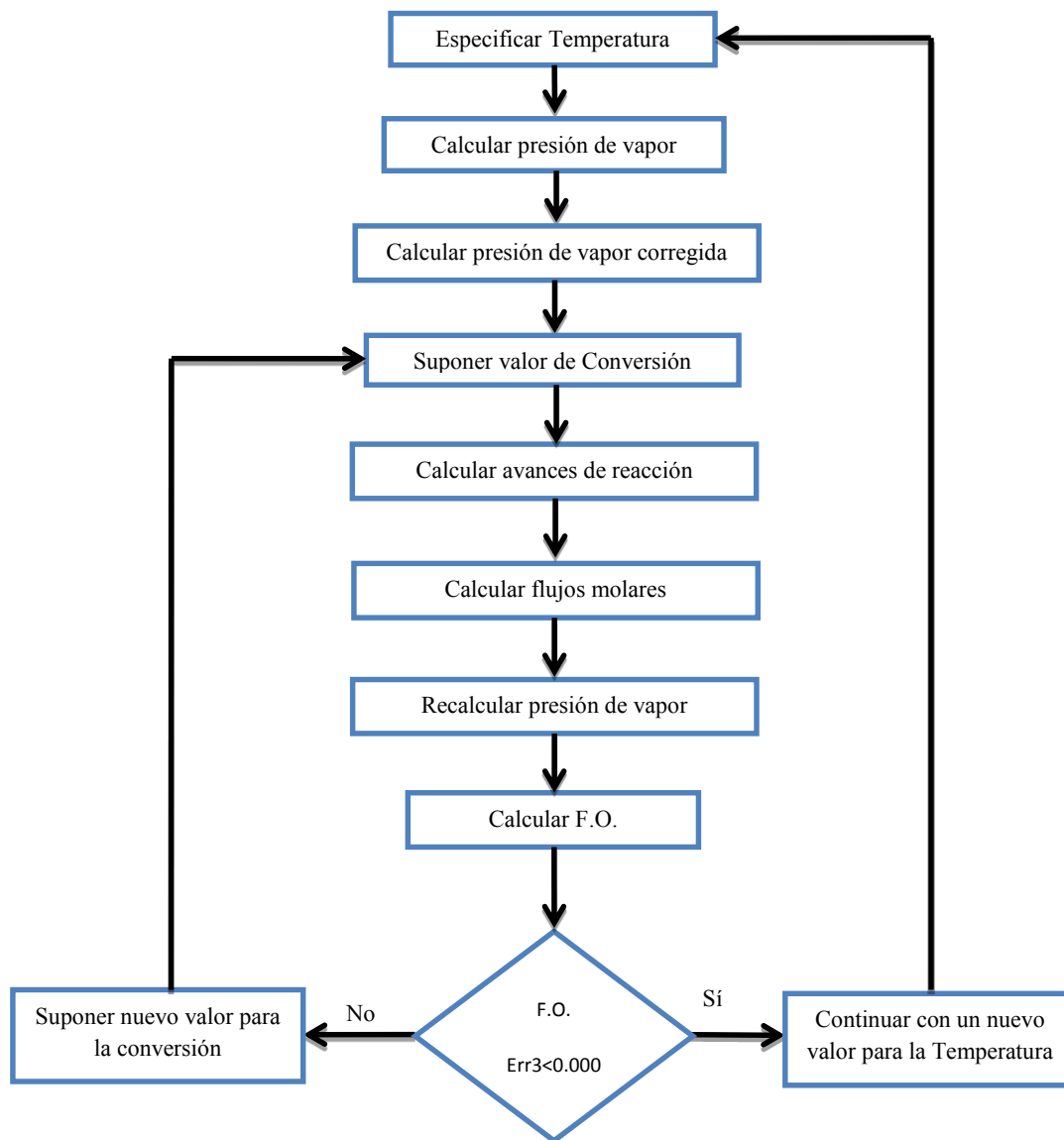


Gráfico 22.- Metodología para el cálculo de los perfiles de rocío.

Manual de operación

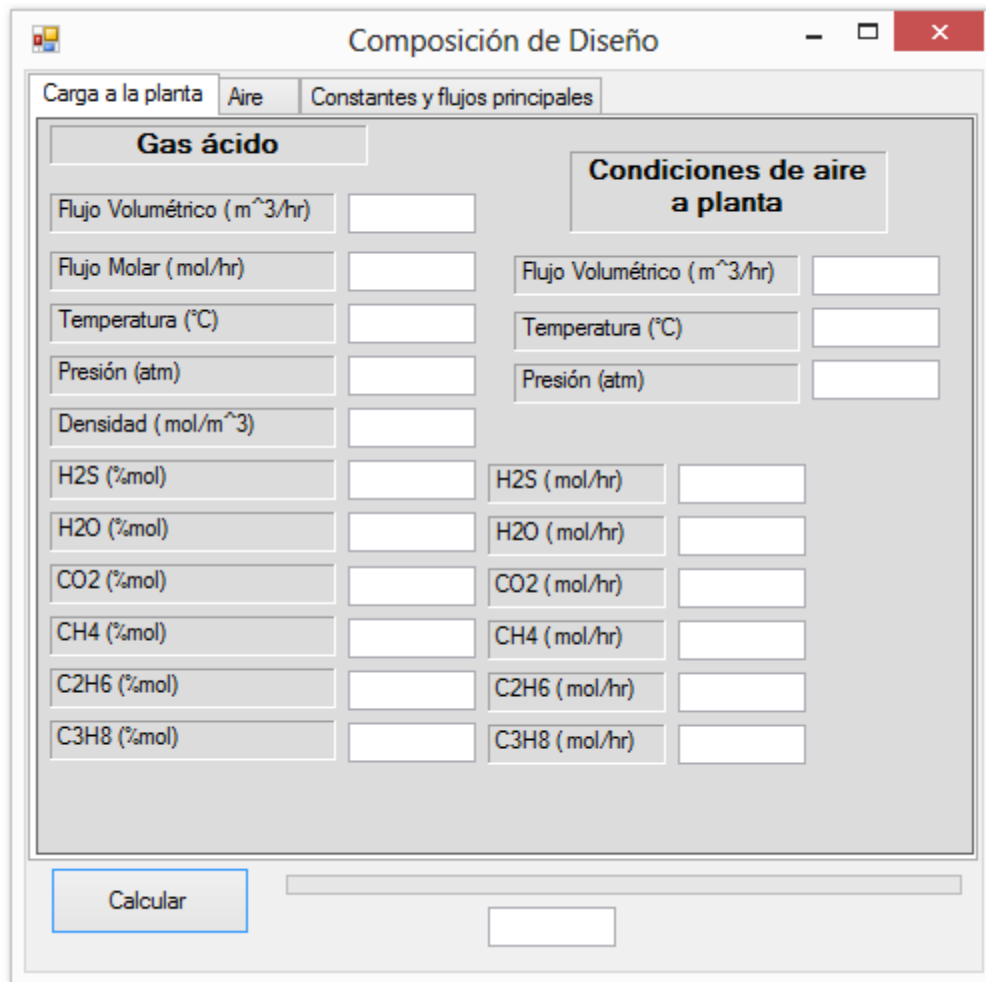
El uso del simulador elaborado para pronosticar y evaluar las condiciones de operación de las plantas Claus de recuperación de azufre es relativamente sencillo. Sin embargo, se requiere de conocimientos sobre el proceso para poder identificar los datos correctos que se alimentan al programa así como poder interpretar los resultados del cálculo.

La ventana principal del simulador diseñado contiene los botones de las rutinas que puede realizar dicho programa, en el gráfico 23 se visualiza la ventana principal, esta tiene por nombre Proceso de Azufre.



Gráfico23.- Ventana principal del Simulador del proceso Claus de Recuperación de azufre.

1. Botón Diseño.- Al ejecutar esa función, se despliega una ventana donde se pueden ingresar las características del gas ácido y las del flujo de aire, es necesario ingresar los datos en las unidades tal como lo indica el gráfico 24.



Composición de Diseño

Carga a la planta Aire Constantes y flujos principales

Gas ácido

Flujo Volumétrico (m^3/hr)

Flujo Molar (mol/hr)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

Presión (atm)

Densidad (mol/m^3)

H2S (%mol)

H2O (%mol)

CO2 (%mol)

CH4 (%mol)

C2H6 (%mol)

C3H8 (%mol)

Condiciones de aire a planta

Flujo Volumétrico (m^3/hr)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

Presión (atm)

H2S (mol/hr)

H2O (mol/hr)

CO2 (mol/hr)

CH4 (mol/hr)

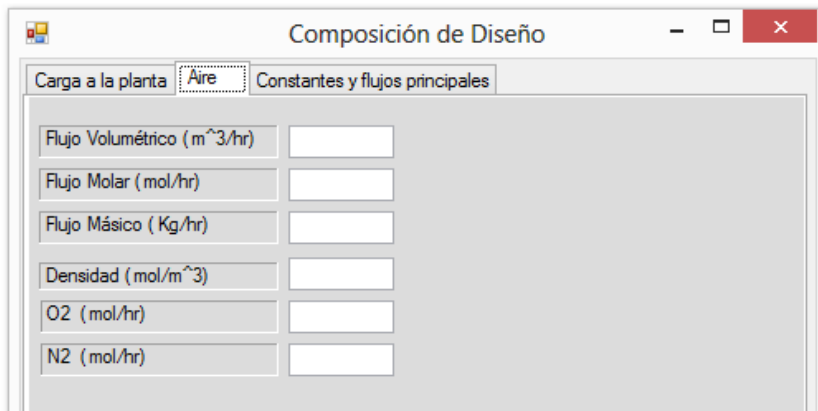
C2H6 (mol/hr)

C3H8 (mol/hr)

Calcular

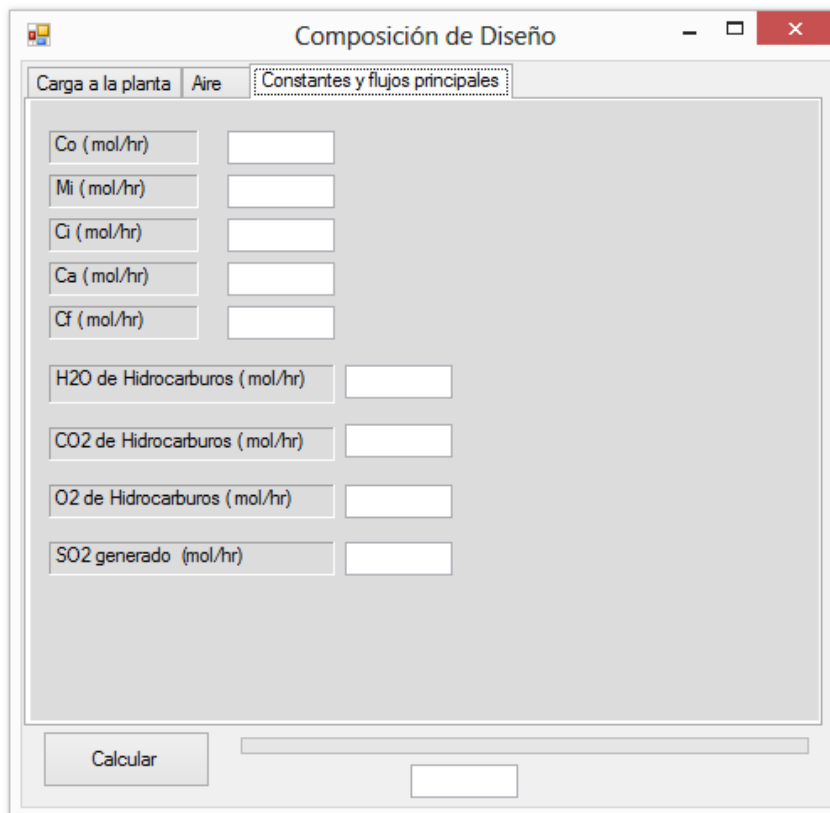
Gráfico 24.- Ventana donde se ingresan los datos de diseño de las Plantas Claus de Recuperación de Azufre.

Esta ventana contiene dos secciones más, una llamada Aire, en ella se muestran los flujos de oxígeno y de nitrógeno (gráfico 25); en la pestaña constantes y flujos principales, se muestran las constantes que se utilizan en el cálculo de la curva de equilibrio (gráfico 26).



The screenshot shows a software window titled 'Composición de Diseño'. It has three tabs: 'Carga a la planta', 'Aire', and 'Constantes y flujos principales'. The 'Aire' tab is selected. Below the tabs, there are six input fields with labels: 'Flujo Volumétrico (m³/hr)', 'Flujo Molar (mol/hr)', 'Flujo Másico (Kg/hr)', 'Densidad (mol/m³)', 'O₂ (mol/hr)', and 'N₂ (mol/hr)'. Each field is currently empty.

Gráfico 25.- Sección Aire de la Ventana de la composición de Diseño, se puede observar los flujos molares del oxígeno y del nitrógeno presentes en el aire para la combustión.



The screenshot shows the same 'Composición de Diseño' window, but with the 'Constantes y flujos principales' tab selected. This section contains ten input fields with labels: 'Co (mol/hr)', 'Mi (mol/hr)', 'Ci (mol/hr)', 'Ca (mol/hr)', 'Cf (mol/hr)', 'H₂O de Hidrocarburos (mol/hr)', 'CO₂ de Hidrocarburos (mol/hr)', 'O₂ de Hidrocarburos (mol/hr)', and 'SO₂ generado (mol/hr)'. At the bottom left, there is a 'Calcular' button. At the bottom right, there is a horizontal slider bar and an empty input field.

Gráfico 26.- Vista de la sección de las constantes de la ventana donde se ingresan los datos de diseño de las plantas Claus de recuperación de Azufre.

Si se desea conocer cómo se está operando, es necesario tener las características del gas ácido y del flujo de aire alimentados a la planta de azufre; además de las temperaturas de entrada y salida de los equipos del proceso, tal como lo demuestran las tablas 4, 5 y 6.

Características de Diseño del Gas ácido	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	2333
Temperatura (°C)	41
Presión (atm)	1.6
% mol de H ₂ S	88
%mol de H ₂ O	3.68
%mol de CO ₂	7.28
%mol de CH ₄	0.57
%mol de C ₂ H ₆	0.26
%mol de C ₃ H ₈	0.21

Tabla 4.- Características del gas ácido necesarias para alimentar al simulador.

Características de Diseño del Aire	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	5549.5
Temperatura (°C)	66
Presión (atm)	1.7

Tabla 5.- Características del Aire necesarias para alimentar al simulador.

Datos de Diseño de los Equipos presentes en las plantas Claus de recuperación de azufre		
Equipo	Temperatura de Entrada (°C)	Temperatura de Salida (°C)
Horno	41	385
Condensador 1	385	193
Convertidor 1a. Etapa	221	310
Condensador 2	310	177
Convertidor 2a. Etapa	216	239
Condensador 3	239	143

Tabla 6.- Condiciones de operación de los equipos de las plantas de azufre Claus necesarias para alimentar al simulador.

La Simulación del proceso Claus es fácil de llevar a cabo, se debe de conocer el flujo del proceso, la tabla 4 ilustra las características de la corriente del gas ácido que se deben de conocer para poder utilizar la herramienta de simulación; además de esas, se debe de especificar la temperatura, la presión y el flujo volumétrico del aire que se suministra al horno de reacción tal como se muestra en la tabla 5.

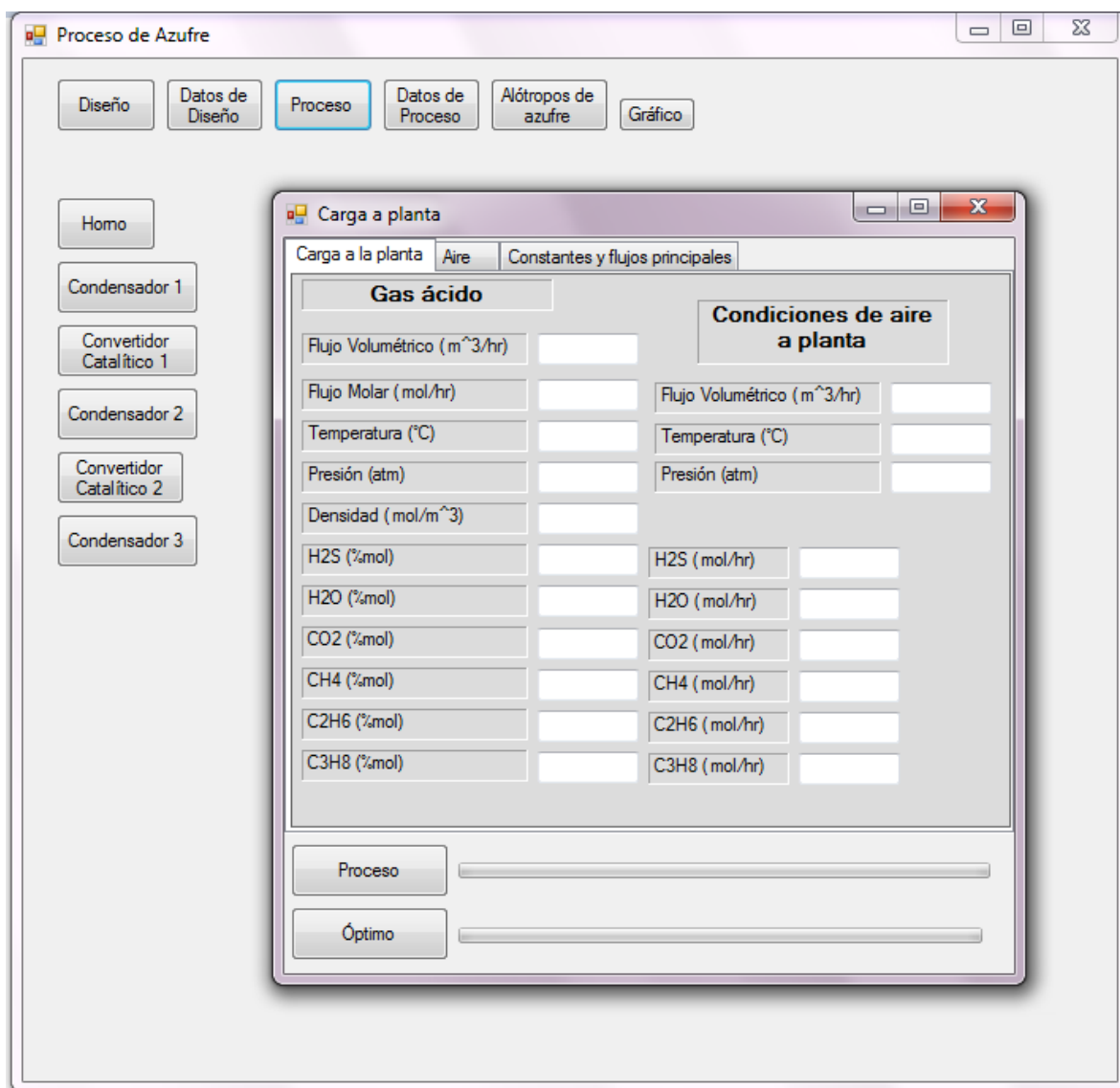


Gráfico 27.- Ventana para ingresar características del gas ácido y del flujo de aire en el programa desarrollado.

Una vez ingresado los datos del gas ácido y del flujo de aire, se inicia el cálculo de la curva de equilibrio y de las curvas de rocío mediante los botones mostrados en el gráfico 27; el programa tiene la flexibilidad de ejecutar independientemente las condiciones del proceso y las condiciones óptimas. La ejecución del algoritmo tarda aproximadamente dos minutos.

El siguiente paso después de introducir la carga a la planta es indicar las temperaturas de los equipos, este es un paso muy sencillo pero no se debe de perder el flujo del proceso; la secuencia se ilustra en el gráfico 28.

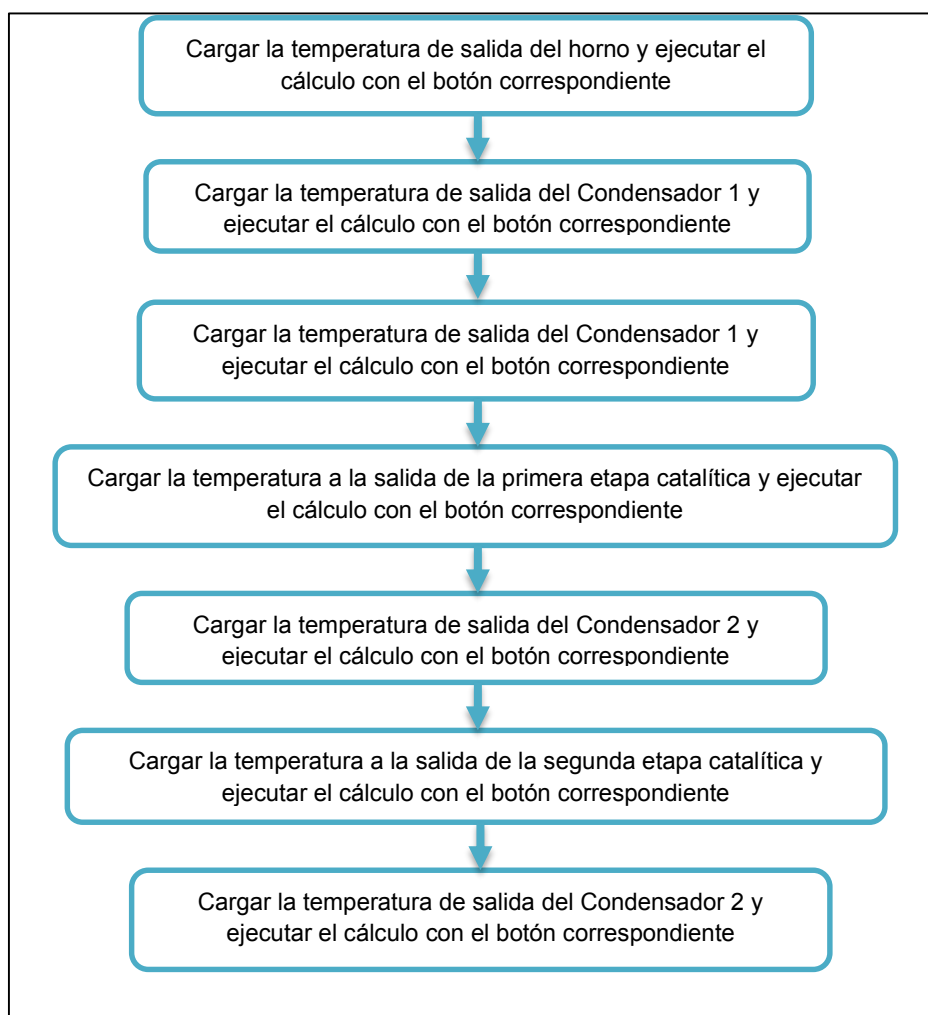


Gráfico 28.- Secuencia de cálculo de las condiciones de operación en los equipos de las plantas de azufre, para el correcto uso del simulador.

