

*Facultad de Química y Farmacia
Departamento de Ingeniería Química*

Trabajo de Diploma



Título: Análisis de alternativas tecnológicas para la eliminación del H_2S de la corriente de gas combustible.

Autor: Yasmany Díaz Pérez.

Tutores: Dr. Luis M. Peralta Suárez.

Dra. María E. O'Farrill Pie.

SANTA CLARA

2009-2010

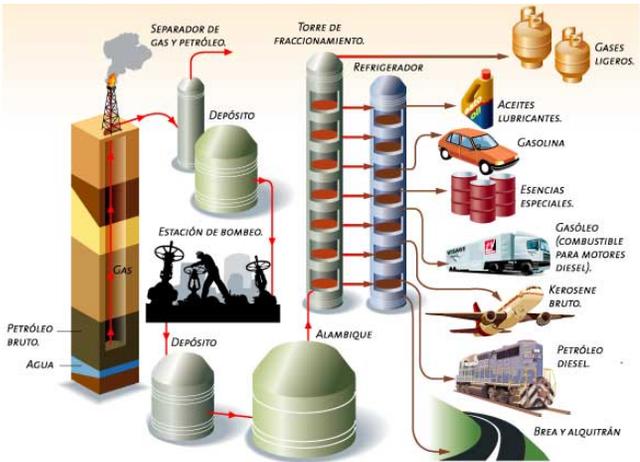
"Año 52 de la Revolución"

Trabajo de Diploma

Análisis de alternativas tecnológicas para la eliminación del H_2S de la corriente de gas combustible.

Yasmany Díaz Pérez.



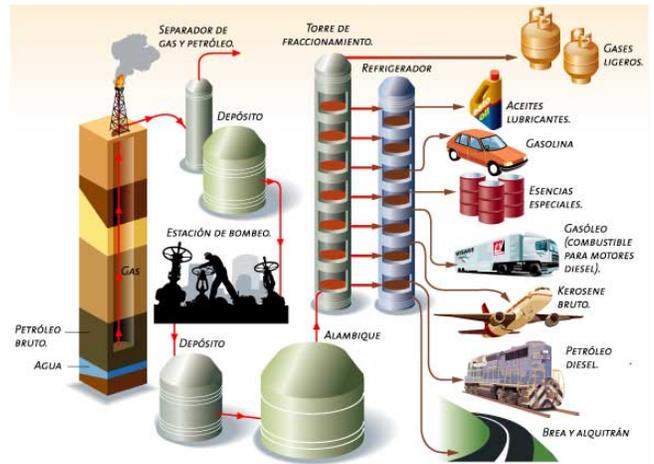


Pensamiento

Pensamiento

*...La ciencia no es, ni misterio de iniciados,
ni privilegio de los aristócratas de la mente, sino
el medio único que tiene el hombre para explicarse
las leyes de la vida...*

José Martí



Dedicatoria

Dedicatoria

A mis padres por toda esa ayuda que me han brindado,

A mi abuela que la considero como otra madre,

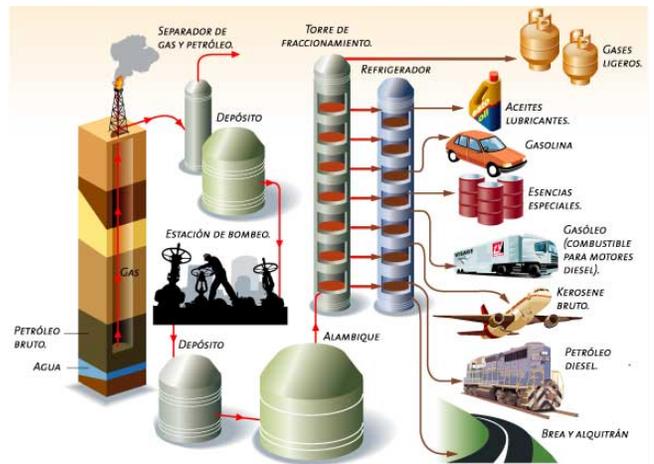
A mi novia y a mis suegros por darme el apoyo necesario,

A mis profesores Eumelia y Curbelo por estar siempre

conmigo apoyándome.

Pero en especial

Al profesor Rafael Pastrana Mirete, que fue quien me impulsó a llegar donde estoy.



Agradecimientos

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a mis padres por impulsarme a tener una buena educación profesional y buenos valores, los cuáles siempre los tendré presentes en mi mente y corazón para que puedan sentirse orgulloso del hijo que dios le trajo al mundo.

A mi novia, por acompañarme en este sueño y apoyarme en cada momento.

A mis amigos, en especial (Alba, Juan, Keo, Yoandy, Chino, Leonardo y el Bladi), por regalarme un poco de ustedes y permitirme compartir tantas cosas juntos. Me llevo conmigo felices recuerdos.

A todas esas personas que de alguna u otra forma me brindaron su amistad y sobretodo su confianza para que yo diera el gran salto al campo laboral.

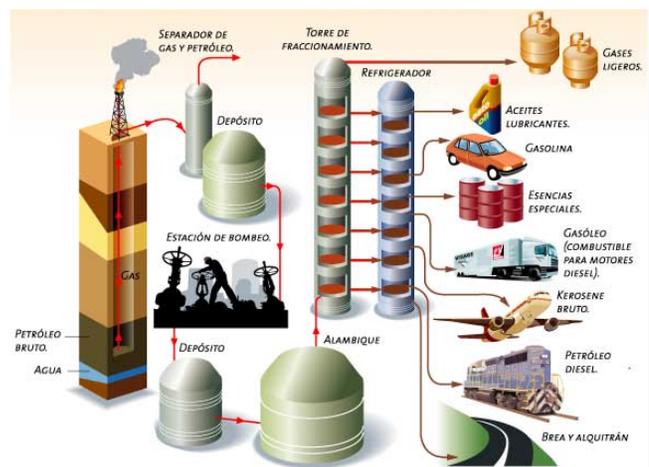
Mis más francos agradecimientos a todas esas personas que hicieron posible la realización de este trabajo, especialmente:

Al Dr. Luis Manuel Peralta Suárez y Dr. María Eugenia Ofarril Pie por su gran apoyo, paciencia, interés y sobretodo por haberme alentado a realizar esta investigación.

Al Dr. Alfredo Curbelo Sánchez, por su apoyo, recomendaciones e interés desde el inicio del trabajo.

Al Dr. Luis Ernesto Arteaga por su apoyo y recomendaciones en la realización de esta tesis.

Muchas Gracias.

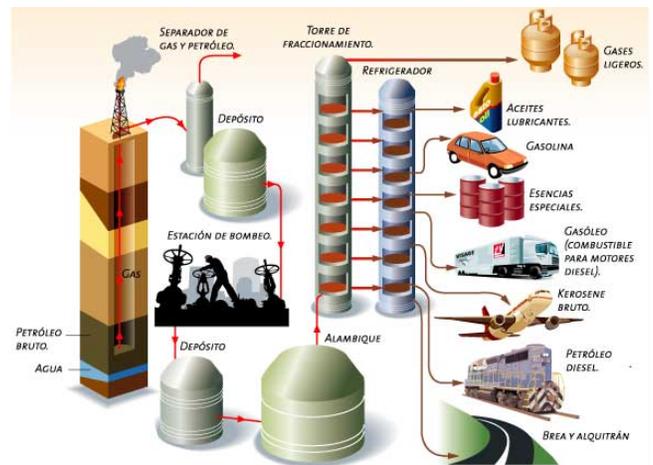


Resumen



Resumen

En el siguiente trabajo se lleva a cabo una selección de alternativas en cuanto a la obtención de azufre sólido a partir de sulfuro de hidrógeno proveniente de la absorción con alcanolaminas de los gases ácidos proveniente de la hidrofinación de diesel. Se compararon las diferentes tecnologías existentes en el mundo para la recuperación de azufre, teniendo en cuenta sus ventajas y desventajas. La alternativa seleccionada es el proceso de Claus, por su alta eficiencia en la recuperación de azufre. Se realizó una evaluación técnico-económica de la instalación donde se diseñó el equipamiento principal de la planta. Se realizó una simulación modular secuencial utilizando el Software Profesional Hysys 3.2 y el PSI v.1993 donde se obtuvo un rendimiento del azufre por encima del 95 %. Se realizaron casos de estudio con el objetivo de observar el comportamiento del sistema ante cambios de diversas variables operacionales como: el perfil de temperatura en el reactor, el flujo de aire de alimentación, el flujo de gas ácido y la conversión en el reactor. Tras la evaluación económica del proyecto de inversión se encontró un valor actual neto (VAN) ascendente a 24,8 MM\$/a, una tasa interna de retorno (TIR) de 80 % y un periodo de recuperación de la inversión (PRD) de 1.6 años, lo que demuestra que el mismo es factible.