Si no se sigue la secuencia antes mostrada el programa no dará resultados, debido que el cálculo de algunas variables depende de otras que se tengan que ejecutar en un paso anterior.

Los gráficos 29, 30 y 31 muestran las ventanas donde se ejecutan los cálculos de los equipos presentes en las plantas Claus.

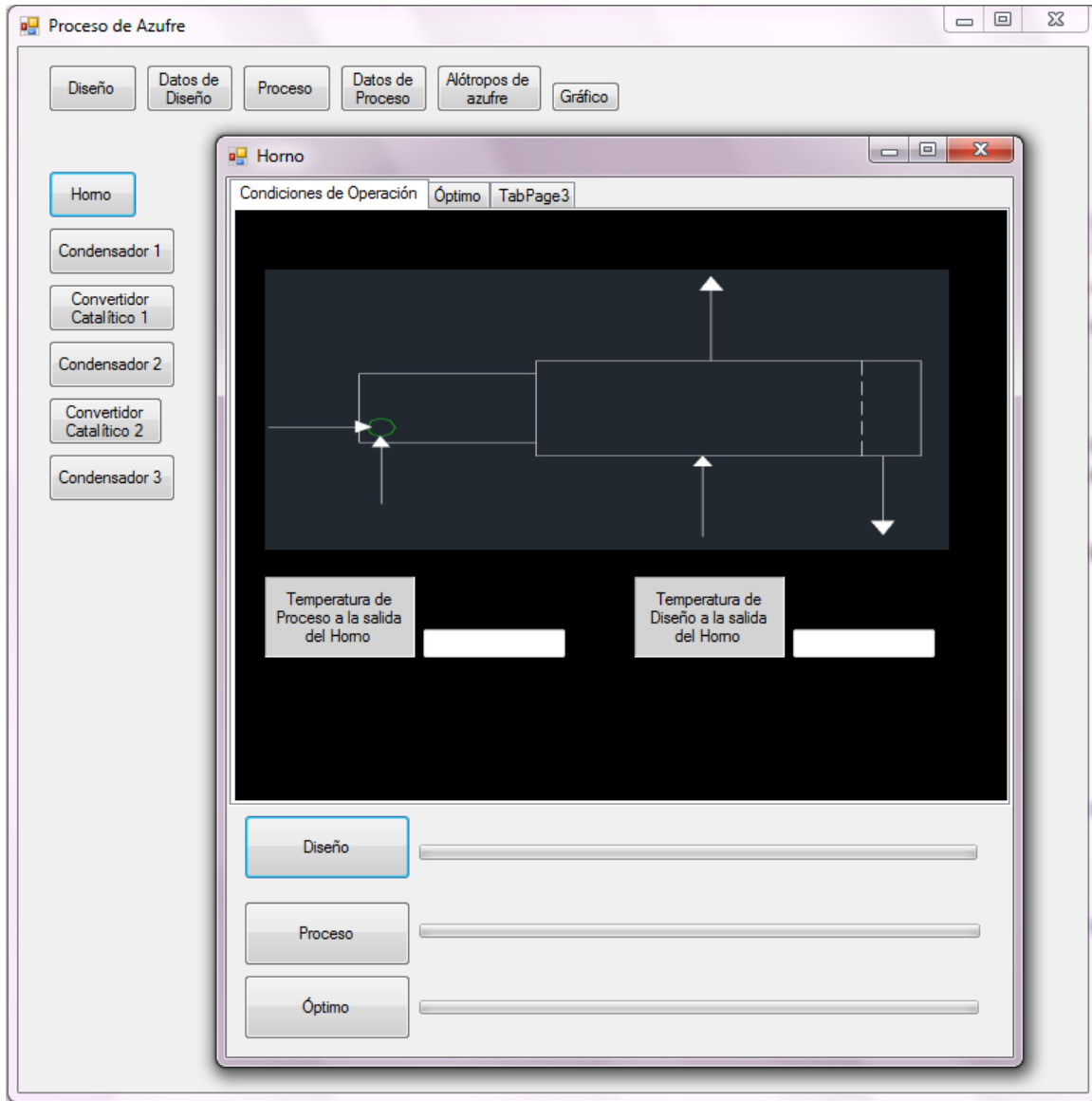


Gráfico 29.- Vista de la Ventana para ejecutar las condiciones de operación del Horno de combustión, Para su ejecución solo se necesita conocer la temperatura de salida del horno.

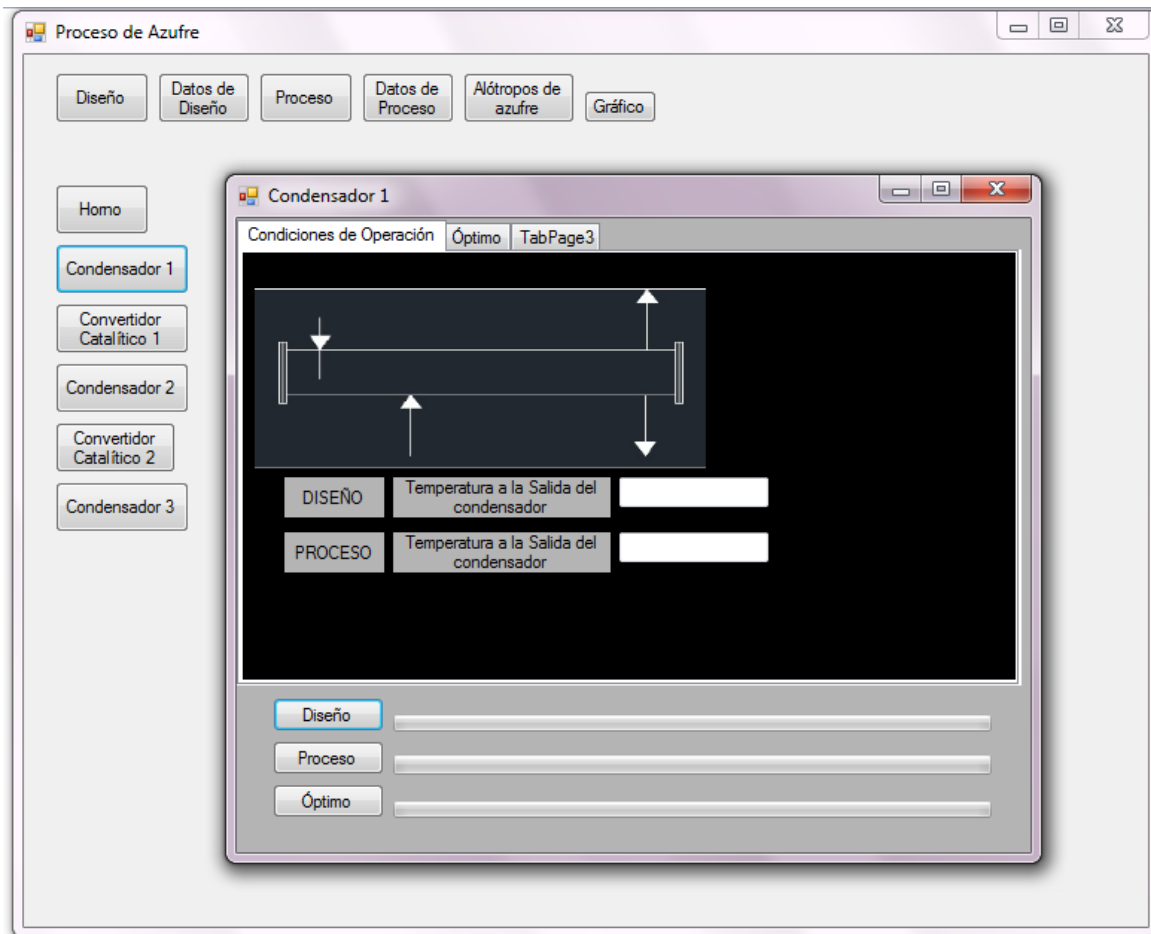


Gráfico 30.- Vista de la ventana para ejecutar las condiciones de operación del condensador 1, se necesita conocer la temperatura a la salida del condensador.

Para obtener la línea de operación del condensador solo se requiere conocer la temperatura de salida para las condiciones de diseño y de proceso, y para las condiciones óptimas se ejecuta la opción con el botón óptimo. El gráfico 30 ejemplifica como solo se requiere alimentar a esta sección la temperatura en grados centígrados.

El cálculo de las líneas de operación de las etapas catalíticas se realiza mediante otra ventana (gráfico 31), en ella se necesita alimentar la temperatura de entrada y la temperatura de salida de la primera etapa catalítica, para las condiciones óptimas basta con ejecutar el botón óptimo para conocer dichas temperaturas

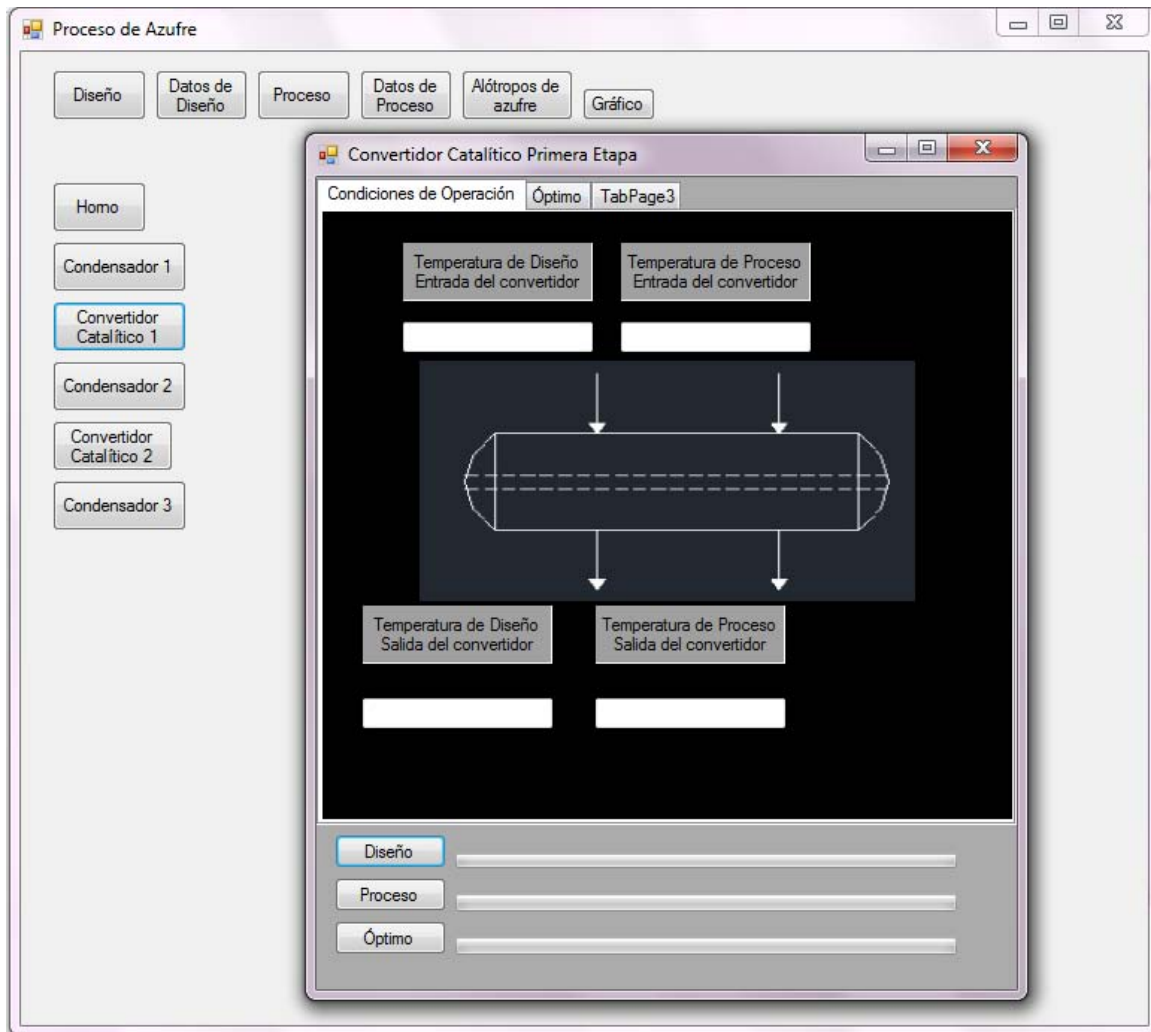


Gráfico 31.- Vista de la ventana para ejecutar las condiciones de operación de la primera etapa catalítica.

Pronóstico Evaluación de las condiciones de operación de la planta recuperadora de azufre No.4 de la Refinería “Ing. Héctor R. Lara Sosa”

La evaluación de las condiciones de operación nos permite conocer el rendimiento de los equipos y de la planta en general. Este trabajo está centrado en evaluar las condiciones de operación de la planta de azufre No. 4 de la refinería “Ing. Héctor R. Lara Sosa” del Sistema Nacional de Refinación.

Los datos necesarios para la simulación se tomaron de la intranet de Pemex Refinación, mediante el uso de tableros de control operativos, diagramas de flujo de proceso, diagramas de tubería e instrumentación y el sistema PI, el cual almacena datos históricos de proceso.

El gráfico 32 nos muestra la ventana principal del Tablero de Control Operativo (TCO), una aplicación de Pemex Refinación para la refinería “Héctor R. Lara Sosa” donde se puede consultar las condiciones de operación a tiempo real de las plantas de proceso, además se lee las claves de los instrumentos, necesarias para conocer los datos históricos de proceso de las plantas de refinación. La información del TCO está dividida por sectores, en cada sector las diferentes plantas que hay en ella; para el caso de azufre las plantas están en el sector 10; al seleccionar la planta se despliega una nueva ventana con un diagrama de proceso donde se muestran las variables de proceso más significativas, el gráfico 33 nos ejemplifica lo antes mencionado para la planta recuperadora de azufre No. 4.



Gráfico 32.- Tablero de Control Operativo de la refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa" en Cadereyta de Jiménez, Nuevo León.

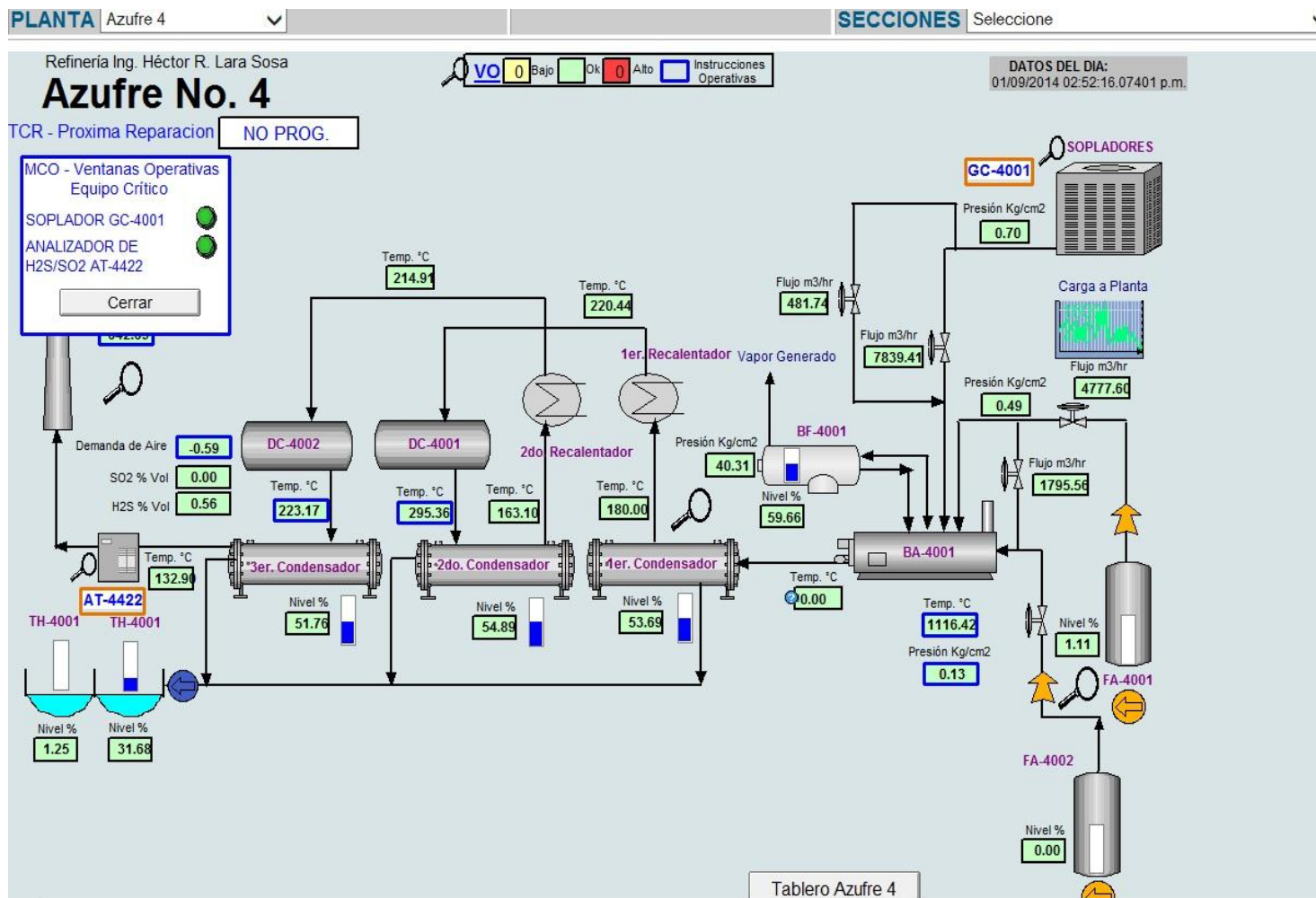


Gráfico 33.- Tablero de control Operativo de la planta de azufre No.4 de la Refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa".

Para evaluar diversos escenarios de la planta de azufre No.4, se tomaron datos históricos del servidor de Pemex refinación, se identificó que la composición del gas ácido no cambia considerablemente, sin embargo, las condiciones de operación de los equipos fluctúan en amplios rangos. Un proceso Claus con altas recuperaciones de azufre se puede comprobar con el cálculo de la relación entre el H_2S y el SO_2 presentes en el gas que sale del condensador 3, como lo indica la ecuación (75).

$$Relación = \frac{H_2S}{SO_2} \quad (75)$$

La relación óptima debe ser igual a 2, esto indica una alta recuperación de azufre, para la elección de los datos de operación históricos a simular, se observa la tendencia de la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ en el gráfico 30.

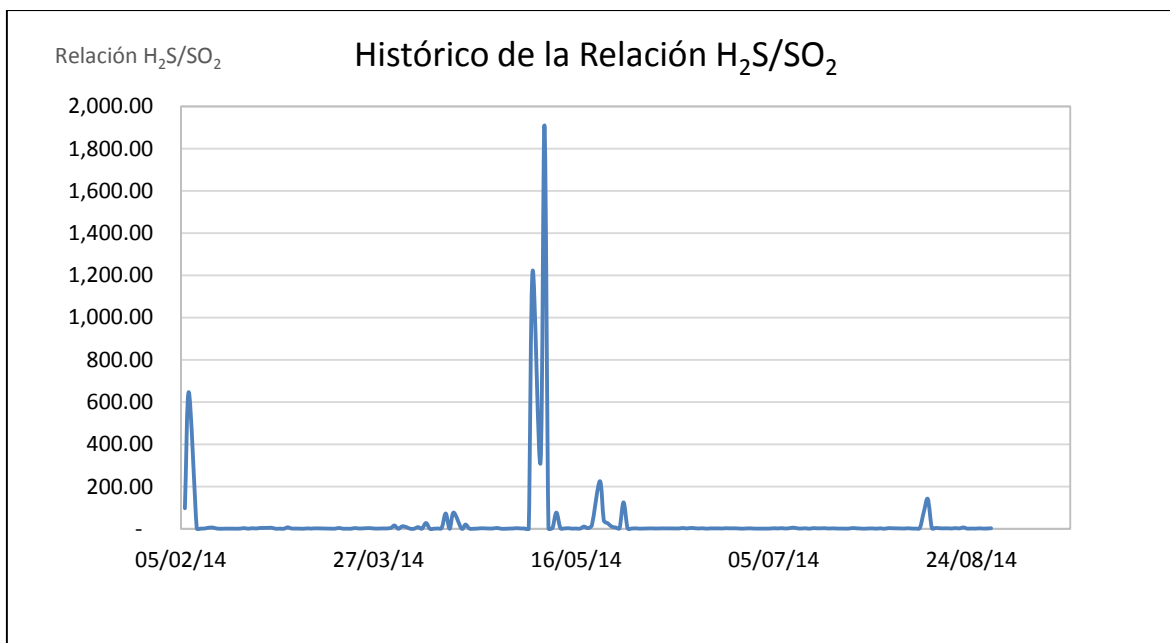


Gráfico 34.- Tendencia de la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ de la planta de azufre No.4.

Para poder identificar las condiciones distintas en las que no se logra una alta recuperación de azufre se optó por analizar los datos de operación de las fechas en donde la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ esta más alejada a la ideal.