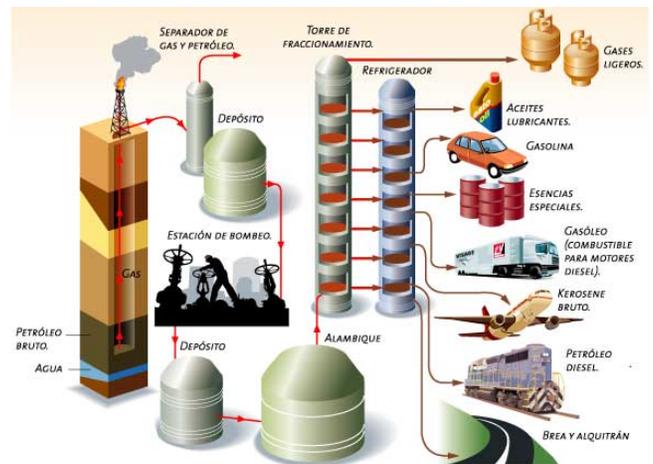


Abstract



Abstract

In the following work it is carried out a selection of alternative as for the obtaining of sulfur solid starting from hydrogen sulfide coming from the absorption with alkanamines of the sour gases coming from the hidrofining of diesel. The different existent technologies were compared in the world for the recovery of sulfur, keeping in mind their advantages and disadvantages. The selected alternative is the process of Claus, for its high efficiency in the recovery of sulfur. Was carried out a technician-economic evaluation of the installation where the main equipment of the plant was designed. Was carried out a simulation to modulate sequential using the Professional Software Hysys 3.2 and the PSI v.1993 where a yield of the sulfur was obtained above 95%. They were carried out cases of study with the objective of observing the behavior of the system in the face of changes of diverse operational variables as: the profile of temperature in the reactor, the flow of feeding air, the flow of sour gas and the conversion in the reactor. After the economic evaluation of the investment project he/she was a net current value (VAN) up to 24,8 MM\$/a, an internal rate of return (TIR) of 80% and a period of recovery of the investment (PRD) of 1.6 years, what demonstrates that the same one is feasible.



Índice



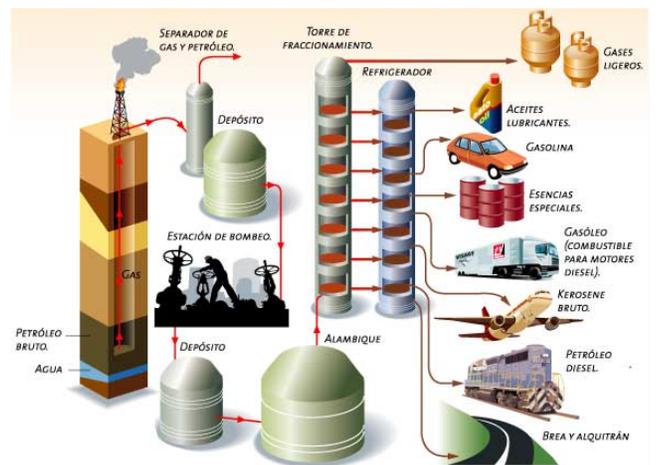
<u>Introducción</u>	1
<u>Capítulo I: Generalidad del proceso de obtención del petróleo.</u>	
1.1. Proceso de refinación de petróleo.	3
1.1.1. Destilación atmosférica y al vacío.	4
1.1.2. Productos derivados de la destilación del petróleo.	5
1.2. Hidrotratamiento.	7
1.3. Aspectos esenciales del sulfuro de hidrógeno.	8
1.3.1. Propiedades.	8
1.3.2. Características.	9
1.3.3. Fuentes.	9
1.3.4. Utilización del sulfuro de hidrógeno.	10
1.3.5. Efecto sobre la salud.	11
1.3.5.1. Inhalación.	11
1.3.5.2. Contacto con los ojos.	11
1.3.5.3. Efectos crónicos.	11
1.3.5.4. Carcinogenicidad.	11
1.3.6. Riesgo general.	12
1.3.7. Medios de extinción.	12
1.4. Tecnologías para el tratamiento de gases.	12
1.4.1. Tecnologías físico-químicas.	13
1.4.1.1. Incineración.	13
1.4.1.2. Adsorción.	14
1.4.1.3. Absorción.	14
1.4.1.4. Condensación	15
1.4.1.5. Procesos con membrana.	15
1.5. Eliminación de sulfuro de hidrógeno mediante procesos físico-químicos.	16
1.5.1. Proceso de eliminación no húmedo.	16
1.5.1.1. Proceso de Claus. (Oxidación directa).	16
1.5.1.1.1 Variante de Claus (1).	16
1.5.1.1.2 Variante de Claus (2).	18



1.5.1.2	Procesos de óxido de hierro y cinc.	19
1.5.2.	Procesos de eliminación húmedos.	20
1.5.2.1	Proceso de oxidación en fase líquida.	20
1.5.2.2.	Proceso de lavadores con óxidos de hierro y cinc.	20
1.5.2.3	Proceso de conversión directa (Proceso Strefford).	21
1.5.2.4.	Proceso con soluciones de hierro con un agente quelante	21
1.5.3.	Proceso de Crytasulf.	21
1.5.4.	Depuración de sulfuro de hidrógeno a biogás y otras corrientes mediante absorción con hidróxido de sodio.	22
1.6.	Tecnologías para la eliminación de sulfuro de hidrógeno en Cuba.	23
<u>Capítulo II: Selección de alternativas tecnológicas para la recuperación de azufre.</u>		
2 .1.	Análisis de las alternativas tecnológicas para la recuperación de azufre en la industria petroquímica.	26
2.1.1.	Proceso de eliminación no húmedos. Proceso de Claus (oxidación directa)	26
2.1.2.	Proceso de eliminación no húmedos. Proceso de conversión directa.	28
2.1.3.	CrystaSulf.	29
<u>Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación de azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.</u>		
3.1.	Esquema tecnológico de la etapa de recuperación de azufre en la Refinería” Camilo Cienfuegos “.	32
3.1.1.	Descripción del proceso. El proceso de Claus de recuperación de azufre.	32
3.1.2.	Determinación de parámetros tecnológicos de la etapa de recuperación de azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.	33
3.1.3.	Análisis económico.	35
3.1.3.1.	Ecuaciones utilizadas para el análisis técnico- económico.	36
3.2.	Simulación computacional de la etapa de recuperación de azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.	39
3.2.1.	Diseño de equipos.	39
3.2.1.1.	Horno.	39
3.2.1.1.1.	Reacciones principales.	40
3.2.1.1.2.	Horno (% de conversión alcanzado por cada reacción).	40
3.2.1.2.	Intercambiador de calor E-101.	41
3.2.1.3.	Intercambiador de calor E-103.	42



3.2.1.4. Reactor catalítico: R-101, R-102, R103.	43
3.2.1.4.1. Reacción principal.	43
3.2.1.4.2. Reactor catalítico (% de conversión de sulfuro de hidrógeno alcanzado).	43
3.2.2. Casos de estudio de la simulación.	43
3.2.3. Aproximaciones de los modelos.	45
3.2.3.1. Resultados de la simulación del horno de combustión con ayuda del software profesional PSI.	46
Conclusiones.	49
Recomendaciones.	51
Bibliografía.	53
Anexos.	60



Introducción



Introducción

En los últimos años el cuidado del medio ambiente está siendo un indicador importante para las economías de gran parte de los países. Las destrucciones del hábitat de las diferentes especies seguido por los impactos adversos al ambiente en general están provocando severos daños que ya de hecho son irreparables. El aumento de la conciencia de las personas desde el punto de vista ingenieril está siendo un importante paso de avance en lo que respecta a la conservación de la calidad de vida de los seres vivos.