	AMONIACO										BIOXIDO DE CARBONO		ACIDO SULFIDRICO	COMP. INERTES	COMP. METANO	COMP. ETANO	COMP. PROPANO	COMP. PROPILENO	AIRE DE PROCESO DE GC-400	AIRE DE PROCESO A BA-4001	Relación H2S/SO2
	GAS ACIDO A BA-4001 NM3/HR	GAS ACIDO A BA-4001 NM3/HR	Flujo Total Gas Ácido NM3/HR	ACIDO DE FA-300 KG/CM2G	BA-3001 °C	HORNO DE REACCION KG/CM2G	(CO2) % MOL	O (H2S) % MOL	% MOL	(C1) % MOL	(C2) % MOL	(C3) % MOL	(C3=) % MOL	NM3/HR	NM3/HR						
06/02/2014	2,800.85	937.95	3,738.80	0.35	11.33	0.05	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	283.22	4,487.13	97.18					
30/04/2014	3,835.46	1,456.99	5,292.45	0.38	29.17	0.10	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	59.15	6,699.86	1.48					
01/05/2014	3,673.51	1,425.67	5,099.17	0.43	25.11	0.09	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	741.98	6,154.54	2.97					
02/05/2014	3,623.55	1,316.98	4,940.53	0.45	25.71	0.10	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,464.84	6,054.71	1.66					
03/05/2014	4,391.14	1,338.01	5,729.15	0.33	31.30	0.11	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,136.53	6,147.63	1.48					
04/05/2014	1,993.84	1,051.57	3,045.41	0.24	22.54	0.07	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,139.98	4,772.94	0.51					
05/05/2014	1,753.51	1,025.90	2,779.40	0.31	24.23	0.04	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,428.40	3,595.82	1,221.22					
07/05/2014	1,401.61	958.77	2,360.38	0.32	28.51	0.02	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	738.73	3,109.19	316.04					
08/05/2014	1,319.09	932.27	2,251.36	0.35	29.07	0.03	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	622.54	2,769.60	1,910.07					
09/05/2014	1,531.59	1,064.68	2,596.27	0.35	28.18	0.02	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	654.99	2,909.67	2.00					
10/05/2014	1,575.65	1,045.14	2,620.80	0.35	25.82	0.02	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	641.19	2,930.98	2.70					
11/05/2014	2,862.63	1,121.63	3,984.26	0.38	27.15	0.04	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	416.22	4,189.86	76.91					
12/05/2014	1,767.90	1,039.89	2,807.79	0.27	25.93	0.03	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,892.93	2,737.98	3.83					
13/05/2014	1,778.00	1,036.14	2,814.14	0.22	25.51	0.03	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	997.68	2,818.04	1.84					
14/05/2014	1,622.62	1,010.97	2,633.59	0.37	15.85	0.03	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,479.03	2,846.78	2.84					
15/05/2014	1,734.88	1,009.94	2,744.82	0.24	22.29	0.03	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,601.32	2,817.61	0.85					
16/05/2014	1,741.31	1,044.47	2,785.78	0.36	27.71	0.03	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,946.37	2,815.89	1.51					
17/05/2014	1,732.70	1,023.59	2,756.30	0.23	23.80	0.03	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,739.51	2,825.23	0.81					
18/05/2014	1,683.30	1,017.35	2,700.65	0.33	25.13	0.04	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	2,025.26	2,805.60	10.56					
19/05/2014	1,944.55	1,053.90	2,998.46	0.30	26.21	0.03	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	1,814.15	2,789.76	3.12					
20/05/2014	3,045.34	1,023.45	4,068.79	0.34	23.86	0.04	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	678.12	3,961.74	17.50					
22/05/2014	3,543.46	1,438.25	4,981.71	0.21	25.87	0.06	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	189.87	5,209.91	225.66					
23/05/2014	2,915.37	75.39	2,990.77	0.46	27.53	0.06	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	470.90	4,275.59	40.17					
24/05/2014	2,968.94	1,144.86	4,113.80	0.45	26.87	0.05	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	951.30	4,272.26	26.41					
25/05/2014	3,045.95	1,491.83	4,537.78	0.30	29.52	0.07	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	798.20	4,200.84	10.26					
26/05/2014	2,797.48	1,334.70	4,132.18	0.24	25.00	0.09	7.7	89.00	1.60	0.10	0.20	0.20	1.10	658.41	4,387.06	6.46					

Gráfico 35.- Datos históricos de la planta No. 4 de azufre, los datos marcados son los utilizados en las evaluaciones, correspondientes a un valor lejano a la ideal de la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$.

El primer caso a analizar fue el del día 05/05/2014, el cual nos presenta un valor de la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ de 1221.2928, a este caso lo llamaremos caso A para futuras referencias y presenta las características de flujo ácido y de aire suministrado para la combustión en las tablas 7 y 8.

Gas ácido	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	2779.4
Temperatura (°C)	24.23
Presión (atm)	0.31
% mol de H2S	89
%mol de H2O	2.8
%mol de CO2	7.7
%mol de CH4	0.1
%mol de C2H6	0.2
%mol de C3H8	0.2

Tabla 7.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso A.

Aire	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	5024.22
Temperatura (°C)	85.8
Presión (atm)	0.74

Tabla 8.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso A.

Para las temperaturas de los equipos del proceso se tiene la información de la tabla 9.

Equipo	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de Salida (°C)
Horno de Reacción	24.23	317.63
Condensador 1	317.63	158.55
1a. Etapa Convertidor catalítico	214.49	280.09
Condensador 2	280.09	152.48
2a. Etapa Convertidor catalítico	211.29	212.9
Condensador 3	212.9	131.1

Tabla 9.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso A.

Una vez identificados los datos, procedemos a utilizar el programa para el cálculo de las curvas de equilibrio y de rocío, y el cálculo de las líneas de operación a las condiciones de proceso.

En el gráfico 36 se puede observar como ya se ha realizado el cálculo para la obtención de la curva de equilibrio, en esa ventana se tienen los flujos molares del gas ácido y del aire suministrados a la planta de azufre.

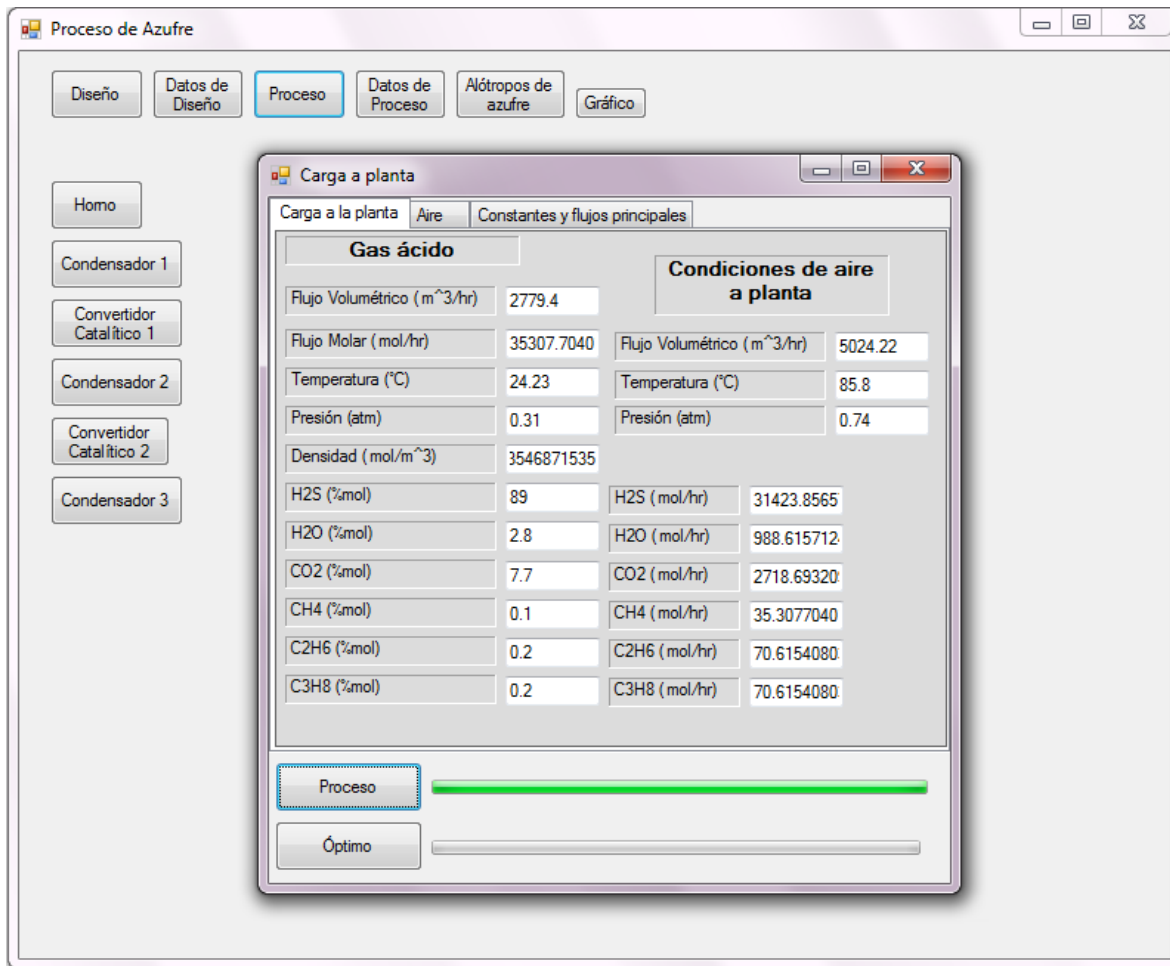


Grafico 36.- Simulación de las características del gas ácido suministrado para el caso A.

La simulación de las condiciones de proceso para el caso A está representada por el gráfico 37. En él se puede observar que la línea de operación del horno se encuentra en la zona de conversión catalítica, esto es debido al exceso de aire suministrado en la combustión del ácido sulfhídrico, la conversión en los convertidores catalíticos no llegara al equilibrio por no seguir la estequiometria de la reacción de combustión. Este análisis se justifica aún más al observar las curvas de los perfiles de rocío, para el primer condensador está por arriba del 80 % de conversión, nos indica que la mezcla se saturo en dióxido de azufre.

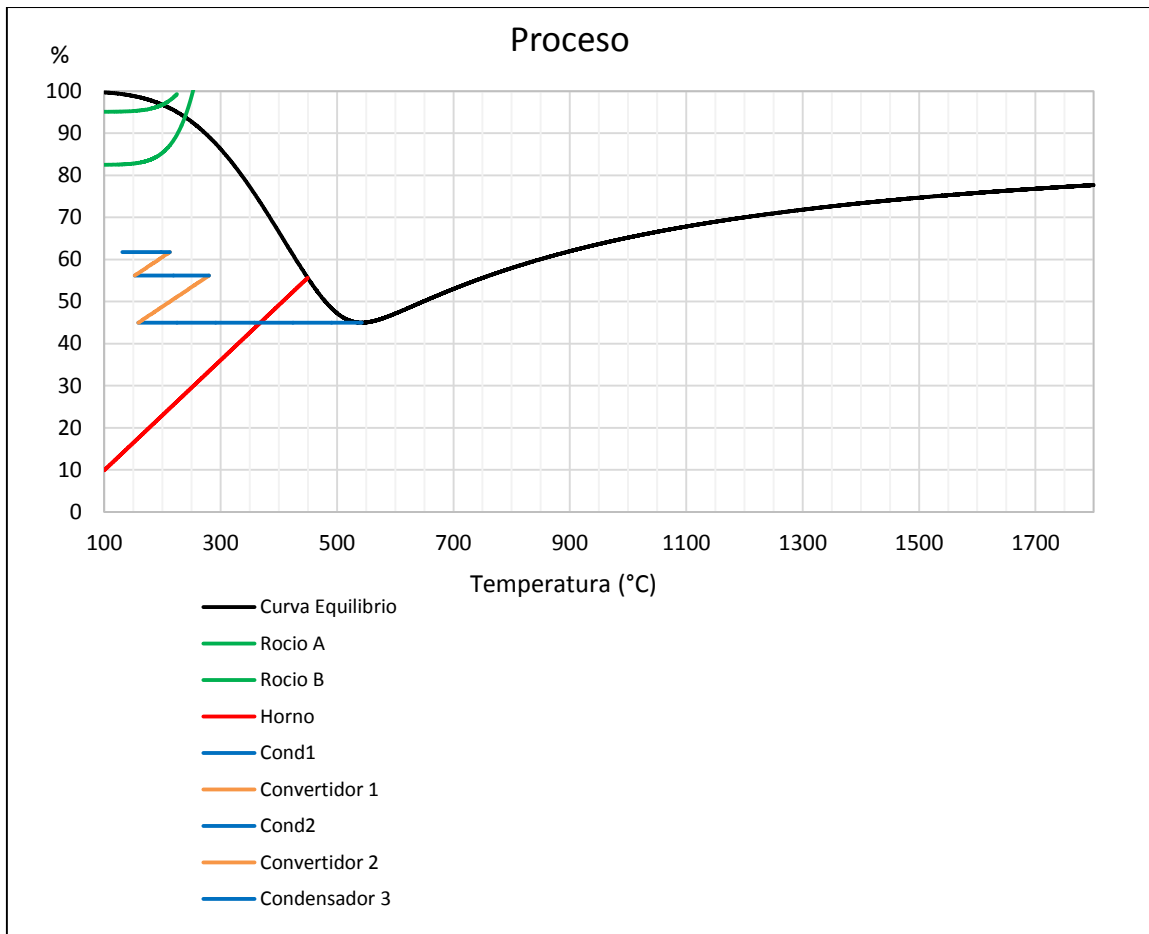


Gráfico 37.- Condiciones de operación del proceso caso A.

Para conocer el rendimiento de los equipos y el de la planta en general, es necesario conocer las condiciones óptimas de operación, de los gráficos 38 al 43 se representa el cálculo de las condiciones óptimas de operación para el caso A, utilizando el programa diseñado.

En el gráfico 38 se ha realizado el cálculo de la curva de equilibrio y las curvas de los perfiles de rocío óptimas, se puede apreciar una comparación entre el flujo de aire suministrado al proceso y el flujo de aire óptimo, aquí se comprueba el exceso de aire para el caso A.

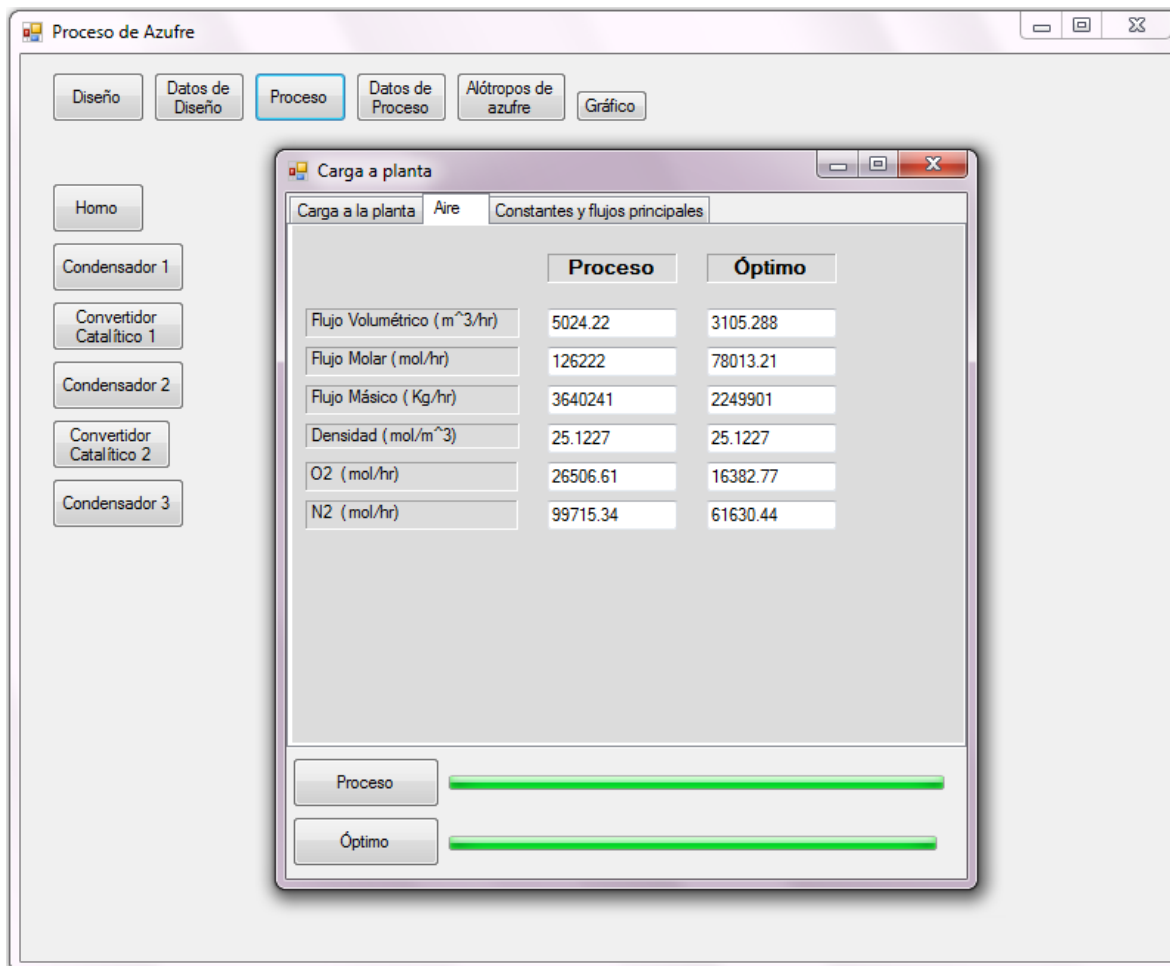


Gráfico 38.- Vista de la ventana del programa diseñado, donde se muestra el cálculo del flujo de aire necesario para llegar a las condiciones de equilibrio.

El gráfico 39 corresponde al cálculo óptimo de las temperaturas que se deben de alcanzar en la cámara de combustión del horno de reacción, la cual es de 1704 °C, correspondiendo a lo establecido en la metodología del proceso Claus; se obtiene también la temperatura de salida del horno de reacción la cual es de 321.7111 (se comenta el análisis de estos datos en el gráfico 44).

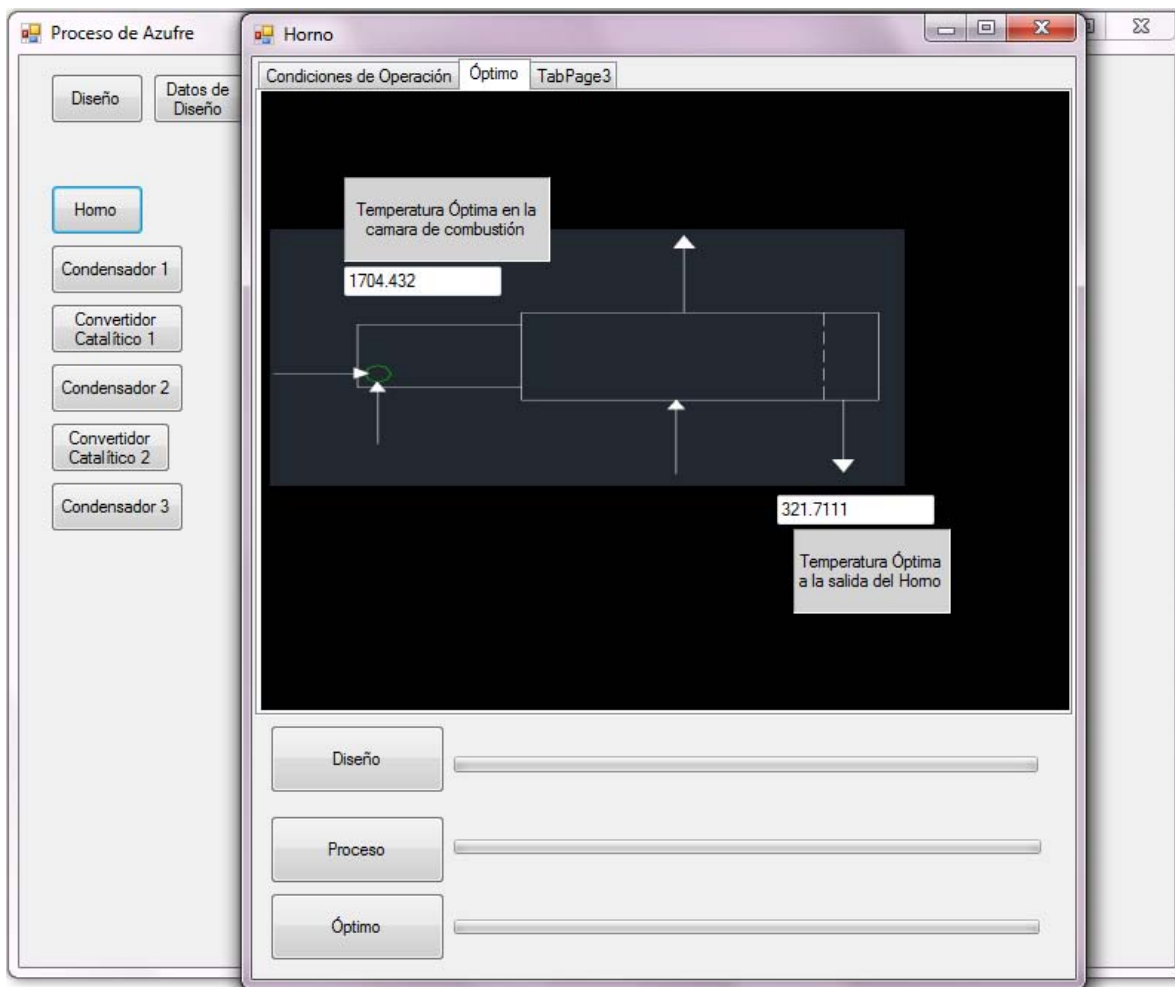


Gráfico 39.- Vista del cálculo de las condiciones óptimas de operación del horno para el caso A.

El gráfico 40, nos representa el resultado del cálculo de la temperatura de salida para el condensador 1, con la finalidad de ser lo más baja posible, para incrementar la conversión de azufre en los convertidores catalíticos (se comenta el análisis de estos datos en el gráfico 44).