La industria del petróleo, o sea la petroquímica en general, es una de las más contaminantes cuando se habla de residuales peligrosos por lo que se hace imperioso la necesidad de tener en cuenta la implementación de tecnologías en el diseño de equipamiento para evitar el vertimiento a la atmósfera de sustancias indeseables. Una de las sustancias con mayor impacto medioambiental es el azufre y sus compuestos presentes en grandes cantidades en la mayoría de los tipos de crudos existentes en el planeta.

La mayoría de los aceites crudos contienen cantidades variantes de azufre. Hidrotratando varios destilados de estos crudos se produce una corriente rica en sulfuro de hidrógeno, gas incoloro, inflamable, con olor a huevo podrido, de sabor dulce y perceptible a concentraciones de 0,002 mg/L. Es muy tóxico por lo que una exposición prolongada a este gas puede generar efectos adversos a la salud. También tiene propiedades tóxicas que acarrear la formación de lluvias ácidas el estar en contacto con el medio ambiente por lo que es necesario eliminarlo utilizando una de las tecnologías existentes actualmente en el mundo.

En la actualidad se puede contar con varias tecnologías para la eliminación de H_2S y su posterior conversión a azufre líquido por lo que es necesario realizar un análisis de alternativas con el objetivo de seleccionar la propuesta más adecuada dependiendo de las condiciones existentes.

La tecnología con más aplicación actualmente en el mundo es la de Claus que convierte el H_2S a azufre elemental con una oxidación directa en varios reactores. Este proceso tiene como ventaja fundamental un alto rendimiento por concepto de conversión alrededor del 98 % en dependencia de las etapas catalíticas.

En Cuba no existe actualmente ningún sistema capaz de recuperar azufre instalado en las refinerías por lo que se genera gran cantidad contaminación atmosférica. La refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos” carece de un sistema capaz de recuperar azufre elemental a partir de las



corriente de gas ácido por lo que se hace necesario la implementación de esta para disminuir las emisiones al medio ambiente para el cumplimiento de las normas internacionales vigentes actualmente.

Por lo que se considera como **problema científico** de gran importancia el hecho de que la corriente gaseosa proveniente de la absorción con alcanolaminas con un alto contenido de H_2S para su vertimiento a la atmósfera y no existe un sistema instalado capaz de convertir el gas ácido en azufre elemental.

Planteada la problemática puede establecerse como **hipótesis** de solución de la misma que:

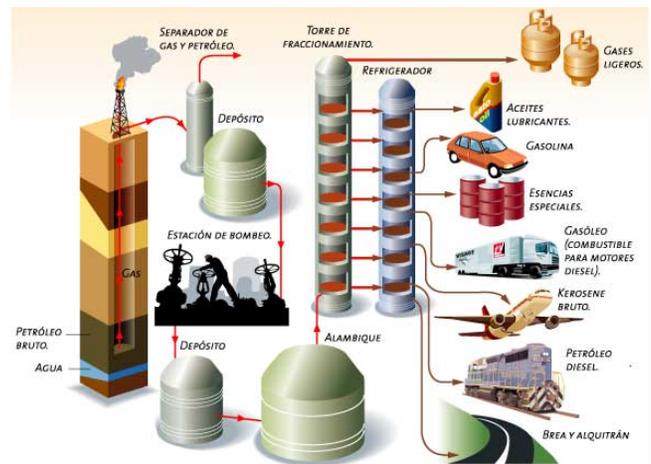
“El uso de un sistema de recuperación de azufre permite eliminar la corriente rica en sulfuro de hidrógeno de la exposición a la atmósfera”

Objetivo general:

Análisis de alternativas tecnológicas que permitan darle utilización a la corriente de H_2S y disminuir la contaminación del medio ambiente.

Objetivos específicos:

1. Determinar desde la bibliografía el estado actual de las tecnologías y el mercado de producción de azufre.
2. Diseñar una alternativa tecnológica para la conversión en azufre elemental del sulfuro de hidrógeno.
3. Modelar y simular el proceso en su conjunto para así estudiar el comportamiento del sistema ante cambios en las variables de procesos.
4. Analizar económicamente la alternativa propuesta.



Capítulo I



Debido al desarrollo que ha alcanzado la humanidad y aparejado a este la demanda energética el petróleo se ha convertido en un recurso estratégico de las diferentes economías. La disposición de crudos de calidad para su posterior tratamiento es de suma importancia para obtener la mayor cantidad de productos con la menor de recursos.

1.1 Proceso de refinación del petróleo.

El petróleo crudo no es directamente utilizable, salvo a veces como combustible. Para obtener sus diversos subproductos es necesario refinarlo, de donde resultan, por centenares, los productos acabados y las materias químicas más diversas. El petróleo crudo es una mezcla de diversas sustancias, las cuales tienen diferentes puntos de ebullición. Su separación se logra mediante el proceso llamado "destilación fraccionada". Esta función está destinada a las "refinerías", factorías de transformación y sector clave por definición de la industria petrolífera, bisagra que articula la actividad primaria y extractiva con la actividad terciaria.

El término de refino, nos fue heredado en el siglo XIX, cuando se contentaban con refinar el petróleo para lámparas, se reviste hoy de tres operaciones:

- La separación de los productos petrolíferos unos de otros, y sobre la destilación del crudo (topping).
- La depuración de los productos petrolíferos unos de otros, sobre todo su desulfuración.
- La síntesis de hidrocarburos nobles mediante combinaciones nuevas de átomos de carbono y de hidrógeno, su deshidrogenación, su isomerización o su ciclado, obtenidos bajo el efecto conjugado de la temperatura, la presión y catalizadores apropiados.

En un inicio, el refino se practicaba directamente en los lugares de producción del petróleo, pero pronto se advirtió que era más económico transportar masivamente el crudo hasta las zonas de gran consumo y construir refinerías en lugares con las características idóneas para realizar esta operación, adaptando su concepción y su programa a las necesidades de cada país.

El petróleo crudo es depositado en los tanques de almacenamiento, en donde permanece por varios días para sedimentar y drenar el agua que normalmente contiene. Posteriormente es mezclado con otros crudos sin agua y es bombeado hacia la planta para su refinación.

Una refinería comprende una central termoeléctrica, un parque de reservas para almacenamiento, bombas para expedición por tubería, un apeadero para vagones-cisterna, una estación para



vehículos de carretera para la carga de camiones cisterna. Es, pues, una fábrica compleja que funciona 24 horas diarias con equipos de técnicos que controlan por turno todos los datos.

Mientras que antes las antiguas refinerías ocupaban a centenares y a veces a millares de obreros en tareas manuales, sucias e insalubres, las más modernas están dotadas en la actualidad de automatismos generalizados para el control y la conducción de los procesos y no exigen más que un efectivo reducido de algunas personas.

En la industria de transformación del petróleo, la destilación es un proceso fundamental, pues permite hacer una separación de los hidrocarburos aprovechando sus diferentes puntos de ebullición, que es la temperatura a la cual hierve una sustancia.