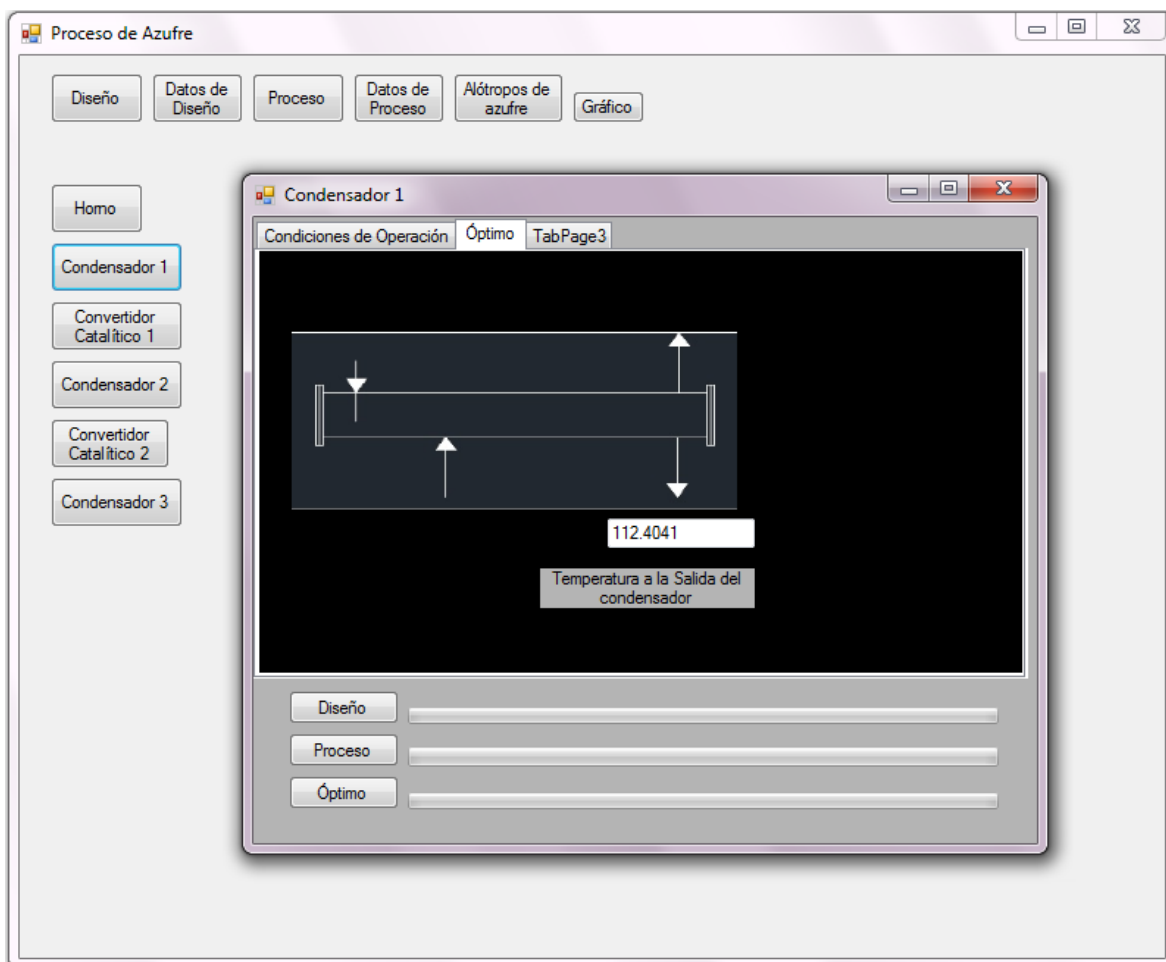


Gráfico 40.- Vista del cálculo de las condiciones óptimas del condensador 1 para el caso A.

El gráfico 41 nos muestra el resultado del cálculo de la temperatura óptima a la que debe de llegar la primera etapa catalítica para cumplir con el equilibrio (se comenta el análisis de estos datos en el gráfico 42).

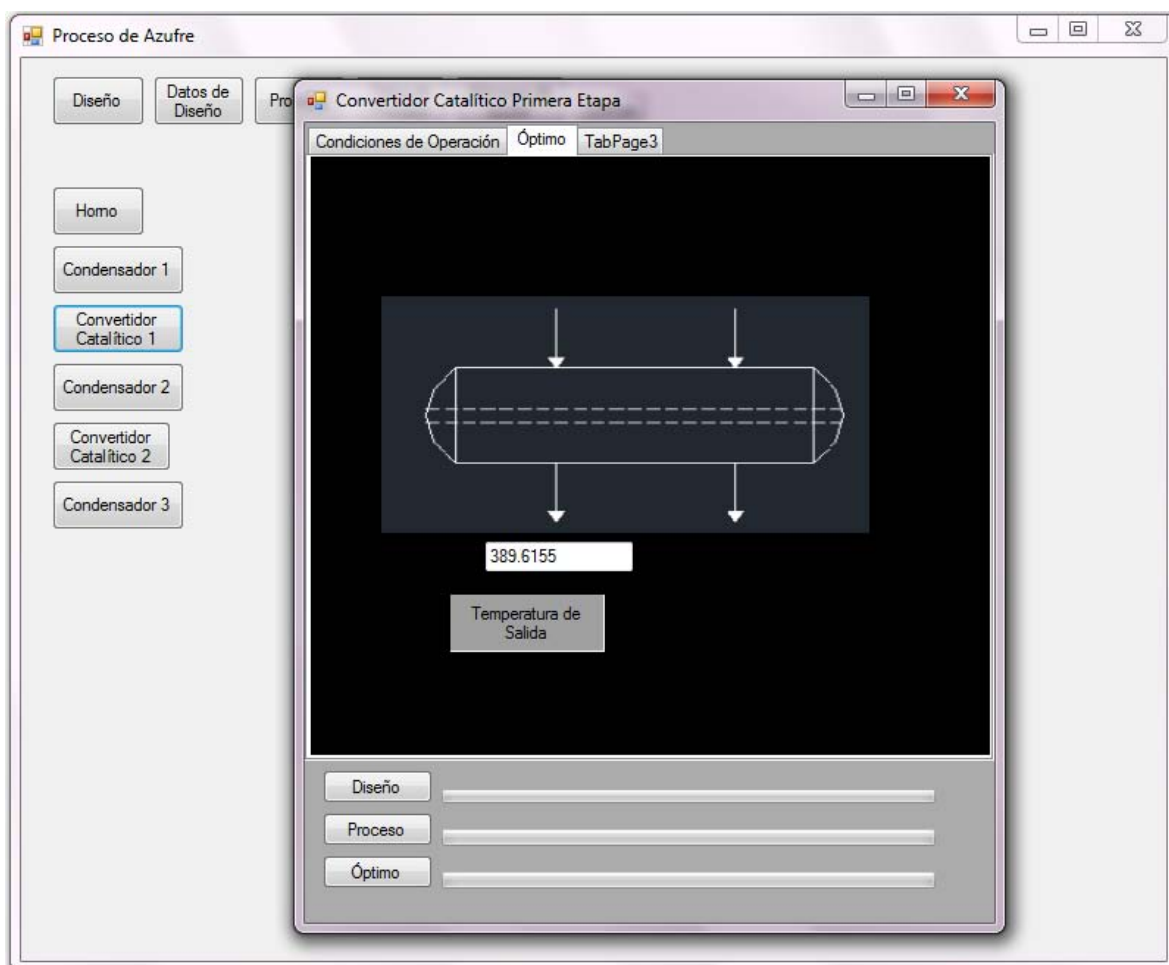


Gráfico 41.- Vista del cálculo de las condiciones óptimas de operación para la primera etapa catalítica del caso A.

Las ventanas para el cálculo del segundo y tercer condensador son similares al del condensador 1 (gráfico 40), y la ventana para el cálculo de la segunda etapa catalítica es similar al de la primera etapa (gráfico 41).

El gráfico (40) representa las condiciones óptimas de operación para el caso A. La línea de operación del horno está dentro de la región de combustión y presenta una pendiente prolongada, por lo que se puede decir que se está quemando el ácido sulfhídrico según la estequiometría del proceso; se puede comprobar el quemado óptimo del sulfhídrico al observar el comportamiento de los perfiles de rocío, estos están distribuidos en la zona de conversión catalítica.

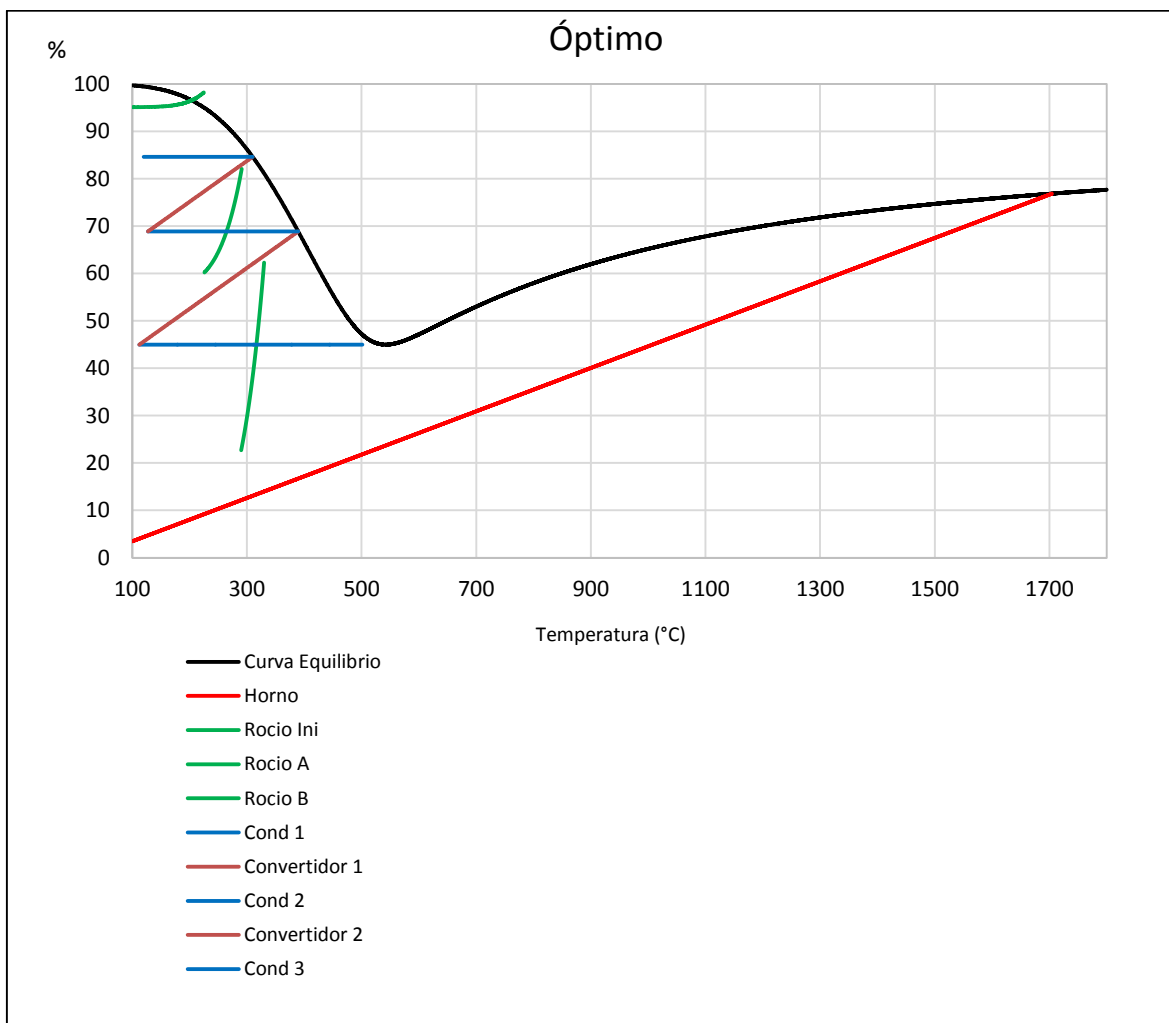


Gráfico 42.- Condiciones óptimas de operación para el caso A.

La comparación gráfica de las condiciones de proceso y las óptimas para el caso A se muestra en el gráfico (43). Las líneas segmentadas representan las condiciones óptimas para una mayor recuperación de azufre, las líneas continuas son la representación de los datos de operación. La curva de equilibrio no presenta cambios considerables, debido a mantener una relación similar entre la molaridad de los flujos de gas ácido y de aire. Al ser la primera etapa el horno de reacción, y este operar de una manera muy distinta a las condiciones óptimas, las demás líneas del proceso serán distintas a las óptimas.

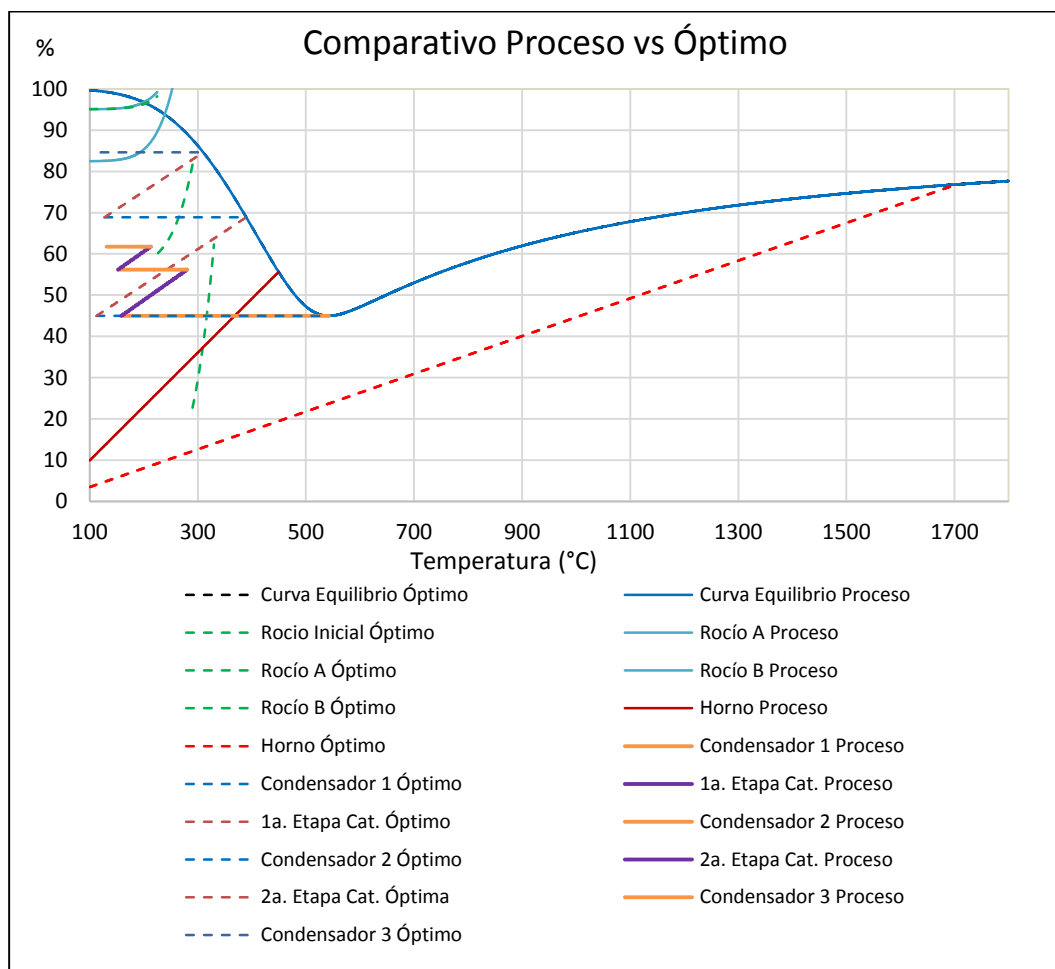


Gráfico 43- Comparativo de las condiciones de operación del proceso y óptimas para el caso A.

EL segundo caso analizado es el del día 08/05/2014, el cual nos presenta un valor de la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ de 1910.07, a este caso lo llamaremos caso B para futuras

referencias y las características de flujo ácido y de aire suministrado para la combustión se muestran en las tablas 10 y 11 respectivamente.

Gas ácido	
Flujo volumétrico (m^3/hr)	2251.36
Temperatura ($^{\circ}C$)	29.07
Presión (atm)	0.35
% mol de H_2S	89
%mol de H_2O	2.8
%mol de CO_2	7.7
%mol de CH_4	0.1
%mol de C_2H_6	0.2
%mol de C_3H_8	0.2

Tabla 10.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso B.

Aire	
Flujo volumétrico (m^3/hr)	3392.14
Temperatura ($^{\circ}C$)	85.21
Presión (atm)	0.71

Tabla 11.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso B.

Para las temperaturas de proceso para el caso B se tiene las descritas en la tabla 12.

Equipo	Temperatura de entrada ($^{\circ}C$)	Temperatura de Salida ($^{\circ}C$)
Horno de Reacción	29.07	291.49
Condensador 1	291.49	151.9
1a. Etapa Convertidor catalítico	213.4	279.9
Condensador 2	279.9	149.4
2a. Etapa Convertidor catalítico	212.9	213.89
Condensador 3	213.89	130.74

Tabla 12.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso B.

La simulación de las condiciones de operación del proceso para el caso B está representada por el gráfico (44). La línea de operación del horno está en la región de combustión, esto no significa que se esté operando de acuerdo al equilibrio pues analizando las curvas de rocío, estas no están distribuidas en la zona de conversión catalítica, además las líneas de operación de los convertidores catalíticos, no están llegando al equilibrio

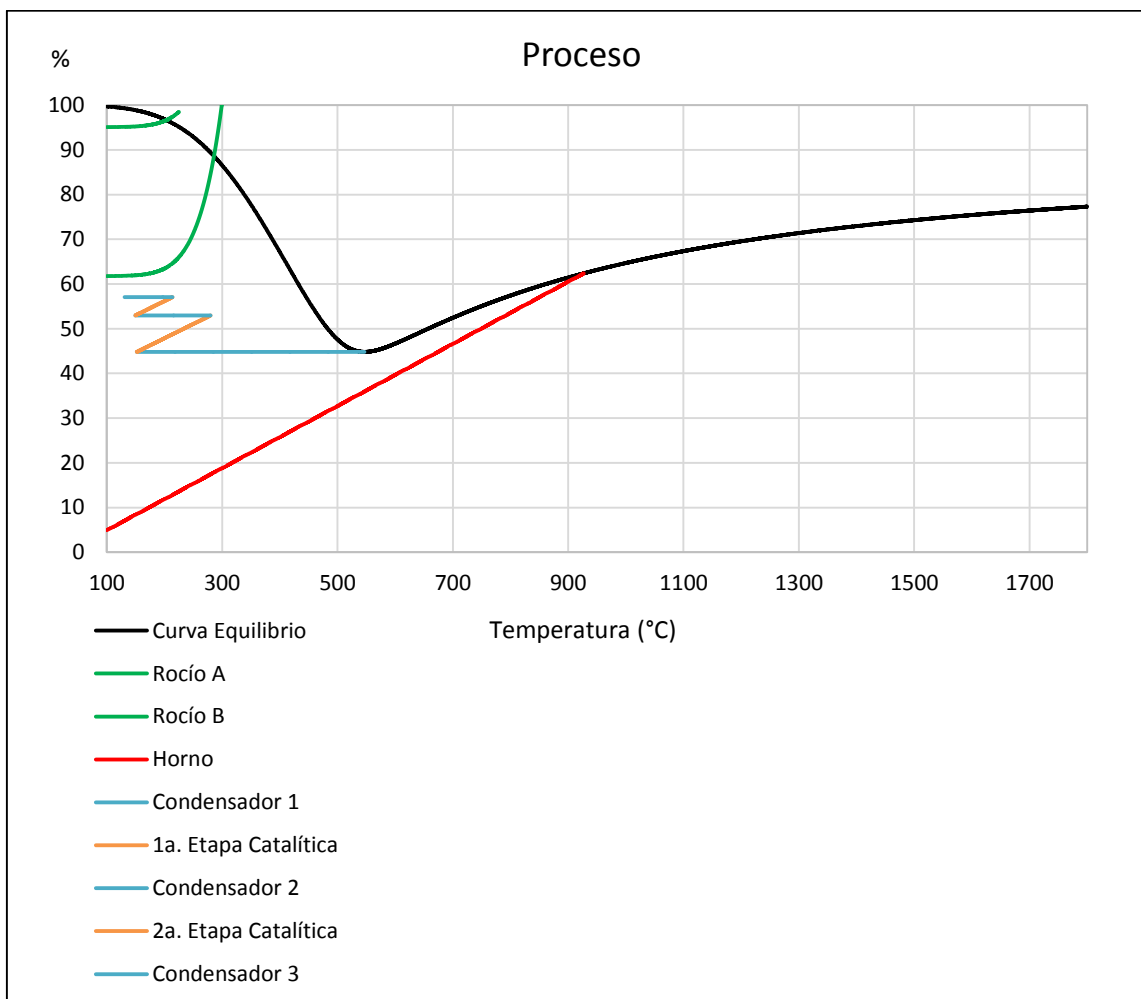


Gráfico 44.- Condiciones de operación de la planta de azufre, caso B.

El gráfico (45) representa las condiciones óptimas de operación para el caso B. La línea de operación del horno está dentro de la región de combustión y presenta una pendiente prolongada, por lo que se puede decir que se está quemando el ácido sulfhídrico según la estequiometría del proceso; se puede comprobar el quemado óptimo del sulfhídrico al observar el comportamiento de los perfiles de rocío, estos están distribuidos en la zona de conversión catalítica.

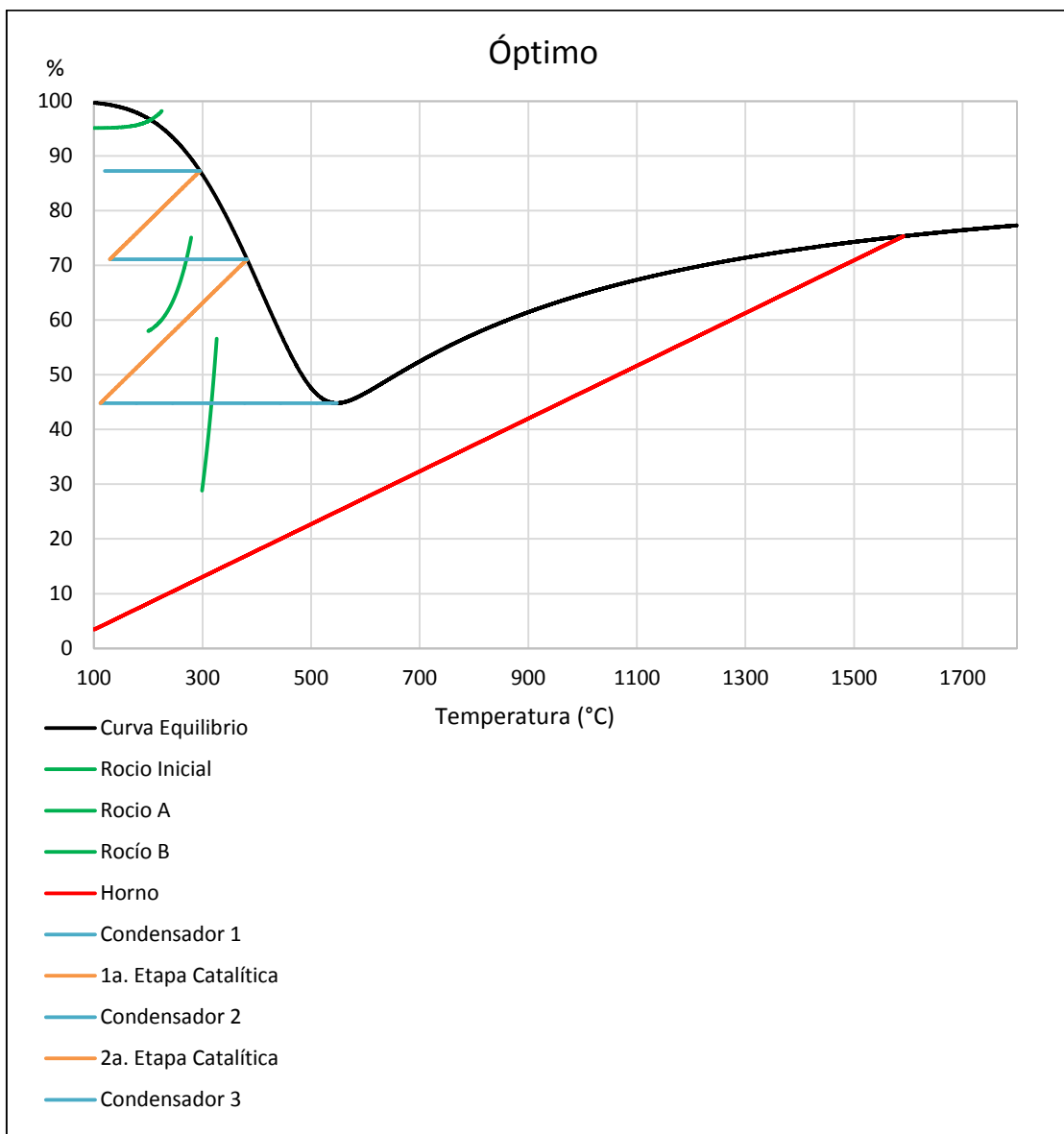


Gráfico 45.- Condiciones óptimas de operación para el caso B.

La comparación gráfica de las condiciones de proceso y las óptimas para el caso B se muestra en el gráfico (46). Las líneas segmentadas representan las condiciones óptimas para una mayor recuperación de azufre, las líneas continuas son la representación de los datos de operación. La curva de equilibrio no presenta cambios considerables, debido a mantener una relación similar entre la molaridad de los flujos de gas ácido y de aire. Al ser la primera etapa el horno de reacción, y este operar de una manera muy distinta a las condiciones óptimas, las demás líneas del proceso serán distintas a las óptimas.

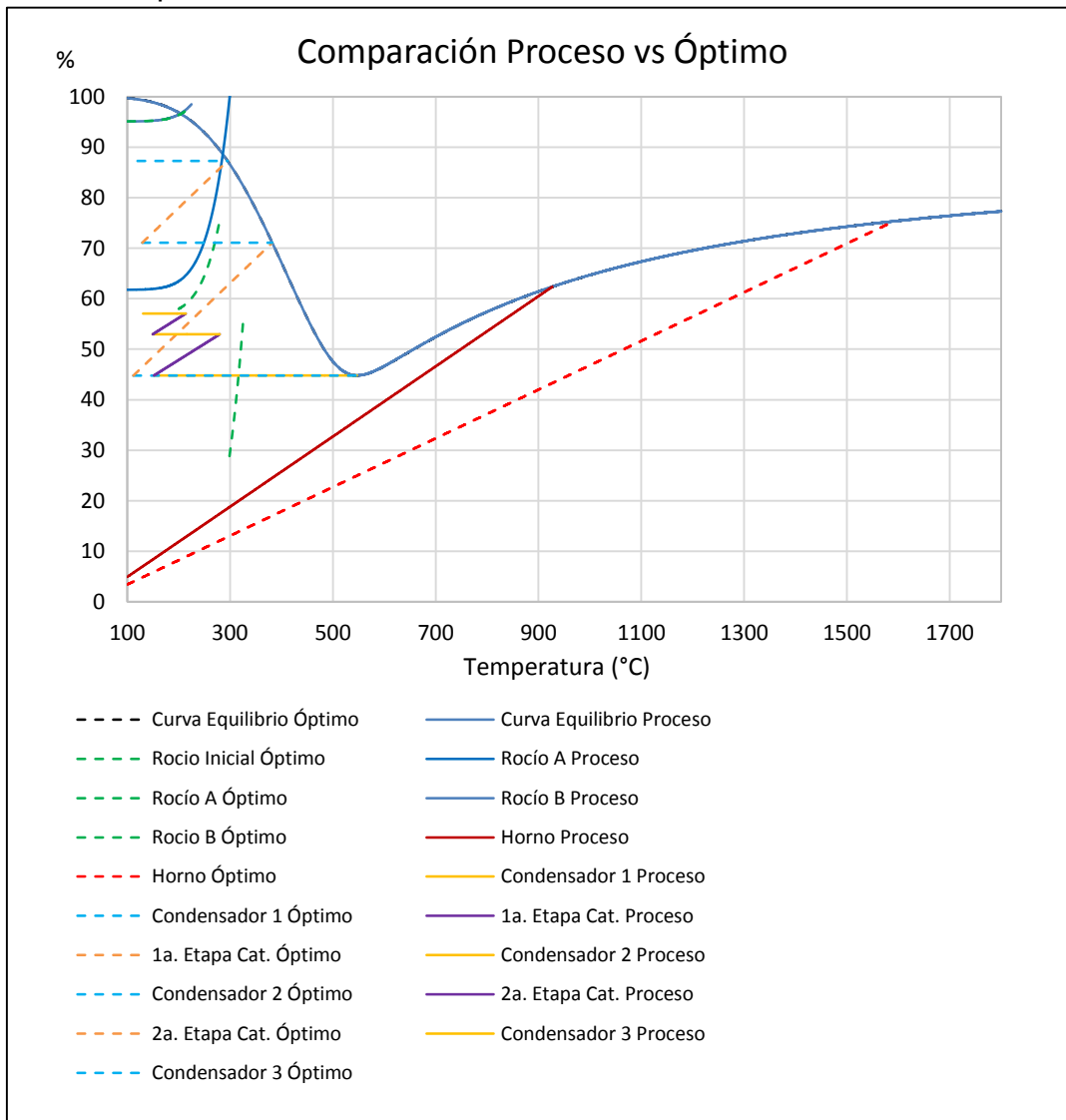


Gráfico 46.- Comparativo de las condiciones de operación del proceso y óptimas para el caso B.

Un tercer caso es el del día 22/05/2014, este presenta un valor en la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ de 225.6, a este caso lo llamaremos caso C para futuras referencias y las características de flujo de ácido y de aire suministrado para la combustión se presentan en las tablas 13 y 14 respectivamente.

Gas ácido	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	4981.71
Temperatura (°C)	25.87
Presión (atm)	0.21
% mol de H ₂ S	89
%mol de H ₂ O	2.8
%mol de CO ₂	7.7
%mol de CH ₄	0.1
%mol de C ₂ H ₆	0.2
%mol de C ₃ H ₈	0.2

Tabla 13.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso C.

Aire	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	5399.79
Temperatura (°C)	89.3
Presión (atm)	0.77

Tabla 14.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso C.

Las Temperaturas de operación para el caso C se muestran en la tabla 15.

Equipo	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de Salida (°C)
Horno de Reacción	25.87	323.42
Condensador 1	323.42	159.27
1a. Etapa Convertidor catalítico	212.45	277.55
Condensador 2	277.55	152.57
2a. Etapa Convertidor catalítico	211.38	212.59
Condensador 3	212.59	130.3

Tabla 15.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso C.

La simulación de las condiciones de operación del proceso para el caso C está representada por el gráfico (47). La línea de operación está dentro de la región de conversión catalítica; esto quiere decir que se ha suministrado aire en exceso en la combustión del ácido sulfhídrico; debido a esto en las etapas catalíticas, no se alcanzará el equilibrio.

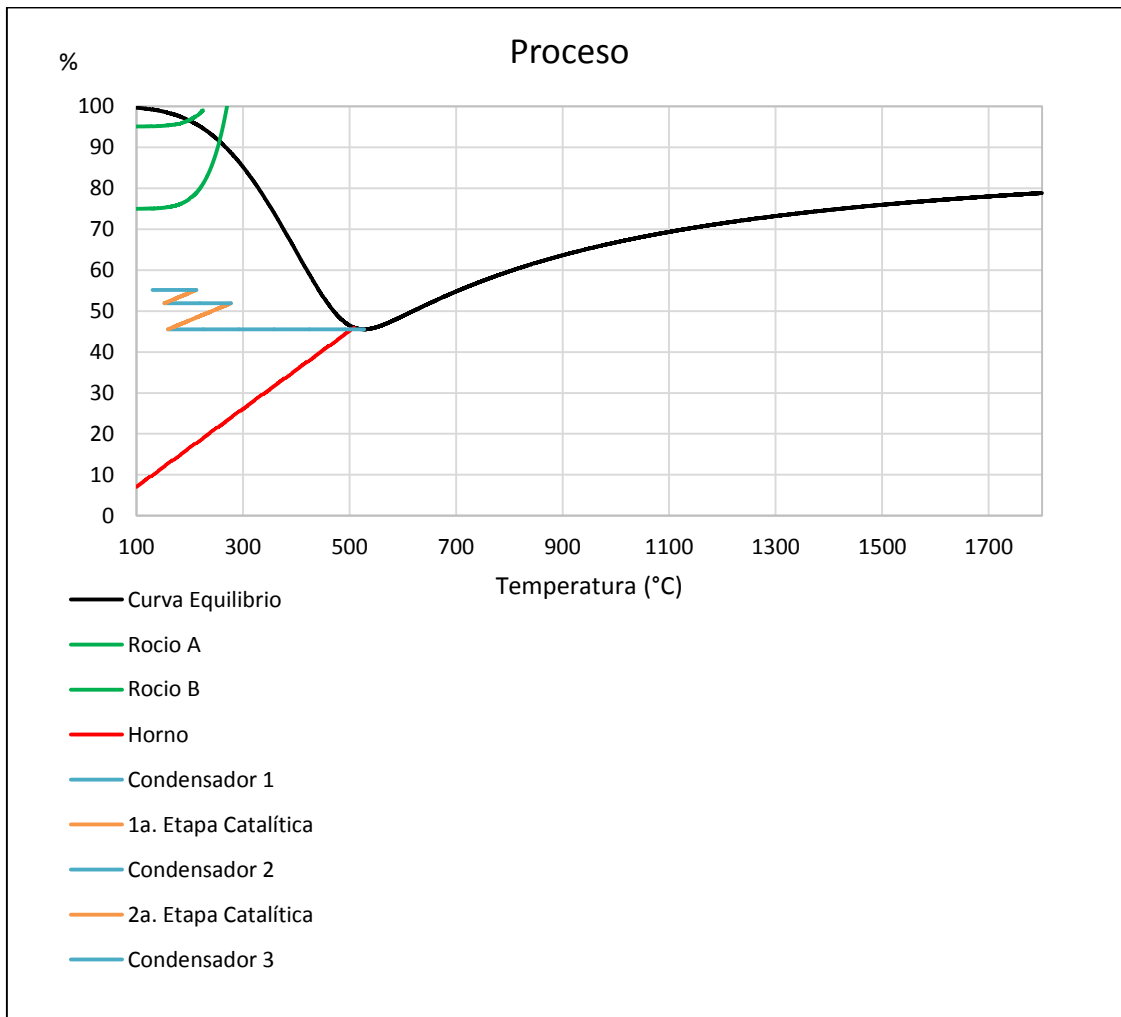


Gráfico 47.- Condiciones de operación de la planta de azufre, caso C.

El gráfico (48) representa las condiciones óptimas de operación para el caso C. La línea de operación del horno está dentro de la región de combustión y presenta una pendiente prolongada, por lo que se puede decir que se está quemando el ácido sulfhídrico según la estequiometría del proceso; se puede comprobar el quemado óptimo del sulfhídrico al observar el comportamiento de los perfiles de rocío, estos están distribuidos en la zona de conversión catalítica.

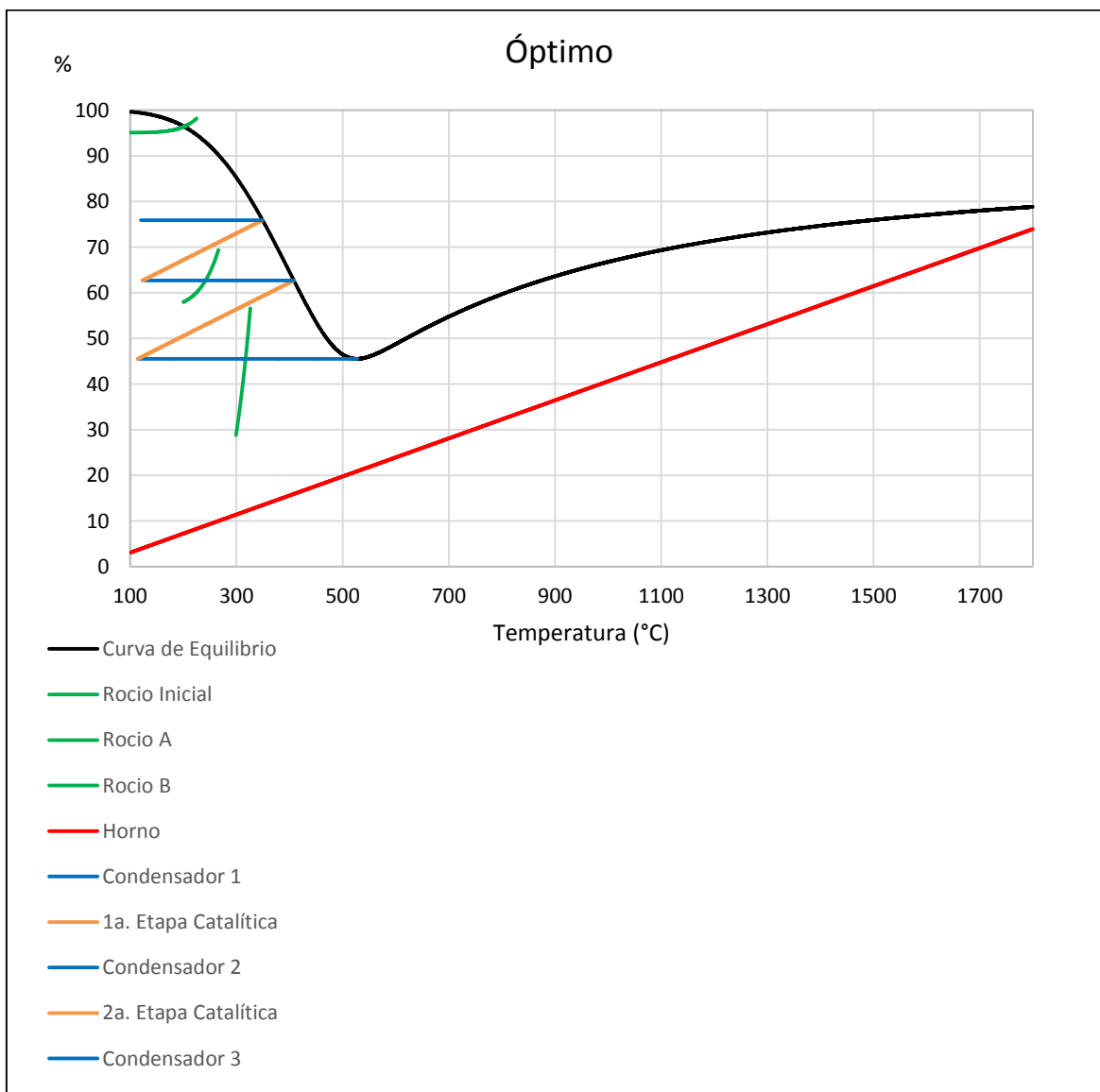


Gráfico 48.- Condiciones óptimas de operación para el caso C.

La comparación gráfica de las condiciones de proceso y las óptimas para el caso C se muestra en el gráfico (49). Las líneas segmentadas representan las condiciones óptimas para una mayor recuperación de azufre, las líneas continuas son la representación de los datos de operación. La curva de equilibrio no presenta cambios considerables, debido a mantener una relación similar entre la molaridad de los flujos de gas ácido y de aire. Al ser la primera etapa el horno de reacción, y este operar de una manera muy distinta a las condiciones óptimas, las demás líneas del proceso serán distintas a las óptimas

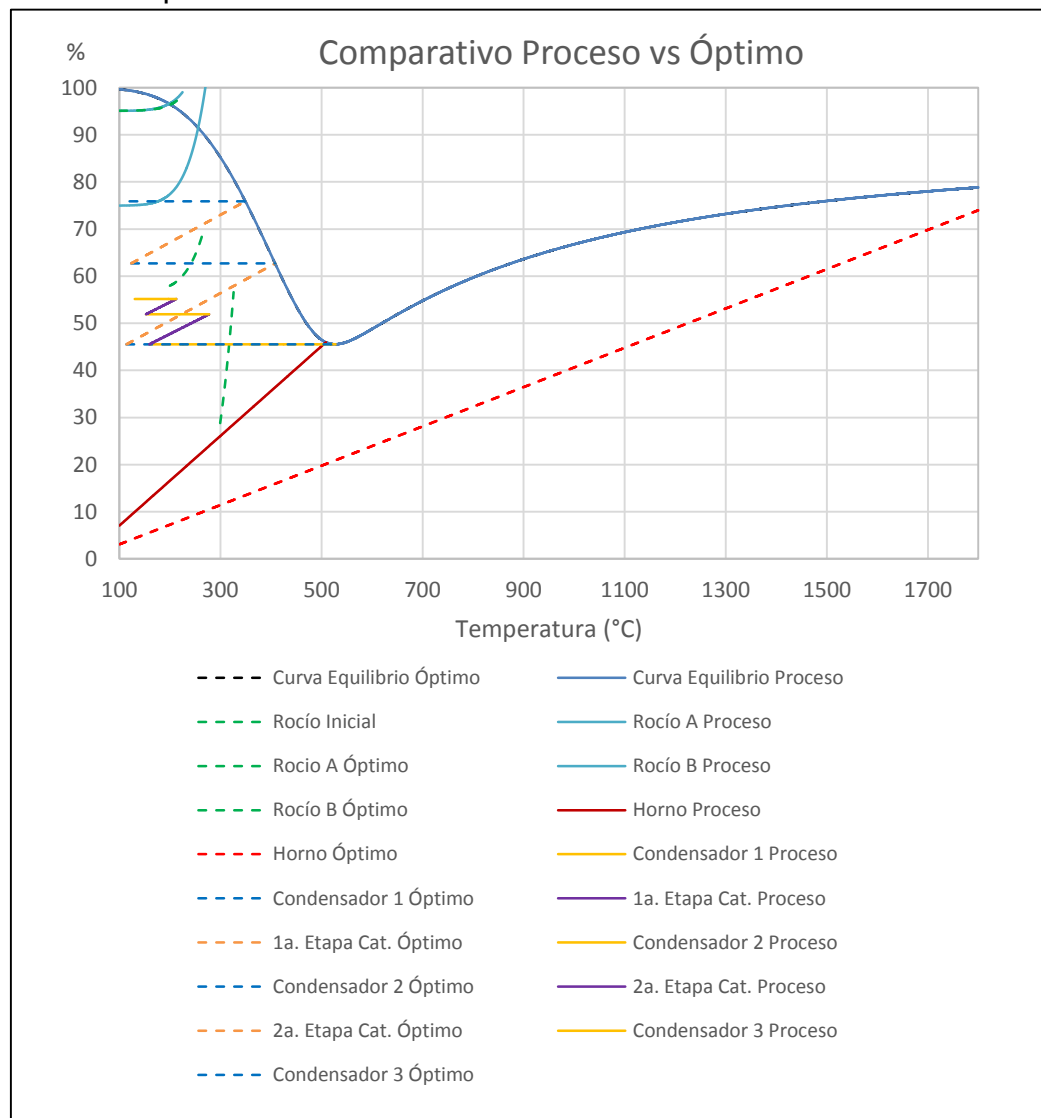


Gráfico 49.- Comparativo de las condiciones de operación del proceso y óptimas para el caso C.

Un cuarto caso el del día 28/05/2014 presenta un valor en la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ de 125.36, a este caso lo llamaremos caso D para futuras referencias y las características de flujo ácido y de aire suministrado para la combustión se presentan en las tablas 16 y 17 respectivamente.

Gas ácido	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	3478.5
Temperatura (°C)	30.09
Presión (atm)	0.35
% mol de H ₂ S	89
%mol de H ₂ O	2.8
%mol de CO ₂	7.7
%mol de CH ₄	0.1
%mol de C ₂ H ₆	0.2
%mol de C ₃ H ₈	0.2

Tabla 16.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso D.

Aire	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	4064.4
Temperatura (°C)	93.83
Presión (atm)	0.75

Tabla 17.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso D.

Las temperaturas de operación para el caso D, se muestran en la tabla 18.

Equipo	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de Salida (°C)
Horno de Reacción	30.09	304.36
Condensador 1	304.36	156.59
1a. Etapa Convertidor catalítico	212.87	285.85
Condensador 2	285.85	155.08
2a. Etapa Convertidor catalítico	212.69	215.5
Condensador 3	215.5	135.25

Tabla 18.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso D.

La simulación de las condiciones de operación del proceso para el caso D está representada por el gráfico (50). La línea de operación está dentro de la región de conversión catalítica; esto quiere decir que se ha suministrado aire en exceso en la combustión del ácido sulfhídrico; debido a esto en las etapas catalíticas, no se alcanzará el equilibrio.