1.1.1 Destilación atmosférica y al vacío.

Este es el primer proceso que aparece en una refinería. El petróleo que se recibe por ductos desde las instalaciones de producción, se almacena en tanques cilíndricos de gran tamaño, de donde se bombea a las instalaciones de este proceso. El petróleo se calienta en equipos especiales y pasa a una columna de destilación que opera a presión atmosférica en la que, aprovechando la diferente volatilidad de los componentes, se logra una separación en diversas fracciones que incluyen gas de refinería, gas licuado de petróleo (LPG), nafta, queroseno (kerosene), gasóleo, y un residuo que corresponde a los compuestos más pesados que no llegaron a evaporarse.

En una segunda columna de destilación que opera a condiciones de vacío, se logra la vaporización adicional de un producto que se denomina gasóleo de vacío, y se utiliza como materia prima en otros procesos que forman parte de las refinerías para lograr la conversión de este producto pesado en otros ligeros de mayor valor. En este proceso, el petróleo se separa en fracciones que después de procesamientos adicionales, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado: el gas licuado del petróleo (comúnmente utilizado en las estufas domésticas), gasolina para los automóviles, turbosina para los aviones jet, diesel para los vehículos pesados y combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales. Pero estos productos tienen que cumplir con una serie de especificaciones que aseguren su comportamiento satisfactorio.

Originalmente, las especificaciones tuvieron un enfoque eminentemente técnico, como el número de octano de la gasolina, o el de cetano del diesel, o el punto de humo del queroseno, o la viscosidad del combustóleo; actualmente, las consideraciones de protección ambiental han incorporado muchos más requerimientos, limitándose, por ejemplo en la gasolina, el contenido del azufre (este compuesto al quemarse, produce dióxido de azufre que al pasar a la atmósfera se



oxida, y con el agua da origen a la lluvia ácida), el benceno (que es un hidrocarburo que tiene carácter cancerígeno), las olefinas y los aromáticos (que son familias de hidrocarburos altamente reactivas en la atmósfera, promotoras de la formación de ozono); la presión de vapor (que debe limitarse para reducir las emisiones evaporativas en los automóviles y gasolineras), e inclusive se requiere la presencia de compuestos oxigenados que no ocurren naturalmente en el petróleo (estos compuestos favorecen la combustión completa en los motores automotrices). (**El petróleo y su proceso de refinación, www.Monografias.com.**)

1.1.2 Productos derivados de la destilación del petróleo.

- **Gasolina ligera:** Destilada a partir del petróleo crudo, debe separarse del butano y del propano, y luego neutralizar los compuestos sulfurados malolientes y corrosivos con ayuda de un catalizador y de un reactivo adecuado.

- **Gasolina pesada:** Debe ser reformada para hacerla apta como combustible en motores de explosión. Esta operación se efectúa en presencia de un catalizador de platino a 500°C y a una presión de 35 Kg/cm². El proceso se llama reformación catalítica y convierte a los alcanos y los cicloalcanos procedentes de la destilación del petróleo en hidrocarburos aromáticos, contribuyendo a proveer materias primas para la síntesis en gran escala de otra amplia gama de compuestos.

Esta reacción va acompañada de otras, principalmente de desulfuración, y da lugar a una gasolina de alto índice de octano, útil como combustible para los motores de alto grado de compresión.

- **Gasolina de aviación:** Se obtiene por síntesis a partir de hidrocarburos gaseosos. Esta operación, conocida con el nombre de alquilación, utiliza el ácido fluorhídrico como catalizador. La calidad final de los carburantes es mejorada mediante la incorporación de plomo tetraetilo, que le confiere el índice de octano deseado y actúa como antidetonante, aunque en la actualidad se sustituye por otros compuestos menos tóxicos y contaminantes.

- **Petróleo lampante o queroseno:** Durante muchos años fue el único producto obtenido por destilación del petróleo. Era utilizado en los quinqués y lámparas de mecha, antes de que fuera reemplazado por el alumbrado eléctrico. Sirve igualmente como combustible para ciertas estufas. Los querosenos no tratados contiene hidrocarburos aromáticos que los hacen fuliginosos y deben ser sometidos a un refinado especial con ácido sulfúrico, anhídrido sulfuroso o cualquier procedimiento de desaromatización. Actualmente, se emplea en la preparación de carburantes para los motores de reacción.

- **Gas-oil o gasóleo:** Es el carburante propio para motores diesel rápidos. Debe ser desulfurado por hidrogenación catalítica. Puede ser sometido a una operación de cracking a 500°C en



presencia de un catalizador de cobalto/molibdeno, proceso del que se obtienen en gasolinas de excelente calidad.

- **Fuel-oil industrial o mazut:** Son los residuos pesados de la destilación. Son utilizados para calefacción doméstica o industrial.
- **Aceites, parafinas y betunes:** Proviene de una destilación al vacío del residuo de la primera destilación y del desasfaltado de este residuo al vacío. Estas materias deben ser tratadas con la ayuda de un disolvente (fenol o furfuro), para extraer de ellas los compuestos inestables y aromáticos, desparafinados luego por filtración a -20°C por arcillas absorbentes. Los betunes, utilizados para el revestimiento de las carreteras o tejados, se obtienen como residuo o subproducto de la destilación al vacío, previa reincorporación de asfalto precipitado mediante propano, que hace de disolvente.
- **Coque del petróleo:** Algunas refinerías amplían incluso la separación de los productos brutos hasta la obtención del llamado coque, empleado en la fabricación de elastómeros, colorantes y electrodos.
- **Combustible para motores:** Tetraetilo de plomo, sustancia que confería a la gasolina condiciones antidetonantes, es decir, retarda la ignición espontánea de la mezcla sometida a presión. Además se debía añadir a su vez bromuro etílico, ya que permitía que el plomo se evaporara tras la combustión y no dañara el motor. El hidrocarburo más antidetonante, es decir, el que mayor resistencia tiene a quemarse bajo presión, es el conocido como isooctano. De esta forma, dependiendo de la capacidad antidetonante de una mezcla concreta se le otorga un número que lo pone en relación con el octano; según esta proporción, una gasolina con número de octano 97 es utilizable en motores cuya compresión es mucho más alta que los que utilizan gasolina del tipo 92 octanos. Lo mismo se puede decir de la gasolina utilizada comúnmente en los aviones propulsados con motores de pistón, que suelen utilizar una gasolina altamente antidetonante con un índice octano de 100.

Además de la destilación atmosférica y al vacío, los procesos de refinación más importantes son los siguientes:

1. Hidrotratamiento.
2. Reformación de Nafta.
3. Isomerización.
4. Desintegración catalítica fluida.



5. Producción de Éteres.

6. Alquilación.

Las corrientes para la producción de estos componentes se extraen por su diferencia de punto de ebullición por los distintos platos de la torre. La fracción 180-350^oC se enviara al posterior procesos de hidrotratamiento en la planta diseñada con ese objetivo. **(JONES.D.S.J.S, 2006)**

1.2 Hidrotratamiento.

En forma generalizada, en los combustibles de hoy día se reducen los compuestos de azufre, para evitar daños ambientales por lluvia ácida. Al proceso que se utiliza para este propósito y al cual se someten las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica y al vacío se le denomina hidrotratamiento o hidrodesulfuración, por estar basado en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial. En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido constituido por γ -alúmina impregnada con molibdeno, níquel y cobalto. **(P.Trambouze., 1999)**

La eliminación del ácido sulfhídrico (H_2S) que acompaña al gas que se separa en la destilación atmosférica, y que está sobre todo presente en el gas resultante de los procesos de hidrotratamiento, es indispensable para evitar emisiones de azufre durante el quemado de dicho producto como combustible de la propia refinería y para aumentar la economía del proceso.

La separación del H_2S de los gases se realiza en un proceso que se denomina de endulzamiento de los gases ácidos, basado en la absorción en soluciones acuosas de alcanolaminas, separándose el hidrógeno que está mezclado en esta corriente; la solución rica en sulfhídrico se regenera por agotamiento con vapor en una columna de destilación para recircularse a la absorción, y el H_2S separado se envía a posteriores tratamientos para su procesamiento. **(Frazier and Kohl, 1960)**



1.3. Aspectos esenciales del sulfuro de hidrógeno.

1.3.1. Propiedades.

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas incoloro y muy tóxico con olor característico a huevo podrido. Se le conoce, entre otros nombres, como: ácido hidrosulfúrico, gas de alcantarilla y ácido sulfhídrico.