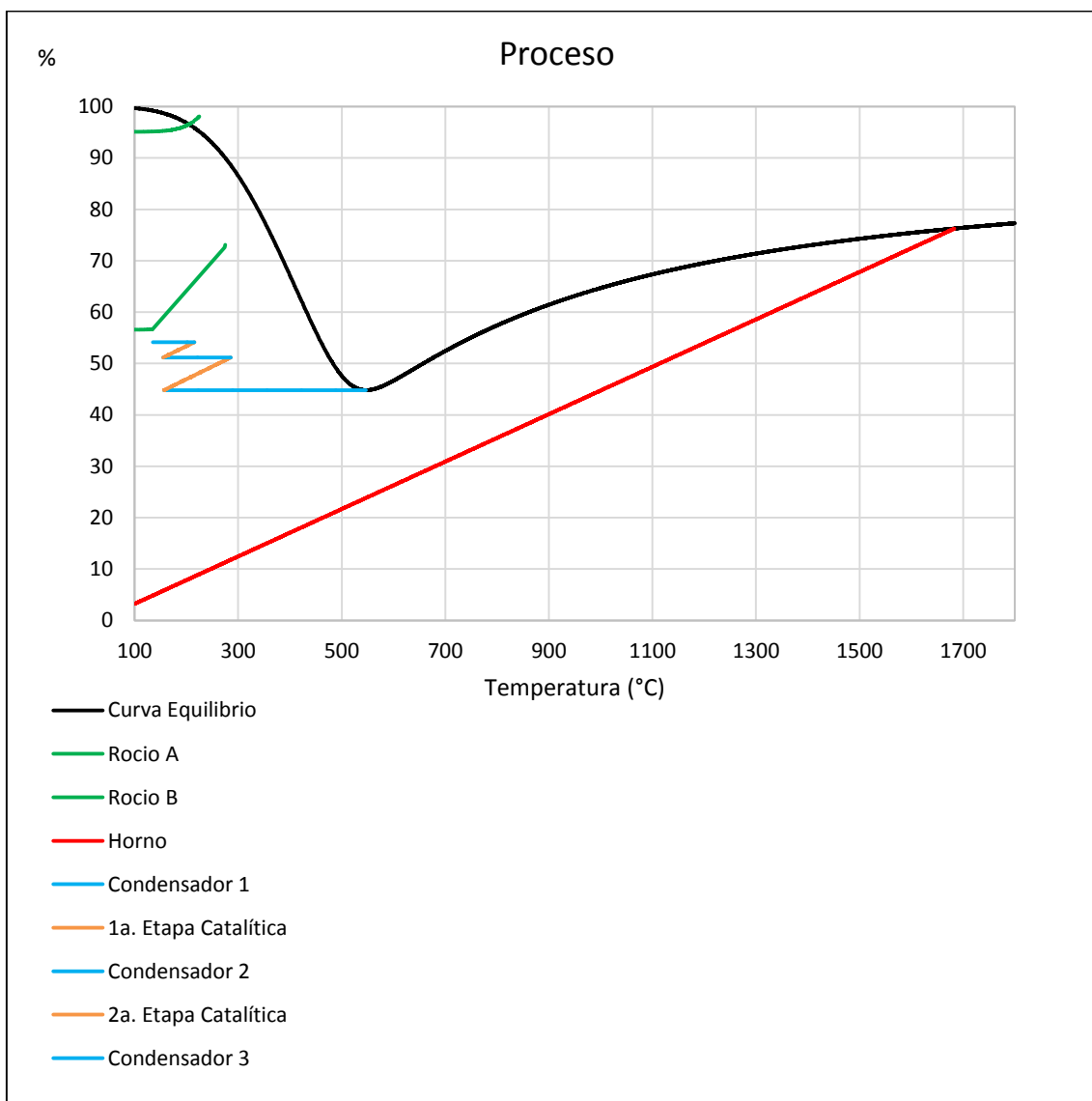


Gráfico 50- Condiciones de operación de la planta de azufre, caso D.

El gráfico (51) representa las condiciones óptimas de operación para el caso D. La línea de operación del horno está dentro de la región de combustión y presenta una pendiente prolongada, por lo que se puede decir que se está quemando el ácido sulfhídrico según la estequiometría del proceso; se puede comprobar el quemado óptimo del sulfhídrico al observar el comportamiento de los perfiles de rocío, estos están distribuidos en la zona de conversión catalítica.

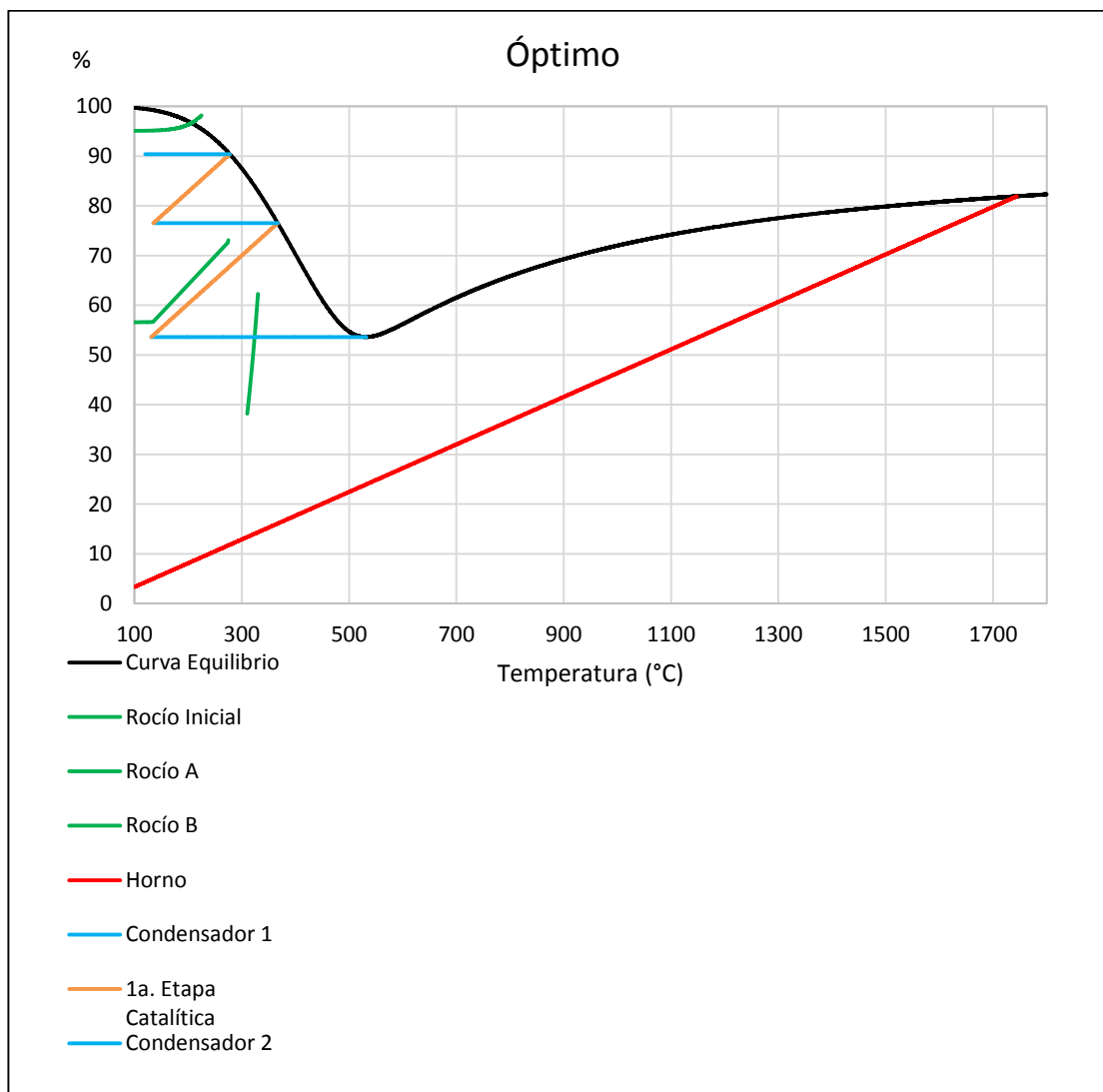


Gráfico 51.- Condiciones óptimas de operación para el caso D.

La comparación gráfica de las condiciones de proceso y las óptimas para el caso D se muestra en el gráfico (52). Las líneas segmentadas representan las condiciones óptimas para una mayor recuperación de azufre, las líneas continuas son la representación de los datos de operación. La curva de equilibrio no presenta cambios considerables, debido a mantener una relación similar entre la molaridad de los flujos de gas ácido y de aire. Al ser la primera etapa el horno de reacción, y este operar de una manera muy distinta a las condiciones óptimas, las demás líneas del proceso serán distintas a las óptimas

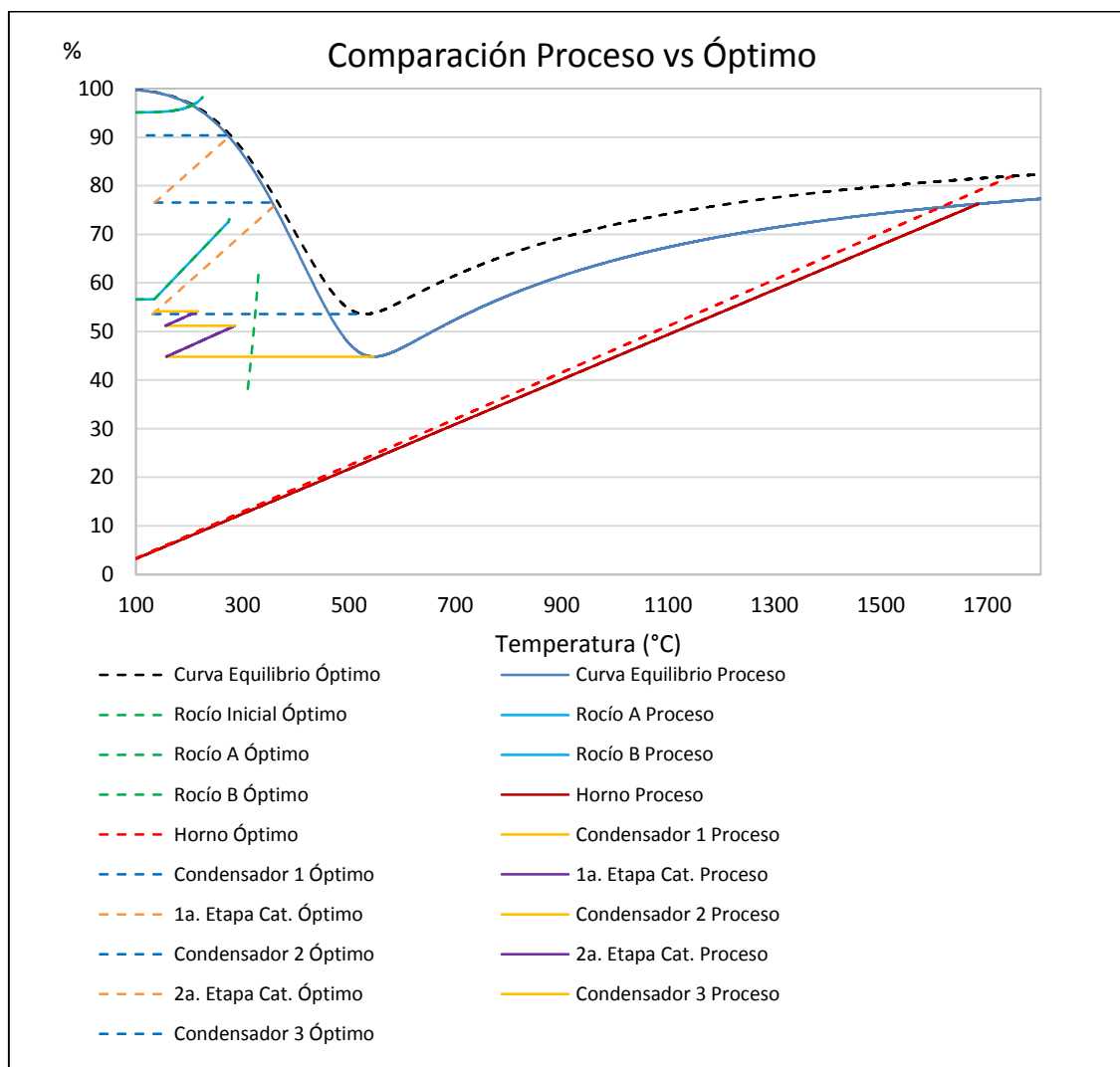


Gráfico 52.- Comparación de las condiciones de proceso y óptimas para el caso D.

El quinto caso es el del día 12/08/2014, su relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ es de 81.14, a este caso lo llamaremos caso E para futuras referencias y las características de flujo ácido y de aire suministrado para la combustión se presentan en las tablas 19 y 20 respectivamente.

Gas ácido	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	4556.21
Temperatura (°C)	26.03
Presión (atm)	0.32
% mol de H ₂ S	89
%mol de H ₂ O	2.8
%mol de CO ₂	7.7
%mol de CH ₄	0.1
%mol de C ₂ H ₆	0.2
%mol de C ₃ H ₈	0.2

Tabla 19.- Características del gas ácido alimentado a la planta para el caso E.

Aire	
Flujo volumétrico (m ³ /hr)	7013.62
Temperatura (°C)	87.77
Presión (atm)	0.72

Tabla 20.- Características del aire alimentado al horno de combustión para el caso E.

Las temperaturas de operación para el caso E se muestran en la tabla 21.

Equipo	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de Salida (°C)
Horno de Reacción	26.03	370.14
Condensador 1	370.14	170.14
1a. Etapa Convertidor catalítico	218.51	286.23
Condensador 2	286.23	154.52
2a. Etapa Convertidor catalítico	211.06	221.21
Condensador 3	221.21	128.71

Tabla 21.- Temperaturas de los equipos de la planta recuperadora de azufre para el caso E.

La simulación de las condiciones de operación del proceso para el caso E, está representada por el gráfico 53. En él se puede apreciar que si bien la línea de operación del horno está dentro de la zona de combustión, se está quemando ácido sulfhídrico de más según la estequiometría, puesto que los convertidores catalíticos no están llegando al equilibrio.

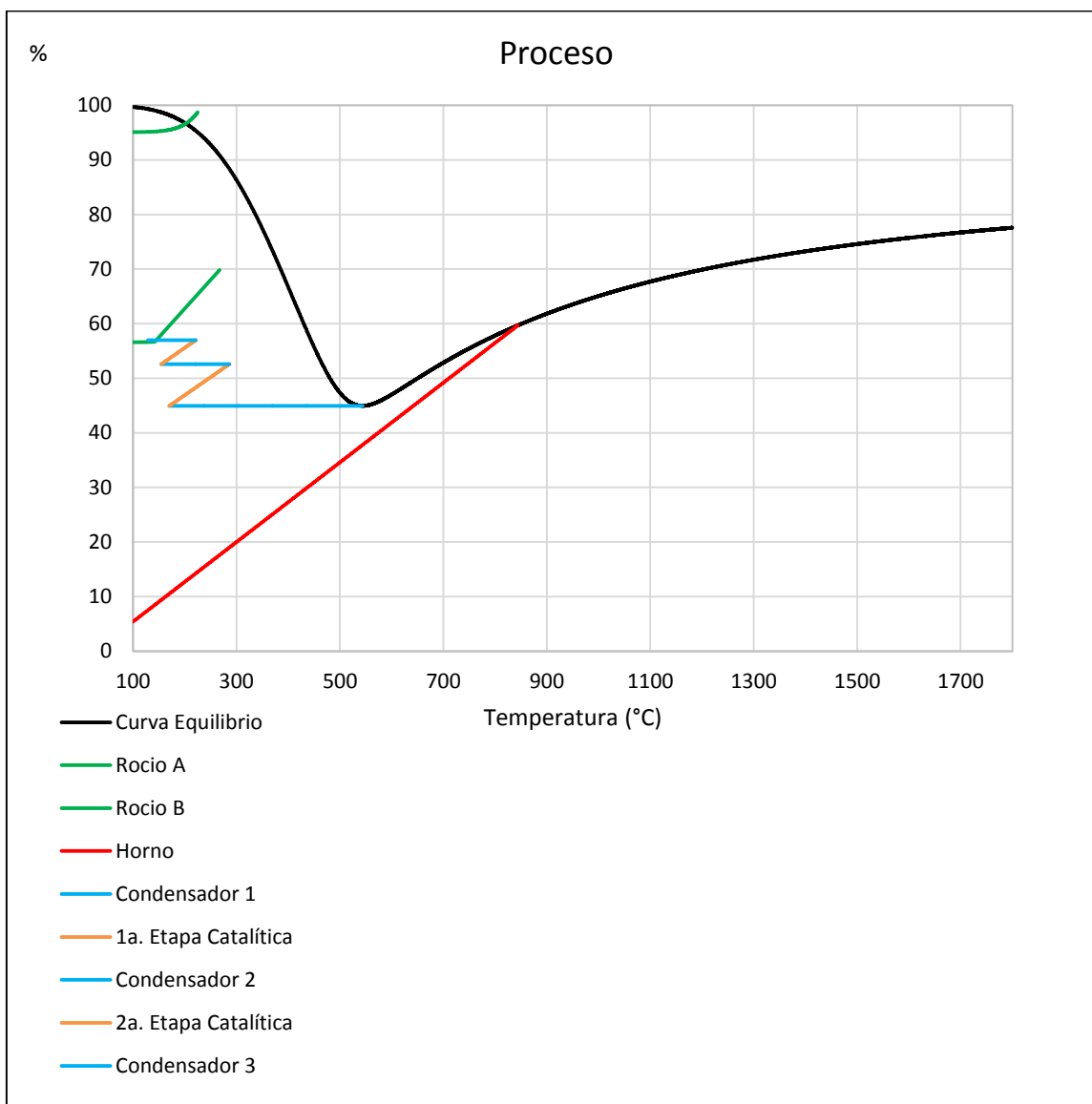


Gráfico 53.- Condiciones de operación de la planta de azufre, caso E.

El gráfico (54) representa las condiciones óptimas de operación para el caso E. La línea de operación del horno está dentro de la región de combustión y presenta una pendiente prolongada, por lo que se puede decir que se está quemando el ácido sulfhídrico según la estequiometría del proceso; se puede comprobar el quemado óptimo del sulfhídrico al observar el comportamiento de los perfiles de rocío, estos están distribuidos en la zona de conversión catalítica.

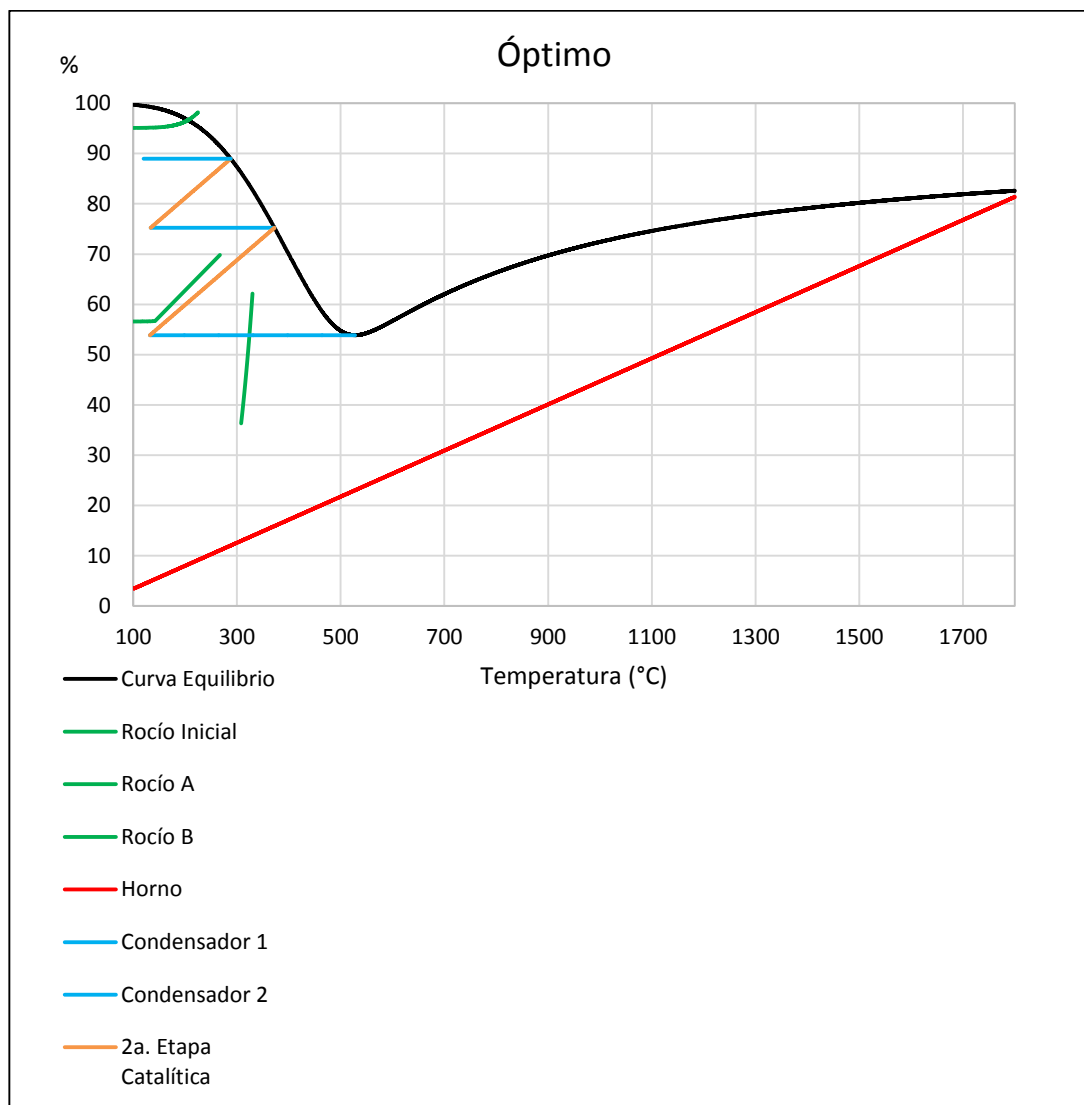


Gráfico 54.- Condiciones óptimas de operación para el caso E.

La comparación gráfica de las condiciones de proceso y las óptimas para el caso E se muestra en el gráfico (55). Las líneas segmentadas representan las condiciones óptimas para una mayor recuperación de azufre, las líneas continuas son la representación de los datos de operación. La curva de equilibrio no presenta cambios considerables, debido a mantener una relación similar entre la molaridad de los flujos de gas ácido y de aire. Al ser la primera etapa el horno de reacción, y este operar de una manera muy distinta a las condiciones óptimas, las demás líneas del proceso serán distintas a las óptimas

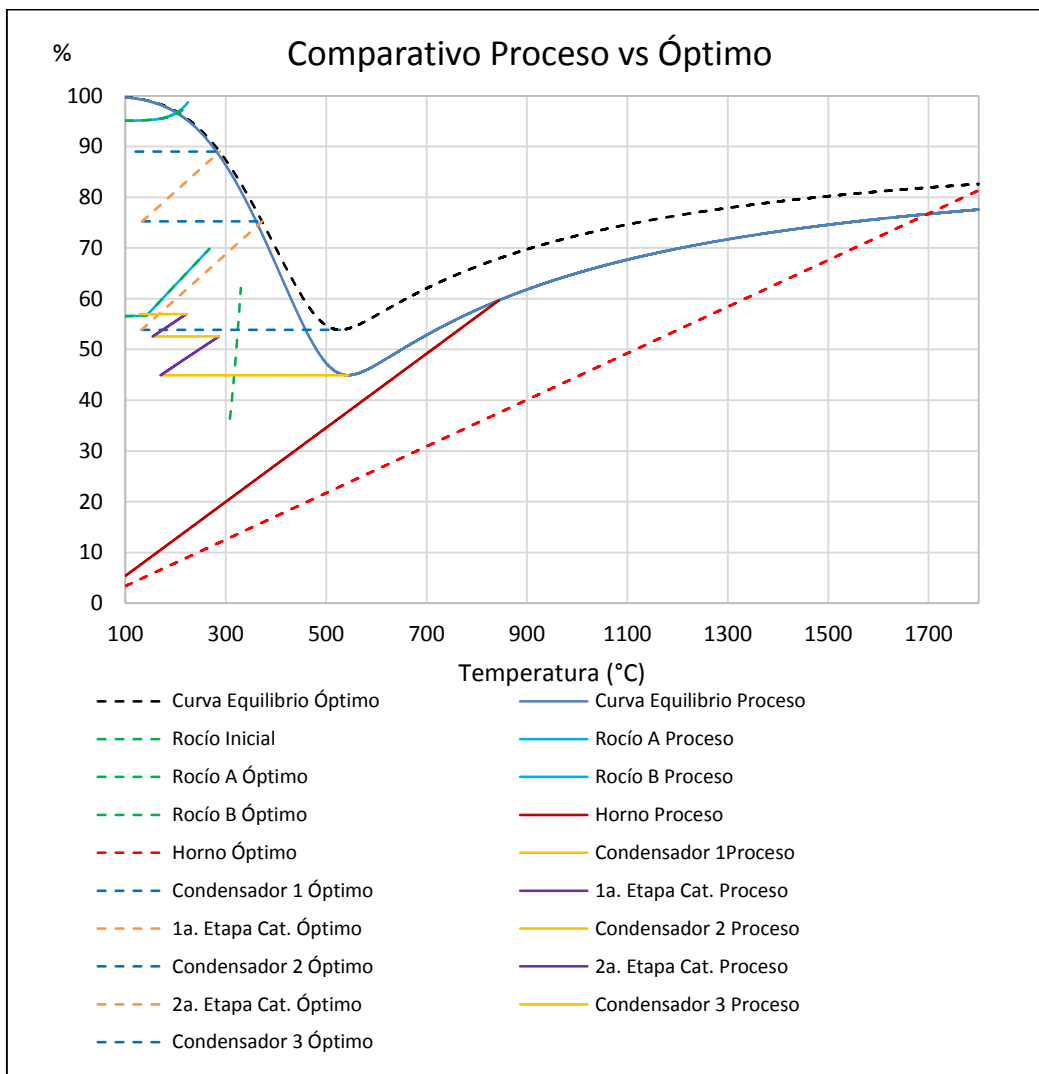


Gráfico 55.- Comparativo de las condiciones de operación del proceso y óptimas del caso E.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS

Los resultados generados en este trabajo de Tesis son resumidos en la tabla 22. En ella se puede observar que los equipos con menor rendimiento son los convertidores catalíticos; aunque estos presentan el menor rendimiento, la razón de que esto suceda es el inadecuado suministro de aire al horno de combustión.

		CASO A		CASO B		CASO C		CASO D		CASO E	
		Proceso	Óptimo	Proceso	Óptimo	Proceso	Óptimo	Proceso	Óptimo	Proceso	Óptimo
Horno	Temperatura de Entrada (°C)	24.23	24.23	29.07	29.07	25.87	25.87	30.09	30.09	26.03	26.03
	Temperatura de Salida (°C)	317.63	321.71	291.49	321.51	323.42	322.21	304.36	328.81	370.14	329.01
	Conversión de Azufre (%)	55.64	76.84	62.37	75.32	45.96	73.97	76.25	81.93	59.68	81.38
	Rendimiento del Equipo	72%		83%		62%		93%		73%	
Condensador 1	Temperatura de Entrada (°C)	317.63	321.71	291.49	321.51	323.42	322.21	304.36	328.81	370.14	329.01
	Temperatura de Salida (°C)	158.55	112.40	151.90	111.90	159.27	114.10	156.59	131.41	170.14	132.11
	Conversión de Azufre (%)	44.97	44.98	44.80	44.80	45.53	45.53	44.80	53.61	44.93	53.85
	Rendimiento del Equipo	76%		67%		79%		75%		102%	
Primera Etapa Catalítica	Temperatura de Entrada (°C)	214.49	112.40	213.40	111.90	212.45	114.10	212.87	131.41	218.51	132.11
	Temperatura de Salida (°C)	280.09	389.58	279.90	382.08	277.55	408.17	285.85	366.88	286.23	372.38
	Conversión de Azufre (%)	56.18	68.87	52.96	71.10	51.91	62.70	51.17	76.52	52.58	75.23
	Rendimiento del Equipo	47%		31%		37%		28%		36%	
Condensador 2	Temperatura de Entrada (°C)	280.09	389.58	279.90	382.08	277.55	408.17	285.85	366.88	286.23	372.38
	Temperatura de Salida (°C)	152.48	127.50	149.40	129.40	152.57	123.20	155.08	135.20	154.52	133.60
	Conversión de Azufre (%)	56.18	68.87	52.96	71.10	51.91	62.70	51.17	76.52	52.58	75.23
	Rendimiento del Equipo	49%		52%		44%		56%		55%	
	Temperatura de Entrada (°C)	211.29	127.50	212.90	129.40	211.38	123.20	212.69	135.20	211.06	133.60



Segunda Etapa Catalítica	Temperatura de Salida (°C)	212.90	310.09	213.89	295.29	212.59	349.28	215.50	277.70	221.21	287.99
	Conversión de Azufre (%)	61.75	84.61	57.06	87.25	55.15	75.90	54.15	90.39	56.97	88.97
	Rendimiento del Equipo	35%		25%		25%		21%		32%	
Condensador 3	Temperatura de Entrada (°C)	212.90	310.09	213.89	295.29	212.59	349.28	215.50	277.70	221.21	287.99
	Temperatura de Salida (°C)	131.10	120.00	130.74	120.00	130.30	120.00	135.25	120.00	128.71	120.00
	Conversión de Azufre (%)	61.75	84.61	57.06	87.25	55.15	75.90	54.15	90.39	56.97	88.97
	Rendimiento del Equipo	43%		47%		36%		51%		55%	
Rendimiento Total de la Planta		73%		65%		73%		60%		64%	

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

- La herramienta de Simulación elaborada, sirve para evaluar y pronosticar las condiciones de operación de las plantas Claus de Recuperación de Azufre flexible a cualquier composición del gas ácido. Se puede incrementar la flexibilidad del programa al agregar desviaciones en las corrientes de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles de las plantas Claus.
- De acuerdo a los resultados obtenidos se puede decir que una mala operación de las plantas Claus incrementan considerablemente las emisiones de SO_2 a la atmósfera.
- El análisis cinético del proceso Claus permitió desarrollar el Algoritmo y los modelos matemáticos necesarios para la secuencia lógica en el cálculo de la curva de equilibrio y las curvas de rocío
- En el Diseño de un simulador de Procesos es necesario conocer el proceso a programar, contar con hojas de cálculo o datos experimentales que permitan corroborar los cálculos efectuados por el programa y tener una percepción de la herramienta que se pretende obtener.
- La principal causa de una baja recuperación de azufre en las plantas Claus, es el inadecuado suministro de aire para la combustión según la estequiometría. Se tiene que tomar en cuenta los hidrocarburos presentes en la corriente ácida. El incremento de recuperación de azufre se puede llegar operando a temperaturas lo más cercanas al perfil de rocío.
- El uso de simuladores de procesos permite identificar diferentes escenarios operativos para así lograr una mejora en la toma de decisiones e incrementar los rendimientos de las plantas.
- Es necesario impulsar el desarrollo de proyectos tecnológicos, con la finalidad de tener la capacidad para la solución de problemas de una manera eficiente.

ANEXOS

ácido sulfhídrico



PEMEX-REFINACIÓN
REFINERÍA "GRAL. LÁZARO CÁRDENAS"
UNIDAD DE SEG. IND. Y PROTEC. AMB.

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD PARA SUBSTANCIAS*



VER DESCRIPCIÓN DE RIESGO
EN SECCIÓN XIII

Grado de riesgo
4 Grave
3 Serio
2 Moderado
1 Ligero
0 Mínimo

ÁCIDO SULFHÍDRICO

Número de HDSS: Revisión: 0 Fecha: 30/11/05

Nota: Leer y comprender esta hoja de datos antes de manipular o disponer del producto.

SECCIÓN I. DATOS DE LA EMPRESA

FABRICANTE:

PEMEX - REFINACIÓN
 REFINERÍA "GRAL. LÁZARO CÁRDENAS"
 AV. SALVADOR DÍAZ MIRÓN Y AV. 1° DE MAYO # 119,
 MINATITLÁN, VERACRUZ
 C.P. 96740

CONSULTAS A HOJAS DE DATOS:

Unidad de Seguridad Industrial y Protección Ambiental
 Teléfono: (01-922)-225-0018 Fax: (01-922)-225-0024

EN CASO DE EMERGENCIA LLAMAR A "SETIQ":

Interior de la República: 01-800-00-214-00 (las 24 hrs.)
 En el Distrito Federal: 5559-15-88 (las 24 hrs.)
 Para llamadas originadas en cualquier parte, llame a: (011-52) 5550-1496, (4885, 1552, 1485).

EN CASO DE EMERGENCIA LLAMAR A CENACOM: (las 24 hrs.)
 En el interior de la República: 01-800-00-413-00.
 En el Distrito Federal: 5550-1496, (4885, 1552, 1485).

ASISTENCIA TÉCNICA:
 Gerencia de Control de Producción.
 Teléfono: (01 55)-254-47-35

SECCIÓN II. DATOS GENERALES DEL PRODUCTO.

Nombre químico	Disulfuro de hidrógeno	Fórmula química	H ₂ S
Nombre común	Ácido sulfhídrico	Estado físico	Gas
Sinónimo	Sulfuro de hidrógeno	Clasificación DOT ²	Clase 8 -Mat. Corrosivo
	Hidruro de azufre	Respuesta inicial SETIQ	Guía 117

Descripción general del producto: El ácido sulfhídrico es un gas incoloro, de olor desagradable a huevo podrido, es altamente tóxico y al ser inhalado puede causar la muerte.

SECCIÓN III. IDENTIFICACIÓN DE COMPONENTES

Componente	% (Vol, Peso)	Número CAS ³	Número ONU ⁴	CPT ⁵ /CCT ⁶ (ppm)	IPVS ⁷	Grado de riesgo			
						S ⁸	I ⁹	R ¹⁰	E ¹¹
Ácido sulfhídrico	100	7783-06-4	1053	10/15	100	4	4	0	

1 Sistema de Emergencias en el Transporte para la Industria Química
 2 Clasificación del Departamento de Transporte de U.S.
 3 Chemical Abstract Service Number

4 Número asignado por la Organización de las Naciones Unidas
 5 Concentración Promedio Ponderada en el Tiempo (TWA)
 6 Concentración para Corto Tiempo (STEL)
 7 Inmediatamente Peligrosa para la Vida o la Salud

8 Grado de Riesgo a la Salud
 9 Grado de Riesgo de Inflamabilidad
 10 Grado de Riesgo de Reactividad
 11 Grado de Riesgo Especial

ácido sulfhídrico

SECCIÓN IV. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Peso Molecular	34	% de volatilidad	NA
Temperatura de ebullición (°C)	-60	Olor	Huevo podrido
Temperatura de fusión (°C)	- 82/8	Color	Incoloro
Densidad relativa del gas (Aire = 1)	0.841	Solubilidad en agua (g/L)	De 4 a 40 °C
Densidad (g/L)	1.54	pH	ND
Presión de vapor (bar, a 20 °C)	18.1	Umbral de olor	0.01 ppm

SECCIÓN V. RIESGOS DE FUEGO Y EXPLOSIÓN

Temperatura de inflamación (°C)	ND	Límites de inflamabilidad o explosividad (%)	Inferior:	4.3
Temperatura de autoignición (°C)	260-270		Superior:	4.6

Medio de extinción.-

Polvo químico seco, bióxido de carbono, rocío de agua o espuma regular.

Equipo de protección personal.-

Como en cualquier incendio, utilice el equipo de protección respiratoria y la ropa de protección total que eviten el contacto con esta sustancia y proporcione resistencia al fuego.

Procedimiento y precauciones especiales en el combate de incendios.-

Mueva los contenedores del área de fuego si lo puede hacer sin ningún riesgo.

Condiciones que conducen a otros riesgos especiales.-

El ácido sulfhídrico es un gas inflamable. Se quema en el aire formando dióxido de azufre y agua, con liberación de calor (aproximadamente 7000 BTU/ pies³ a 60 °C)

En concentraciones de 4.3 a 46 % vol. en aire, así como en una relación volumétrica de 2:3 de ácido sulfhídrico/oxígeno, puede explotar violentamente en presencia de alguna chispa.

Productos de la combustión nocivos para la salud.-

Vapores irritantes, tóxicos y corrosivos. Los productos de descomposición por calor, son vapores tóxicos de óxidos de azufre.

SECCIÓN VI. RIESGOS DE REACTIVIDAD

Estabilidad.- Estable, bajo condiciones normales	Incompatibilidad (sustancia a evitar).- Este producto es muy peligroso cuando se expone al calor, flama u oxidantes. Es incompatible, en general, con oxidantes, bases fuertes y metales.
Descomposición en componentes o productos peligrosos.- Los productos de descomposición por calor, son vapores tóxicos de óxidos de azufre.	
Polimerización espontánea/condiciones a evitar.- Esta no ocurre	

ácido sulfhídrico

SECCIÓN VII. RIESGOS A LA SALUD**EFFECTOS POR EXPOSICION AGUDA.****Ingestión.-**

Puede causar severo y permanente daño al tracto digestivo. Causa quemaduras al tracto gastrointestinal. Puede causar toxicidad sistémica, acidosis y pérdida del conocimiento.

Inhalación.-

Tos, vértigo, dolor de cabeza, dificultad respiratoria, náuseas, dolor de garganta, pérdida del conocimiento. Síntomas no inmediatos (véanse Notas).

Piel (contacto y absorción).-

El contacto con gas puede causar quemaduras, lesiones severas y/o quemaduras por congelación, inflamación.

Contacto con los ojos.-

Enrojecimiento, dolor y quemaduras profundas y graves.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN.

La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La inhalación del gas puede originar edema pulmonar (véanse Notas). La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central. La exposición puede producir pérdida del conocimiento. La exposición puede producir la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.

NOTA: Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. En caso de envenenamiento con esta sustancia es necesario realizar un tratamiento específico; así como disponer de los medios adecuados junto las instrucciones respectivas. La alerta por el olor es insuficiente.

La ingestión de alcohol incrementa los efectos tóxicos.

CONSIDERACIONES ESPECIALES.Cancerígeno ☐

*Indicar: _____

Mutagénico ☐

Instituciones que clasifican (NIOSH, OSHA, ACGIH. Incluir NOM-010-STPS): _____

Teratogénico ☐Otros* ☐

La OSHA "Occupational Safety and Health Administration", la ACGIH "American Conference of Governmental Industrial Hygienists" y la NOM 010-STPS-1994 "Relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se produzcan, almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral", no consideran cancerígena a esta sustancia.

ácido sulfhídrico

PROCEDIMIENTO DE EMERGENCIA Y PRIMEROS AUXILIOS.**Contacto con los ojos.-**

Lavarlos con agua tibia asegurándose de abrir bien los párpados, por lo menos durante 15 minutos.

Contacto con la piel.-

Quitar la ropa contaminada y lavar el área expuesta con agua y jabón

Inhalación.-

Mover a la víctima a un lugar bien ventilado y evaluar los signos vitales. Si no hay pulso, proporcionar rehabilitación cardiopulmonar, si no respira dar respiración artificial. Si la víctima está consciente sentarlo y mantenerlo en reposo, ya que puede ocurrir congestión pulmonar, así como convulsiones.

Otros riesgos o efectos a la salud.-

No se tiene información.

Datos para el Médico.-

El personal médico debe tener conocimiento de la identidad y características de esta sustancia.

Antídoto (dosis, en caso de existir).-

No se tiene información.

SECCIÓN VIII. INDICACIONES EN CASO DE FUGA O DERRAME**Generales.-**

Llamar primeramente al número telefónico de respuesta en casos de emergencia.

Mantener alejadas del área cualquier fuente de ignición. Evitar que el material llegue a drenajes o fuentes de agua.

Usar agua en forma de rocío para controlar los vapores y almacenarla en lugares especiales pues esta disolución es tóxica y corrosiva.

Si el derrame es de disoluciones, contenerlo y absorberlo con productos comerciales hechos para ello, para posteriormente neutralizarlo con óxido, carbonato de calcio o bicarbonato de sodio.

Recomendaciones para evacuación.-

Considere una evacuación inicial de 125 m a la redonda. Posteriormente aleje a las personas 300 m en dirección del viento durante el día y 1400 m durante la noche.

SECCIÓN IX. PROTECCIÓN PERSONAL**Equipo de protección personal.-**

Utilizar equipo de respiración autónoma y traje de protección especial de neopreno.

Controles de ingeniería.-

Proveer ventilación que aseguren mantener la exposición por debajo de su TLV.

Instalar estaciones de regadera-lavajos en sitios estratégicos. Colocar campanas de extracción de vapores químicos.

Respiratorio.-

Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.

Ojos.-

Gafas ajustadas de seguridad, o protección ocular combinada con la protección respiratoria.

Manos.-

Utilizar guantes contra sustancias químicas, dependiendo de las condiciones pudiera ser necesario utilizar pantalla facial, delantal, protección a los brazos, etc.

ácido sulfhídrico

Ventilación.-

Debe trabajarse en áreas bien ventiladas.

Debe proveerse ventilación mecánica cuando se trate de espacios confinados, que garantice que el límite de exposición se encuentre dentro de lo permitido, para mayor información vea el documento de la ACGIH; "Ventilación Industrial, un manual de practicas recomendadas".

SECCIÓN X. INFORMACIÓN SOBRE TRANSPORTACIÓN

1.- Etiquetado: Ácido Sulfhídrico. Clase 8 –Mat. Corrosivo- ONU 1053.

2.- Las unidades de arrastre de auto transporte y ferroviarias empleadas en el transporte de sustancias peligrosas, Deben cumplir lo dispuesto en las Normas Oficiales Mexicanas aplicables, emitidas por la Secretaría de Comunicaciones y Transportes.

3.- Antes de iniciar las operaciones de llenado, debe verificarse que el contenedor esté limpio, seco y en condiciones apropiadas para la recepción del producto.

4.- Todos los envases y embalajes; así como las unidades destinadas al transporte terrestre de productos peligrosos, deben inspeccionarse periódicamente para garantizar sus condiciones óptimas. Para fines de esta Inspección, Deben emplearse como referencia las Normas Oficiales Mexicanas aplicables de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes, entre las que se pueden citar las siguientes: NOM-006-SCT2-1994, NOM-020-SCT2-1995, NOM-032- SCT2-1995 Y NOM-045-SCT2-1996.

5.- Esta Hoja de Datos de Seguridad de Sustancias, debe portarse siempre en la unidad de arrastre.

SECCIÓN XI. INFORMACIÓN SOBRE ECOLOGÍA

La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos.

Si la instalación cuenta con un "Plan de contingencias por sustancias químicas", active este plan.

Tome acciones inmediatas para contener y eliminar la fuga.

Llame al departamento contra incendio local o en su caso al "Sistema de Emergencias en el Transporte para la Industria Química" SETIQ.

Evite que esta sustancia tenga contacto con el medio ambiente, ya que los derrames pueden contaminar vías pluviales.

SECCIÓN XII. INFORMACIÓN SOBRE MANEJO Y ALMACENAMIENTO

Los contenedores de este producto deben ser protegidos de daño físico, electricidad estática, luz directa del sol, alejados de fuentes de ignición, de ácido nítrico concentrado, oxidantes fuertes, otros cilindros presurizados y líquidos o gases corrosivos.

El personal no debe ingerir alimentos, beber o fumar durante el manejo de esta sustancia.

El personal no debe emplear lentes de contacto cuando maneja este producto, ya que pueden contribuir a la severidad de daño a los ojos.

Deben evitarse temperaturas extremas en el almacenamiento de esta sustancia; almacenar en contenedores cerrados, fríos, secos, aislados, en áreas bien ventiladas y alejados del calor, fuentes de ignición y productos incompatibles.

No almacenar en contenedores sin etiquetas; los recipientes que contengan esta sustancia deben almacenarse.

El almacenamiento de pequeñas cantidades de este producto, debe hacerse en contenedores de seguridad.

La ropa y trapos contaminados, deben estar libres de este producto antes de almacenarlos o reusarlos.

Trabajar a favor del viento durante la limpieza de derrames.

ácido sulfhídrico

SECCIÓN XIII. INFORMACIÓN ADICIONAL**Referencias.-**

NOM-018-STPS-2000 "Sistema para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo".

NOM-010-STPS-1999, "Condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral".

Guía de Respuesta a Emergencias en Norteamérica, Departamento de transportación, 2000, (GRENA).

NIOSH, OSHA, "Pocket Guide to Chemical Hazards", "International Chemical Safety Cards"

Nivel de Riesgo					
	(S) Riesgo a la salud (color azul)	(I) Riesgo de inflamabilidad (color rojo)	(R) Riesgo de reactividad (Color amarillo)	(E) Riesgo especial (Color blanco)	
	4 Fatal	4 Extremadamente inflamable	4 Puede detonar	OXI	Oxidante
	3 Extremadamente riesgoso	3 Inflamable	3 Puede detonar pero requiere de fuente de ignición	ACID	Ácido
	2 Ligeramente riesgoso	2 Combustible	2 Cambio químico violento	ALC	Alcalino
	1 Riesgoso	1 Combustible si se calienta	1 Inestable si se calienta	CORR	Corrosivo
	0 Material normal	0 No se quema	0 Estable	W	No usar agua
					Material radiactivo

Control de revisiones

Revisión	Fecha	Motivo
0	30-11-2005	Primera elaboración conforme la NOM-018-STPS-2000.