En el siguiente listado se detallan algunas de las propiedades físico-químicas más importantes:

Nº CAS: 7783-06-04

- Fórmula: H_2S
- Peso molecular: 34,08
- Punto de ebullición: $-60,7^{\circ}C$
- Punto de fusión: $-85^{\circ}C$
- Presión de vapor a $20^{\circ}C$: 18,8 bar
- Coeficiente de Henry a $25^{\circ}C$ ($mol \cdot m^3$ aire/ $mol \cdot m^3$ agua): 0,41
- Solubilidad en agua (g/100ml): 437 ml ($0^{\circ}C$), 186 ml ($40^{\circ}C$)
- Densidad relativa de vapor (aire=1): 1,19
- Punto de inflamación: gas inflamable
- Temperatura de autoignición: $260^{\circ}C$
- Límites de explosividad (% en volumen en el aire): 4,3 – 45,5
- Constantes de disociación: $pK_{a1}=7,02$ (genera anión hidrosulfito HS); $pK_{a2}=11,96$

(Genera el anión disulfuro S)

Factor de conversión: 1 ppmv=1,39 mg m^3 ($25^{\circ}C$)

El umbral de detección varía según los autores, entre 0,0085 y 1 ppmv **(De Zwart.JMM and Kuenen.JG., 1992);(Lomans.BP and A., 2002.)**, entre 0,0005 y 0,01 ppmv **(Ruth.JH., 1986)** o entre 0,01 y 0,3 ppmv **(Guidotti.TL., 1994)**. Como se puede comprobar el límite de detección es excesivamente bajo y varía, dado que la sensibilidad a la hora de detectar un olor depende de muchos factores, tanto del individuo (sensibilidad, subjetividad, costumbre, etc.) como ambiental (humedad, temperatura, etc.) **(Wark.K et al., 2004)**. Según la Nota Técnica de Prevención 320 del INSHT el umbral olfativo del H_2S es 0,0081 ppmv, siendo irritante a partir de 10,04 ppmv y dejándose de oler a partir de 100-150 ppmv.

Los valores límites de exposición ambiental, según la ACGIH, para el H_2S son de 10 ppmv (13,9 mg m^3) para el TLV-TWA y de 15 ppmv (20,85 mg m^3) para el TLV-STEL (ICSC 2003a). En España es el INSHT el encargado de publicar los valores de referencia para los agentes químicos que



carezcan de valores límites reglamentarios según el RD 374/2001, de 6 de abril sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo, siendo para el caso del H₂S el valor del VLA-ED de 10 ppmv (14 mg m³) y el VLA-EC de 15 ppmv (21 mg m³)¹.

1.3.2 Características.

El H₂S se conoce como gas ácido, porque en presencia de agua forman ácidos, y un gas natural que posea este contaminante se conoce como gas agrio.

Entre los problemas que se pueden tener por la presencia de H₂S en un gas se pueden mencionar:

- Toxicidad del H₂S.
- Corrosión por presencia de H₂S.
- En la combustión se puede formar SO₂ que es también altamente tóxico y corrosivo.
- Disminución del poder calorífico del gas.
- Promoción de la formación de hidratos.
- Los compuestos sulfurados (mercaptanos (RSR), sulfuros de carbonilo (SCO) y disulfuro de carbono (CS₂) tienen olores bastante desagradables y tienden a concentrarse en los líquidos que se obtienen en las plantas de gas; estos compuestos se deben eliminar antes de que los compuestos se puedan usar.

1.3.3 Fuentes.

El ácido sulfhídrico se encuentra de forma natural en los gases de los volcanes, manantiales de azufre, emanaciones de grietas submarinas, pantanos, petróleo crudo, gas natural y como producto de la degradación biológica de la materia orgánica. **(Smet.E and Langenhove.H., 1998);(Syed.M et al., 2006)**.

Con el objetivo de eliminar el H₂S de los efluentes residuales se han desarrollado una serie de tecnologías. Entre ellas se encuentran los biolavadores químicos, procesos de adsorción con carbón activo y la introducción de los gases en tanques de aireación de la propia planta. **(Van Groenestijn.JW and Kraakman.NJR., 2005)**. Estas investigaciones han provocado un gran impacto medioambiental.

En cuanto a los procesos químicos es la industria de la celulosa una de las principales industrias generadoras de H₂S, siendo rechazado por asociaciones ecologistas por ser altos contaminadores. **(Schieder D et al., 2003);(Karnofski.MA, 1975)**, siendo el H₂S uno de los agentes más nocivos.



La industria química más importante que genera H_2S es la industria de refinación del petróleo. El H_2S se encuentra naturalmente en la mayoría de los crudos y se forma también durante el procesado, debido a la descomposición de compuestos de azufre inestables. Los principales focos de emisión son: la destilación atmosférica, el craqueo (térmico o catalítico) y el hidrotratamiento.

El azufre ha sido considerado de importancia durante los últimos años en la química atmosférica debido a la influencia que ejercen algunas de sus especies químicas en fenómenos como la acidificación de las lluvias, efectos adversos asociados a la salud, los suelos, cuerpos de agua, modificación del clima y reducción de la visibilidad **(Sze.D.N and Ko.M.K.W, 1980)**. Las transformaciones químicas del azufre en la atmósfera consisten fundamentalmente de la oxidación de especies de menor estado de oxidación a uno mayor, con una conversión física simultánea de gas a partícula (líquida o sólida) **(Nriagu.J.O., 1978)**. En el ciclo atmosférico natural, en la mayoría de los casos ocurre una inyección de especies volátiles de azufre a la atmósfera con un estado de oxidación de -2, las cuales son oxidadas en ésta a +4 y luego a +6 para ser removidas finalmente por deposición. El tiempo que toman estos procesos es de aproximadamente una semana.

De los compuestos volátiles de azufre emitidos a la atmósfera en forma natural, el H_2S es la especie que se emite mayoritariamente en las áreas continentales. Las emisiones de H_2S de origen antrópico ocurren principalmente en los procesos de refinación de petróleo y hornos de coque, producción de papel "kraft", manufactura de seda artificial (rayón), fibra textil y gomas, desechos industriales estancados y plantas de tratamiento de aguas servidas en mal estado, siendo los dos primeros las fuentes más abundantes **(Ryabosshapko.A.G, 1983); (Möller.D., 1984)**.

Los procesos a alta temperatura, tales como las plantas de tratamiento de grasas animales, también son un importante foco de emisión. Mediante estas plantas se obtienen productos como colas, alimentos para peces y sebo. Los principales compuestos que se emiten son H_2S , MeSH, etanotiol y NH_3 **(Lecomte.I et al., 1995)**. Otros procesos que emiten H_2S a alta temperatura son las plantas de incineración de lodos **(Smet.E et al., 1998)**.

1.3.4 Utilización del sulfuro de hidrógeno.

El H_2S se utiliza industrialmente en la manufactura de azufre elemental, agua pesada, industria metalúrgica, como reactivo analítico para separar cobre y níquel y en agricultura como desinfectante. El sulfuro de hidrógeno es usado comercialmente para la purificación del ácido clorhídrico y sulfúrico. Se usa en la fabricación de otros productos químicos como sulfuros



inorgánicos (sulfuro y bisulfuro de sodio principalmente), utilizados en la industria de colorantes, hules, pesticidas, aditivos para plásticos, peletería y fármacos. También en síntesis orgánica tiene aplicación, pues se utiliza en la obtención de mercaptanos(**Svendensen.K., 2001**).