Abreviaturas

SETIQ: Sistema de Emergencia para el Transporte de la Industria Química

CENACOM: Centro Nacional de Comunicación

NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health

OSHA: Occupational Safety and Health Administration.

* Esta Hoja de Datos de Seguridad fue capturada por la UNAM a partir de los datos proporcionados por el fabricante/proveedor.



AUDITORÍA DE SEGURIDAD INDUSTRIAL Y PROTECCIÓN AMBIENTAL
GERENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL Y SEGURIDAD INDUSTRIAL
HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD PARA SUBSTANCIAS

AZUFRE

Número de HDSS:	PR - 714/98	Revisión:	2	Fecha:	26/10/98
-----------------	--------------------	-----------	----------	--------	-----------------

Nota: Leer y comprender esta hoja de datos antes de manipular o disponer del producto.

SECCIÓN I. DATOS GENERALES

FABRICANTE: PEMEX REFINACIÓN Subdirección de Producción Av. Marina Nacional No. 329. Colonia Huasteca Delegación Cuauhtémoc, México, D. F., C.P. 11311 Teléfonos: 254-46-92 y 531-80-23	EN CASO DE EMERGENCIA LLAMAR A SETIQ: Interior de la República: 01-800-00-214 (las 24 hrs.) En el Distrito Federal: 559-15-88 (las 24 hrs.)
CONSULTAS A HOJAS DE DATOS: Gerencia de Protección Ambiental y Seguridad Industrial Teléfono: (015)-250-86-84 (015)-627-76-70	ASISTENCIA TÉCNICA: Gerencia de Control de Producción. Teléfono: (015)-254-47-35

SECCIÓN II. DATOS GENERALES DEL PRODUCTO

Nombre químico	Azufre	Fórmula química	S ₂
Nombre común	Azufre	Estado físico	Sólido / Fundido
Sinónimos	Piedra inflamable	Clasificación DOT ²	Clase 4 Sólidos inflamables
	Flor de Azufre	Respuesta inicial SETIQ	Sólido guía 16 / Fundido guía 21

Descripción general del producto: No-metal constituido por un solo elemento, el cual se extrae de yacimientos subterráneos o se obtiene de la oxidación del gas sulfhídrico que acompaña a los gases de las Refinerías de petróleo. Abunda en estado natural y es de vasta aplicación

SECCIÓN III. IDENTIFICACIÓN DE COMPONENTES

COMPONENTE	%(VOL, PESO)	NÚMERO CAS ³	NÚMERO ONU ⁴	CPT ⁵ /CCT ⁶ (ppm)	IPVS ⁷	GRADO DE RIESGO			
						S ⁸	I ⁹	R ¹⁰	E ¹¹
Azufre sólido	100 p.	7704-34-9	1350	10 mg/m ³		1	1	0	
Azufre fundido	100	7704-34-9	2448	No disponible		2	1	0	

1 Sistema de Emergencias en el Transporte para la Industria Química.

2 Clasificación del Departamento de Transporte de U.S.

3 Chemical Abstract Service Number.

4 Número asignado por la Organización de las Naciones Unidas.

5 Concentración Promedio Ponderada en el Tiempo (TWIA).

6 Concentración para Corto Tiempo (STEL).

7 Inmediatamente Peligrosa para la Vida o la Salud.

8 Grado de Riesgo a la Salud.

9 Grado de Riesgo de Inflamabilidad.

10 Grado de Riesgo de Reactividad.

11 Grado de Riesgo Especial.

SECCIÓN IV. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Peso Molecular	64.12	% de volatilidad	No aplica
Temperatura de ebullición (°C)	445	Color	Amarillo
Temperatura de fusión (°C)	119	Olor	Inodoro
Densidad de vapor (aire = 1)	No aplica	Solubilidad en agua	Insoluble
Densidad relativa (H ₂ O = 1) ^{20/4} °C	2.1	pH	No aplica
Presión de vapor (mmHg 20°C)	No aplica		
Vel. evaporación (Butil-Acetato = 1)	No aplica		

SECCIÓN V. RIESGOS DE FUEGO Y EXPLOSIÓN

Temperatura de inflamación (°C)	207	Límites de inflamabilidad o explosividad	Inferior:	35 g/m ³
Temperatura de autoignición (°C)	232		Superior:	1400 g/m ³

Medio de extinción.-

Utilice agua en forma de rocío para combatir los incendios de Azufre, de esta manera reducirá la posibilidad de formación de una nube de polvo de Azufre.

No es recomendable aplicar agua directamente porque puede dispersar el Azufre fundido y el polvo.

En casos especiales puede ser útil el empleo de vapor de agua y el Dióxido de Carbono.

Equipo de protección personal.-

Utilizar equipo de respiración autónomo y traje de protección completo.

Procedimiento y precauciones especiales en el combate de incendios.-

Si se forma una nube de polvo de Azufre, eliminar inmediatamente todas fuentes de ignición y tomar precauciones como aplicar agua en forma de rocío

Cuando el Azufre pulverizado se expone al calor o a fuentes de ignición, se tiene peligro de incendio y explosión débil.

En su forma sólida el Azufre es menos reactivo.

El Azufre fundido puede arder con fuerza; los vapores pueden formar mezclas explosivas con el aire; las partículas de polvo suspendidas en el aire pueden explotar, especialmente si se encuentran en contacto con agentes oxidantes.

¡CUIDADO! El Azufre fundido reacciona con los hidrocarburos para formar Disulfuro de Carbono y Gas Sulfhídrico.

Condiciones que conducen a otros riesgos especiales.-

No se tiene información.

Productos de la combustión nocivos para la salud.-

Durante la combustión de esta sustancia se genera gas tóxico de Dióxido de Azufre.

SECCIÓN VI. RIESGOS DE REACTIVIDAD

Estabilidad.- El Azufre es estable a temperatura ambiente.	Incompatibilidad (sustancia a evitar).- Esta sustancia es un metal reactivo, especialmente en su forma pulverizada. Se han reportado reacciones peligrosas entre el Azufre y: Aluminio, Nitratos, Cloratos, Carbón, Bromatos, Yodatos, y otros.
Descomposición en componentes o productos peligrosos.- Durante la combustión de Azufre se genera gas tóxico de Dióxido de Azufre.	
Polimerización espontánea/condiciones a evitar.- Esta sustancia no sufre polimerización peligrosa.	

SECCIÓN VII. RIESGOS A LA SALUD

EFFECTOS POR EXPOSICIÓN AGUDA.

El polvo de Azufre puede irritar las membranas mucosas del tracto respiratorio y la superficie interior de los párpados. En algunas personas puede presentarse sensibilización de la piel debido a la exposición repetida con polvo de Azufre. El contacto con el Azufre fundido puede ocasionar quemaduras y daños severos, incluso la muerte.

Ingestión.-

La ingestión de esta sustancia causará sensación de quemadura, así como náuseas, vómito y diarrea.

Inhalación.-

El polvo de Azufre puede irritar las membranas mucosas del tracto respiratorio. La inhalación causará sensación de quemadura, tos y dolor de garganta.

Piel (contacto y absorción).-

Por exposiciones breves no causa irritación, sin embargo, el contacto repetido o prolongado puede causar irritación e incluso sensibilización de la piel.

Contacto con los ojos.-

El polvo de Azufre puede causar irritación, dolor y visión nublada.

EFFECTOS POR EXPOSICIÓN CRÓNICA.

La exposición repetida o prolongada a esta sustancia puede causar dermatitis. Esta sustancia puede tener efectos sobre el tracto respiratorio, resultando en bronquitis crónica.

CONSIDERACIONES ESPECIALES.

Cancerígeno ☐

*Indicar: _____

Mutagénico ☐

Instituciones que clasifican (NIOSH, OSHA, ACGIH. Incluir NOM-010-STPS):

Teratogénico ☐

Otros* ☐

Información complementaria.-

La NOM-010-STPS-1994, y la ACGIH no incluyen al Azufre como una sustancia cancerígena.

PROCEDIMIENTO DE EMERGENCIA Y PRIMEROS AUXILIOS**Contacto con los ojos.-**

En caso de contacto con los ojos, lavar inmediatamente con agua limpia corriente por lo menos durante 15 minutos, o hasta que la irritación disminuya.

Durante el lavado con agua, la víctima debe parpadear ocasionalmente.

Remover lentes de contacto.

Si la irritación persiste obtener atención médica inmediatamente.

Contacto con la piel.-

Retirar inmediatamente y confinar la ropa y calzado contaminados.

Lavar la parte afectada con abundante agua, empleando jabón si se encuentra disponible.

Lavar ropa y calzado antes de reusarlos.

En caso de que la víctima presente algún síntoma anormal o continúe la irritación después del lavado, obtener atención médica inmediatamente.

Ingestión.-

Si la víctima se encuentra consciente induzca el vómito, dando a beber dos vasos de agua e introduciendo el dedo a la garganta. Esta acción es mas efectiva si se efectúa dentro los 30 primeros minutos después de la ingestión.

No se administre nada por vía oral a una persona inconsciente o convulsionando.

Inhalación.-

En situaciones de emergencia utilice equipo de protección respiratoria apropiado para retirar inmediatamente a la víctima afectada por la exposición.

Si la víctima respira con dificultad, administrar Oxígeno.

Si la víctima no respira, aplicar respiración artificial.

¡CUIDADO! el método de respiración artificial de boca a boca puede ser peligroso para la persona que lo aplica, ya que ésta puede inhalar materiales tóxicos, infecciosos o corrosivos.

Trasladar a la víctima a una área libre de contaminantes y con aire fresco.

Solicitar atención médica inmediata.

Otros riesgos o efectos a la salud.-

Esta sustancia puede tener efectos sobre el tracto respiratorio, resultando en bronquitis crónica.

Datos para el Médico.-

El personal médico debe tener conocimiento de la identidad y características de esta sustancia.

Dependiendo del grado de exposición, es indicado el examen médico periódico.

Antídoto (dosis, en caso de existir).-

No se tiene información.

SECCIÓN VIII. INDICACIONES EN CASO DE FUGA O DERRAME

Generales.

Llamar primeramente al número telefónico de respuesta en caso de emergencia.

Eliminar las fuentes de ignición.

No tocar ni caminar sobre el producto derramado.

Detener la fuga en caso de poder hacerlo sin riesgo.

Debe evitarse la introducción de este producto a vías pluviales, alcantarillas, sótanos, espacios confinados, cuerpos de agua y tierra.

Mantener alejado al personal que no participa directamente en las acciones de control; aislar el área de riesgo y prohibir el acceso.

Ventile los espacios cerrados antes de entrar.

En caso de un derrame o fuga, aislar inmediatamente una área de por lo menos 25 metros a la redonda.

No propiciar la formación de polvo de Azufre.

Levantar el Azufre derramado y colocar en un contenedor seco y apropiado.

Debe permitirse que el Azufre fundido solidifique antes de removerlo.

Recomendaciones para Evacuación.

En caso de un derrame grande de esta sustancia, considere la evacuación inicial a favor del viento de por lo menos 100 metros.

Si un tanque, carrotanque o autotanque esta involucrado en un incendio, aislar a 800 metros a la redonda.

SECCIÓN IX. PROTECCIÓN PERSONAL

Equipo de protección personal.-

Respiratorio:

Para operaciones de emergencia o que no son de rutina (limpieza de derrames, limpieza de equipos), utilizar equipo de respiración autónomo.

¡ATENCIÓN! Los respiradores purificadores de aire no protegen a los trabajadores en atmósferas deficientes en Oxígeno.

Ojos:

Usar anteojos de seguridad con protección lateral o anteojos de seguridad contra productos químicos.

No utilizar lentes de contacto cuando se trabaje con esta sustancia, ya que representan un peligro especial; los lentes blandos pueden absorber y todos los lentes concentran irritantes. Las partículas pueden adherirse a los lentes de contacto y causar daño en la córnea.

Manos:

Utilizar guantes herméticos a productos químicos durante la rutina de manejo de esta sustancia, con el propósito de prevenir la exposición prolongada o repetida con la piel.

Ventilación.-

Instalar y operar sistemas de extracción de aire locales, lo suficientemente poderosos para mantener las concentraciones de partículas de Azufre en el aire por debajo de los límites permitidos.

SECCIÓN X. INFORMACIÓN SOBRE TRANSPORTACIÓN

- 1.-Las unidades de arrastre de autotransporte y ferroviarias empleadas en el transporte de sustancias peligrosas, deben cumplir lo dispuesto en las Normas Oficiales Mexicanas aplicables, emitidas por la Secretaría de Comunicaciones y Transportes.
- 2.-Las unidades de autotransporte y ferroviarias empleadas en el transporte de sustancias peligrosas, deben usar carteles de identificación; y deben portar el número con el que las Naciones Unidas clasifica al producto que se transporta. Estas indicaciones deben apegarse a los modelos que se indican en la NOM-003-SCT2-1994.
- 3.-Antes de iniciar las operaciones de llenado, debe verificarse que el contenedor esté limpio, seco y en condiciones apropiadas para la recepción del producto.
- 4.-Todos los envases y embalajes; así como las unidades destinadas al transporte terrestre de productos peligrosos, deben inspeccionarse periódicamente para garantizar sus condiciones óptimas. Para fines de esta inspección, deben emplearse como referencia las Normas Oficiales Mexicanas aplicables de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes, entre las que se pueden citar las siguientes: NOM-006-SCT2-1994; NOM-020-SCT2-1995; NOM-032-SCT2-1995; y NOM-045-SCT2-1996.
- 5.-Esta Hoja de Datos de Seguridad de Sustancias, debe portarse siempre en la unidad de arrastre.

SECCIÓN XI. INFORMACIÓN SOBRE ECOLOGÍA

Disponga de los productos y materiales contaminados empleados para la limpieza de derrames o fugas, de una manera aprobada para este material.
Consulte a la Entidad Reguladora local en Materia Ambiental para determinar el procedimiento de disposición adecuado.

SECCIÓN XII. INFORMACIÓN SOBRE MANEJO Y ALMACENAMIENTO

El personal no debe ingerir alimentos, beber o fumar durante el manejo de este producto.
El personal no debe emplear lentes de contacto cuando maneja este producto, ya que los lentes blandos pueden absorber y todos los lentes concentran irritantes; las partículas pueden adherirse a los lentes de contacto y causar daño en la córnea.
Para disminuir las fuentes de ignición causantes de explosiones de nubes de polvo de Azufre, las instalaciones deben diseñarse a prueba de explosión, considerando que el NEC clasifica a las instalaciones que manejan esta sustancia como Clase II, Grupo C.
¡CUIDADO! El Azufre fundido reacciona con los hidrocarburos para formar Disulfuro de Carbono y Gas Sulfhídrico.
Almacenar en áreas frías, secas, aisladas, bien ventiladas y alejadas del calor, fuentes de ignición y productos incompatibles.
Los equipos empleados para el manejo de esta sustancia, deben estar debidamente aterrizados.

1. A.P. Thompson. (1933). Method of Removing Hydrogen Sulphide from Natural Gas. United States Patent Office, No. 1922872. E.U.A. New York.
2. B.W. Gamson. (1952). Sulfur Recovery. United States Patent Office, No.2594149. E.U.A. New York.
3. Beal Meyer. (1975). Elemental sulfur. University of California Berkeley. California E.U.A.
4. Comisión Ambiental Metropolitana. (2011). Programa para mejorar la calidad del aire de la zona Metropolitana del Valle de México 2011-2020. Gobierno del Estado de México, Gobierno del Distrito Federal, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Secretaría de Salud. México, D.F.
5. Congreso de los Estados Unidos Mexicanos. (2012). Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección Ambiental. Dirección General de Servicios de Documentación, Información y análisis, Secretaria de Servicio Parlamentarios, Secretaría General, Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión. México, D.F.
6. Contaminación atmosférica. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Norma oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Diario Oficial de la Federación. 30 de enero de 2006.
7. Contaminación atmosférica. Niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición. Norma Oficial Mexicana NOM-085-SEMARNAT-2011. Diario Oficial de la federación. 02 de febrero de 2012.
8. Contaminación atmosférica. Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación de petróleo. Norma Oficial Mexicana NOM-148-SEMARNAT-2006. Diario Oficial de la Federación. 28 de noviembre de 2007.
9. Dirección General de Estadística e Información Ambiental. (sin fecha). Atmósfera, Calidad del Aire. 01/04/2014. http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_04/06_atmosfera/cap6_1.html#inicio
10. Dr. Francisco C. (). Simuladores de Procesos. Departamento de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile. Chile.
11. Dr. Ing. L. Borzacconi, Mag.Ing.I. López. (2003). Cinética e Ingeniería de Reacciones. Facultad de Ingeniería.

- 12.El consorcio de SKEC, Siemens y Tribasa. (1999). Libros de Proyecto Cadereyta, Manual de operación de planta recuperadora de azufre, Doc. No. 050996-19-41-0001. México.
- 13.El consorcio de SKEC, Siemens y Tribasa. (1999). Libros de Proyecto Cadereyta, Manual de operación de planta recuperadora de azufre número 4, Doc. No. 050996-05-14-0001. México.
- 14.El consorcio de SKEC, Siemens y Tribasa. (1999). Libros de Proyecto Cadereyta, Manual de operación de la unidad de tratamiento de gas de cola, Doc. No. 050996-19-14-0002. México.
- 15.El Mundo. (2011). EL Mapa de la Contaminación. 01/04/2014. http://www.elmundo.es/elmundosalud/documentos/2011/09/mapa_contaminacion.html
- 16.Fco. Javier Ceballos S. (1997). Visual Basic Versión 5., curso de programación. Universidad de Alcalá. España, Madrid.
- 17.Fco. Javier Ceballos S. (2012). Microsoft, Visual C#, Interfaces gráficas y aplicaciones para Internet con WPF, WCF y Silverlight. Escuela Politécnica Superior, Universidad de Alcalá. España, Madrid.
- 18.Fernando C.M. (2010). Diagnóstico del estado de operación y propuesta de mejora para la planta recuperadora de azufre No. 2 de la refinería “Ing. Antonio Dovalí Jaime” Salina Cruz, Oaxaca. Tesis de Maestría en Ingeniería. México, D.F.
19. Francisco Charte. (2000). C# y Microsoft.NET, guía práctica para usuarios. Ediciones Anaya Multimedia. España, Madrid.
- 20.Gamson and R.H. Elkins. (2012). Sulfur from Hydrogen sulfide. Chemical Engineering Progress, 49 (4), 203-215.
- 21.Gerald L. Kaes. (2000). A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes; Refinery Process Modeling. First Edition. The Athens Printing Company. United States of America.
- 22.H. Baehr [et. Al.]. (1937). Production of Sulphur. United States Patent Office, No.2092386. E.U.A. New York.
- 23.H. Baehr [et. Al.]. (1940). Production of Sulphur. United States Patent Office, No. 2200529. E.U.A. New York.
- 24.Hans Barkholt. (1939). Elemental Sulphur from Hydrocarbon gases Containing Hydrogen Sulphide. United States Patent Office, No. 2169379. E.U.A. New York.
- 25.Ing. Gerardo Daniel O., Lic. Anibal Alejandro G. (2009). Procesos Fundamentales Fisicoquímicos y Microbiológicos. Especialización y

- Maestría en Ingeniería Ambiental, Facultad Regional de Bahía Blanca, Universidad Tecnológica Nacional (UTN). Argentina, Buenos Aires.
26. Instituto Nacional de Ecología. (2006). Estudio de Evaluación Socioeconómica del Proyecto Integral de Calidad de Combustibles, Reducción de azufre en gasolinas y diesel. SEMARNAT. México D.F.
 27. J.M. Smith. (1995). Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. McGraw-Hill. E.U.A.
 28. José Manuel D. E., Joaquín L. de los Santos, Amelia T.C., Eduardo R.D., Rafael H.H., Oscar H. B., Alberto V. T. (1996). Procedimiento para la preparación de un catalizador de recuperación de azufre en refinerías, mediante el proceso Claus. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). México, D.F.
 29. Juan Manuel G.G. (2008). La simulación de Procesos en Ingeniería Química. Revista de Investigación científica 4(2),
 30. Karli Watson [et. al.]. (2006). Beginning Visual C# 2005. Wiley Publishing Inc. E.U.A. Indianapolis, Indiana.
 31. Lanny D. Schmidt. (1998). The Engineering of Chemical Reactions. University of Minnesota. E.U.A. New York.
 32. Lic. Claudio Pastorino. (2003). Fases Condensadas de Moléculas Flexibles: El azufre elemental. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Argentina, Buenos Aires.
 33. Lic. Victoria R. V. (2003). Diccionario de Términos de Pemex Refinación. Coordinación de asesores de la Dirección General de Pemex Refinación. México.
 34. Luis Acuña R. (2001). Gráficos de Funciones en Visual Basic. Revista Digital Matemática, Educación e Internet, 1 (2).
 35. Luis Miguel B. (). Programación en Visual Basic. NET. Grupo EIDOS. España, Madrid.
 36. México, Secretaría de Energía, Dirección General de Planeación. (2004). Prospectiva de petrolíferos 2004-2013. México.
 37. Mohamed Sassi and Ashwani K. Gupta. Sulfur recovery from acid gas using the Claus process and high temperature air combustion (HiTAC) Technology. American Journal of Environmental Sciences, 4(5), 502-511.
 38. Octave Levenspiel. (1987). Ingeniería de las Reacciones Químicas. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del Estado de Oregón. E.U.A. Oregón.

39. Rafael L.M., (1998). Unidades Claus, la pumita como catalizador de la reacción de Claus. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica, Universidad de laguna; España.
40. Raymond C. Benner. (1927). Method of Recovering Sulphur from Carbonyl Sulphide. United States Patent Office, No. 1710141. E.U.A. New York.
41. School of Chemical and Minerals Engineering. (2013). Update temperature control for a Claus unit with neural networks. Potchfsfrom, South Africa.
42. Steven C. Chapra. (2006). Métodos Numéricos para Ingenieros. McGraw-Hill. México D.F.