1.3.5 Efectos sobre la salud

Existen tres rutas de asimilación del H₂S por el cuerpo humano: oxidación, metilación y reacciones con metaloproteínas. El principal camino de asimilación es el de oxidación, ya que al pH fisiológico (7,4) aproximadamente el 69% del H₂S se encuentra ionizado (HS⁻). Como producto principal del metabolismo se obtiene el sulfato, aunque también se ha aislado tiosulfato de tejidos expuestos al H₂S (**EPA., 2003**). La principal ruta de eliminación del cuerpo es mediante la orina; trabajadores voluntarios expuestos a concentraciones de 8, 18 y 30 ppmv durante 30-45 minutos dieron positivo en tiosulfato al analizar muestras de orina. (**Kangas.J and Savolainen.H., 1987**).

1.3.5.1 Inhalación: Los primeros síntomas de intoxicación, de manera general, son: náusea, vómito, diarrea, irritación de la piel, lagrimeo, falta de olfato, fotofobia y visión nublada. Los síntomas de una intoxicación aguda son: taquicardia (aumento de la velocidad cardiaca) o bradicardia (disminución de la velocidad cardiaca), hipotensión (presión sanguínea baja), cianosis, palpitaciones, arritmia cardiaca. Además, puede presentarse respiración corta y rápida, edema bronquial o pulmonar, depresión pulmonar y parálisis respiratoria. Los efectos neurológicos en estos casos son irritabilidad, vértigo, cansancio, confusión, delirio, amnesia, dolor de cabeza y sudoración. Se presentan también calambres musculares, temblores, salivación excesiva, tos, convulsiones y coma.

1.3.5.2. Contacto con los ojos.

Se produce irritación de la conjuntiva, provocando fotofobia, querconjuntivitis y vesiculación del epitelio de la córnea, aún a concentraciones de 20 ppm o más bajas, por algunas horas. Si la exposición es repetida, se presentan además de los síntomas mencionados, lagrimeo, dolor y visión nublada. Un envenenamiento crónico provoca hinchazón de la conjuntiva y los párpados. La recuperación de estos problemas generalmente es completa, siempre que no se presenten otras infecciones secundarias.

1.3.5.3. Efectos crónicos.

Las exposiciones severas que no resultan en muerte pueden causar síntomas a largo plazo tales como pérdida de la memoria, parálisis de músculos faciales, o daño del tejido fino del nervio. La sobre-exposición crónica puede causar daño de ojo permanente.

1.3.5.4. Carcinogenicidad.

El sulfuro de hidrógeno está listado por la NTP, OSHA, o IARC.



1.3.6. Riesgo general.

Gas inflamable. Puede formar mezclas explosivas con el aire. Cuando los cilindros se exponen a intenso calor o llamas, se pueden romper violentamente. Este compuesto es más pesado que el aire, puede viajar distancias considerables hasta una fuente de ignición y regresar en llamas.

Arde en el aire con una llama azul pálida.

1.3.7. Medios de extinción.

Rocío de agua, polvo químico seco y dióxido de carbono. **(Hoja de seguridad del material (MSDS), elaborada de acuerdo a los requerimientos establecidos por la NTC 4435 del Instituto Colombiano de Normas Técnicas. Sulfuro de hidrógeno.) (www.aga.com.co)**

En la Tabla 1 se exponen los efectos que provocan las exposiciones de H₂S en el ser humano **(Krüger.HC., 2001).**

Tabla1.1 Efectos sobre la salud: Exposiciones al ácido sulfhídrico.

[H ₂ S] ppmv	Posibles efectos sobre la salud
< 1	Olor detectable
10	Posible irritación en los ojos y garganta, pérdida del sueño después de exposiciones prolongadas. Efectos reversibles
20-200	Irritación de ojos y tracto respiratorio, pérdida del olfato, dolor de cabeza y náuseas.
100	Inmediatamente peligroso para la vida y salud. Efectos irreversibles
200	La exposición continuada puede causar edema pulmonar así como inflamación de ojos y párpados (Queratoconjuntivitis)
500-700	Afecta al sistema nervioso central, exposiciones durante pocos minutos causan pérdida del conocimiento, equilibrio y cese de la respiración.
700-1000	Pérdida inmediata de la consciencia, daños permanentes en el cerebro y muerte si no se retira a la persona inmediatamente.

1.4. Tecnologías para el tratamiento de gases.

Las distintas tecnologías usadas para el tratamiento de emisiones gaseosas se pueden clasificar en físico-químicas y biológicas. Cada actividad industrial tiene una problemática distinta que hace que el sistema de desodorización aplicable sea distinto. Para la elección de éste, hay que tener en cuenta una serie de consideraciones: cuál es el problema del olor, su naturaleza, volumen a tratar, características del aire contaminado y características y gestión de los subproductos generados. Un análisis detallado de estos factores determinará en cada caso el grado de eficacia que se requiere y el sistema de tratamiento más adecuado.



En la Figura 1.1 se muestran los rangos de concentración y de flujo de aire en los cuales se aplican las distintas tecnologías existentes (Delhomenie.MC and Heitz.M., 2005);(Kosteltz.AM et al., 1996.)

Así, se puede observar que los métodos biológicos son eficientes para grandes volúmenes de aire con bajas concentraciones de contaminante.

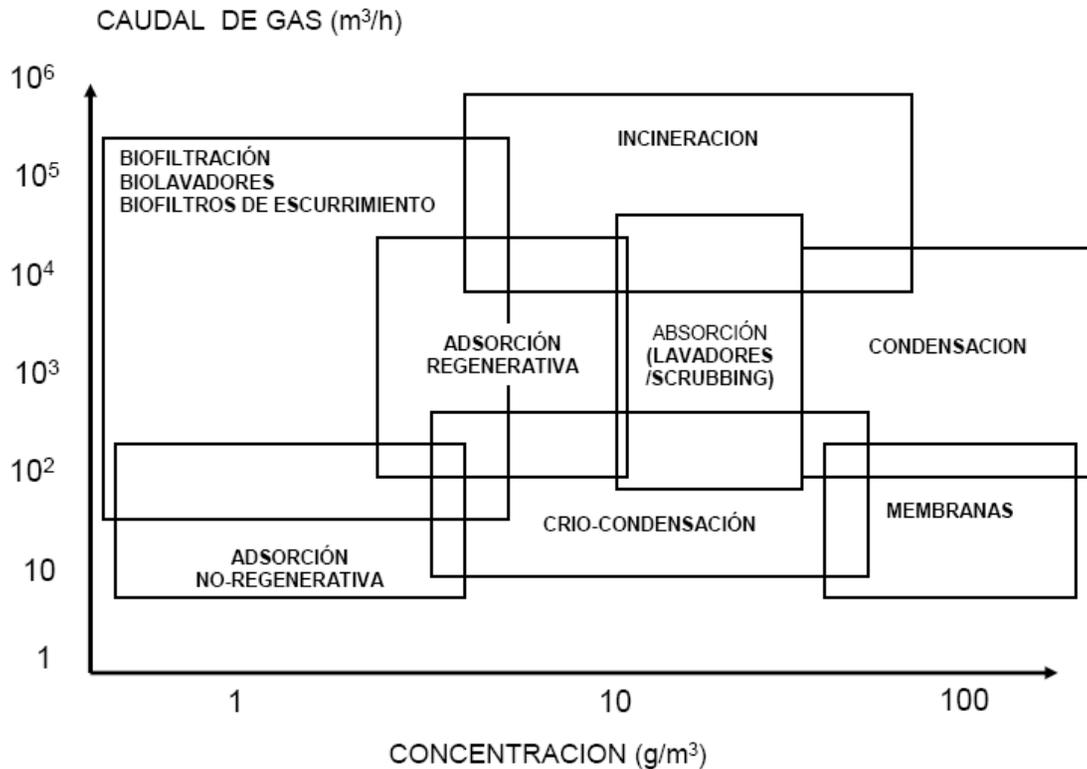


Figura 1.1 Rango de aplicación de tecnologías para el tratamiento de emisiones gaseosas. (Martín.Ramírez.Muñoz., 2007)

1.4.1. Tecnologías Físico-químicas.

Tradicionalmente, se han utilizado las tecnologías de base físico-químicas, destacando entre ellas: la incineración, la absorción, la adsorción, la condensación y los procesos con membranas. A continuación se va describir cada una de las tecnologías físico-químicas.

1.4.1.1. Incineración.

Se trata de un proceso en el cual el contaminante es capturado por un sistema de extracción, precalentado, mezclado y oxidado a altas temperaturas dando como resultado otros compuestos, fundamentalmente dióxido de carbono y agua en el caso de hidrocarburos, aunque se puede formar ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico o dióxido de azufre por la presencia de cloro, flúor o



azufre respectivamente. La formación de óxidos de nitrógeno es también posible durante la incineración. Las eficiencias de la oxidación son mayores del 99% (**Kohl.AL and Nielsen.R., 1997**). Existen principalmente dos tipos de oxidación: oxidación térmica y oxidación catalítica.

La combustión catalítica es una alternativa a la incineración térmica que permite bajar la temperatura al emplear catalizadores, aunque igualmente se emplea para tratar efluentes altamente concentrados. Las principales desventajas son el complicado diseño del reactor y los costos del catalizador (metales nobles y corta vida útil). De hecho, la combustión catalítica sufre de inhibición del catalizador cuando el gas contiene compuestos de azufre (**Busca.G and Pistarino.C., 2003**).

1.4.1.2. Adsorción.

La adsorción es la transferencia selectiva de uno o más solutos de una fase fluida a partículas sólidas. Los compuestos son eliminados de la corriente gaseosa al transferirse a la superficie sólida del adsorbente; estos sólidos presentan una alta relación superficie volumen (**Regina.N., 2006**). Existen dos tipos de procesos de adsorción: adsorción química y adsorción física. En la adsorción física el compuesto es retenido en la superficie del contaminante por fuerzas electrostáticas débiles, de manera que el material puede ser regenerado de forma fácil, cosa que no ocurre en la adsorción química donde los enlaces son de tipo fuerte, es por tanto que industrialmente el empleo de la absorción física es mayoritario. La principal desventaja de esta técnica es la saturación del adsorbente después de un tiempo de operación determinado, siendo necesaria su regeneración o deposición final. (**Deviny.JS et al., 1999**). Los adsorbentes más utilizados son el carbón activo, sílica gel, zeolita, resinas sintéticas, etc. El carbón activo es el más utilizado para la eliminación de H₂S y VOCs por adsorción física; se trata de un adsorbente no polar, por lo que los hidrocarburos son preferentemente adsorbidos antes que los compuestos polares como el H₂S. Para la regeneración del carbón activo se suele emplear una corriente de vapor, que provoca el desplazamiento de los compuestos adsorbidos del soporte. Esta corriente es condensada a la salida para su posterior tratamiento, pero cuando se tratan compuestos de alto peso molecular se hace difícil la desadsorción debiéndose reemplazar el soporte.

1.4.1.3 Absorción.

La absorción es un proceso físico, que consiste en la transferencia de masa impulsada por un gradiente de concentración de un componente soluble de una mezcla en fase gaseosa a un absorbente líquido, cuya volatilidad es baja en las condiciones de proceso (**Perry.RH et al., 2001**). La solución absorbente que se usa con mayor frecuencia es el agua, aunque también se utilizan soluciones alcalinas o ácidas, incluso aminas y algunos hidrocarburos dependiendo del



compuesto a eliminar (**Kohl.AL and Nielsen.R., 1997**). Los agentes oxidantes más comúnmente empleados son el hipoclorito de sodio (NaClO) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (**Regina.N., 2006**)

La capacidad de eliminación del absorbedor dependerá de las concentraciones en equilibrio entre la fase gaseosa y la líquida. Para concentraciones diluidas de muchos gases y en un buen intervalo de concentraciones, la relación de equilibrio está dada por la ley de Henry, que relaciona la presión parcial desarrollada por un soluto disuelto A en un disolvente líquido B. La transferencia de masa dependerá por tanto del coeficiente de partición (coeficiente de la ley de Henry), así como de la temperatura y el pH (**Smet.E and Langenhove.H., 1998**).

La configuración más común consiste en las torres empacadas, donde la fase líquida entra en forma de lluvia dispersa por cabeza de columna y la gaseosa en contracorriente (**Manero, 1997**); aunque son muchos los tipos de equipos empleados como columnas empacadas, torres de plato, aspersión etc. (**Regina.N., 2006**).

1.4.1.4 Condensación.

La condensación se define como el proceso por el cual un vapor se transforma en un líquido (**Perry.RH et al., 2001**). Esto ocurre cuando el vapor es enfriado por debajo de su temperatura de saturación produciéndose la nucleación de gotas de líquido. Tal nucleación puede ocurrir homogéneamente dentro del vapor (formación de niebla) o heterogéneamente sobre las paredes del equipo. (**Buonicore., 2000**), siendo posible ser convertido cualquier gas en un líquido si se disminuye lo suficiente la temperatura y/o incrementa la presión.

Hay 3 tipos de condensadores en función de la temperatura de operación (**Regina.N., 2006**) convencionales (-18°C hasta 4°C), refrigerados (-100°C) y criogénicos ($-195,5^\circ\text{C}$).

Esta técnica se emplea cuando la concentración del contaminante es muy alta y la sustancia posee un punto de ebullición bajo, siendo por tanto sólo viable económicamente para vapores concentrados y cuando el compuesto recuperado tiene valor o puede ser reciclado. Los contaminantes con un alto punto de ebullición pueden ser concentrados por simultáneos ciclos de enfriamiento y compresión del gas (**Deviny.JS et al., 1999**).

1.4.1.5 Procesos con membranas.

Los procesos con membrana se basan en las diferentes velocidades de permeabilidad a través de una delgada membrana de los compuestos. La fuerza impulsora es la diferencia de presión a ambos lados de la membrana. Debido a esto un 100% de eficacia no es posible y algún producto se perderá inevitablemente. Hay dos tipos de sistemas con membranas: Con alta presión de fase gas a ambos lados y con baja presión de adsorbente líquido a un lado.



1.5. Eliminación de sulfuro de hidrógeno mediante procesos físicos-químicos.

1.5.1. Procesos de eliminación no húmedos.

1.5.1.1. Proceso de Claus (oxidación directa).

Se basa en la oxidación catalítica del H₂S a azufre elemental. Se trata de uno de los procesos más empleados a escala industrial para la eliminación de H₂S con recuperación de azufre elemental. En una primera etapa el H₂S es parcialmente oxidado a SO₂ con aire, y en una segunda etapa, la mezcla H₂S/SO₂ es oxidada a azufre elemental y agua, empleando bauxita como catalizador. La eficacia de conversión de H₂S a azufre elemental es del 90-95% . **(Kohl.AL and Nielsen.R., 1997).**

1.5.1.1.1 Variante de claus (1).

La recuperación de azufre elemental a partir de gases residuales industriales es un problema importante, tanto desde el punto de vista medioambiental como económico. Por un lado, el aumento en los volúmenes de azufre de gases residuales, junto con endurecimiento de las regulaciones de las emisiones, conduce al aumento de la producción de azufre recuperado. De otro lado, el endurecimiento del mercado de azufre impone más exigencias al azufre producido. Desde este punto de vista, el desarrollo de nuevas tecnologías de alta eficiencia y de bajo costo de producción de azufre es un punto importante. La principal fuente de recuperación de azufre es el sulfuro hidrógeno, producido principalmente como un subproducto de las plantas de procesamiento de gas natural y corrientes de refinerías de petróleo. El primer método de tratamiento H₂S, basado en la oxidación de sulfuro de hidrógeno en el azufre por el oxígeno en la cama empacada de catalizador de bauxita, fue propuesta por C.F. Claus más de un siglo atrás.**(C.F. Claus, 1882);(C.F. Claus, 1883);(C.F. Claus, 1883.)**



Dicho proceso fue mejorado significativamente en 1930 por IG FarbenIndustrie ,**(H.Baehr and H.Mengdehl., 1932.)**, **(German., 1936)** que propuso llevar a cabo la oxidación homogénea preliminar de H₂S por el oxígeno en un horno con la siguiente interacción catalítica de H₂S no reactado y SO₂ formado:



Por separado en reactores catalíticos. La reacción (1.2) se llama ahora reacción Claus y el proceso propuesto se denomina proceso de Claus, aunque ambos en realidad no tienen ninguna relación con los inventos de C. F. Claus. En el momento la tecnología Claus se utiliza en la industria en cientos de plantas de todo el mundo. Por lo general, se aplican los catalizadores, basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o TiO₂. La reacción de Claus es exotérmica (por debajo de 550 °C) y reversible,



por lo que se requiere la temperatura de reacción mínimas para proporcionar condiciones favorables para un máximo de conversión termodinámica. Al mismo tiempo, la disminución de la temperatura está limitada por el punto de rocío de azufre. El rendimiento de la reacción por debajo de este límite conduce a la condensación de azufre en el lecho del catalizador, lo que bloquea la superficie del catalizador y procede a su desactivación. Así, para lograr alta conversión del proceso se realiza generalmente en dos o tres reactores catalíticos consecutivos con la eliminación intermedia de azufre en condensadores (**Supplement to Sulphur Sulphur, 1986**). El sistema convencional de dos etapas establece el grado de recuperación de azufre de hasta el 96%, y el de tres etapas hasta el 98%. (**A.R. Laengrich and W.L.Cameron., 1978**).

Obviamente, la presencia de pocos reactores y una gran cantidad de dispositivos de intercambio de calor trae consigo un costo relativamente caro en cuanto a las plantas. Mayor incremento del grado de recuperación de azufre (hasta el 99,9% e incluso más), podrá alcanzarse mediante la aplicación de procesos de gases de limpieza de Claus. Existen gran variedad de tecnologías como los siguientes tres grupos mencionados comercialmente con cierta reputación:

1. Los procesos basados en el rendimiento de la reacción Claus en temperaturas por debajo del punto de rocío de azufre (procesos de CBA, (**Supplement to Sulphur Sulphur, 1986**), y otras obras). Dicho método ofrece una alta conversión de equilibrio en una cama del catalizador, pero es complicada por el requisito de la regeneración del catalizador periódico por la evaporación de azufre a temperaturas elevadas. Así que estos procesos se realizan normalmente en dos o tres (o incluso más) reactores en paralelo, periódicamente sometidos a reacción y regeneración (**Supplement to Sulphur Sulphur, 1986**); (**McDonald., 1952**); (**Proc., 1979**); (**CBA.Hydrocarbon.Proc.63., 1984**); (**J.Wieckowska., 1995**)
2. Los procesos basados en la oxidación selectiva de H_2S ; (**J.A.Lagas., 1994**), (**J.A.Lagas., 1988**); (**W.Kensell and D.Leppin., 1995**) por el oxígeno (Selectox, Superclaus, Oxysulfreen, etc) utilizando catalizadores selectivos.
3. Procesos aplicando la absorción del H_2S no reactado con la siguiente desorción y el reciclo al horno de Claus (Proceso SCOT) (**Supplement to Sulphur Sulphur, 1986**). Aunque los procesos de limpieza de gases proveen alto grado de recuperación, la mejor parte del azufre recuperado es sin embargo producido en el horno de Claus y la etapa principal es la catalítica. En cuanto a la historia del proceso se puede afirmar que durante los años 60, gran experiencia tecnológica se ha obtenido sin cambios la etapa principal es la catalítica en el proceso de Claus.



1.5.1.1.2 Variante de claus (2).

El gas natural y de refinería son generalmente endulzadas por la absorción de gases ácidos mediante alcanolaminas (**A.Kohl and Riesenfeld., 1985**). Los absorbentes selectivos para H₂S como metildietanolamina (MDEA) se utilizan para los procesos de endulzamiento teniendo alta eficiencia (**N.Haimour and O.C.Sandall., 1987**). La corriente de efluente obtenida a partir de la despojación es casi pura con respecto al H₂S. Diferentes procesos se utilizan en todo el mundo para la recuperación de azufre del H₂S como materia prima. El proceso más utilizado es el proceso Claus (**R.N.Maddox, 1982**). En el proceso de Claus convencional, 1 / 3 del gas ácido se oxida a SO₂ en un horno de reacción mediante aire.



Esta combustión genera una gran cantidad de calor. Además, los productos de combustión que sufre la reacción Claus entre H₂S y SO₂ son:



La reacción (1.4) es una reacción exotérmica reversible. Así, la transformación bajo condiciones adiabáticas aumenta en gran medida la temperatura, lo que reduce la conversión de equilibrio a cerca de 75%. El efluente gaseoso procedente del horno de reacción pasa a través de una caldera de calor residual para la recuperación de calor y producir vapor de alta presión. Las especies de azufre en los gases efluentes sufren los siguientes cambios:



Los gases efluentes de la WHB son enfriados en un condensador para condensar el azufre. La corriente de gas condensado se calienta previamente y se envía a dos o tres reactores catalíticos donde ocurren las reacciones de Claus a temperaturas bajas (por debajo de 600 K). Esto conduce a un mayor equilibrio de la conversión Claus ya que la reacción es exotérmica. El azufre se recupera después de cada etapa catalítica mediante la refrigeración de la corriente gaseosa en un condensador de azufre. La conversión de azufre total obtenida en proceso de Claus convencional es de unos 94-97% <http://www.ortloff.com/sulfur/html/choosesulf.htm>. (**J.E.Nobles., 1977**). Los gases efluentes del proceso son incinerados a SO₂ y vertidos a la atmósfera. Debido a las estrictas regulaciones ambientales, la conversión de más de 99,5% necesarios para las plantas con



capacidad de más de 50t/día(M.Kilian and G.Wozny., 2003). Los diferentes enfoques se utilizan para lograr este objetivo. Los procesos más importantes son:

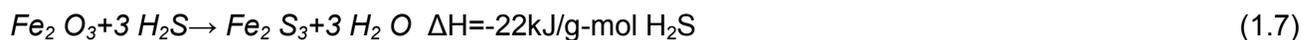
1. El proceso de Claus modificado con gas de cola de limpieza, <http://www.ortloff.com/sulfur/html/clus-tailgas.htm>.
2. El proceso de cama fría de adsorción (CBA) (J.E. Nobles, 1977), <http://www.ortloff.com/sulfur/html/clus.htm>.
3. Los procesos de enriquecimiento de oxígeno con / sin técnica de doble combustión SURE. (R.L.Schendel et al., 1998),(B.Hanson et al., 1999); (G.Mcintyre and L.Lyddon., 1997);(K.W.Mattsson-Boze and L.G.Lyddon., 1997),(Gas Processes 96: Special Report, 1996).

1.5.1.2 Proceso de óxidos de hierro y cinc.

Se basan en la reacción del óxido de un metal con el H₂S para formar el sulfuro del correspondiente metal. Los óxidos son típicamente no regenerables aunque algunos se pueden regenerar parcialmente, pero siempre irán perdiendo actividad en cada ciclo de generación hasta que sea indispensable su sustitución. Para la regeneración se realiza una oxidación para producir azufre elemental y el óxido del metal regenerado. Los metales más empleados para este tipo de proceso son hierro y cinc.

Se pueden dividir en dos grupos: oxidación a azufre y oxidación a óxidos de azufre. Para el tratamiento de biogás se puede producir mediante esta técnica SO₂, por lo que no se recomienda este tipo de proceso.

Los procesos que emplean óxido férrico son conocidos como “Hierro Esponja”. Según la ecuación de la reacción química, 1 kg de Fe₂O₃ puede eliminar estequiométricamente 0,64 kg de H₂S.



El proceso de regeneración es muy exotérmico y se forma azufre elemental según:



Si se utilizan óxidos de cinc se obtiene al reaccionar con el H₂S sulfuro de cinc según la siguiente reacción general:



Se emplean temperaturas sobre 200°C a 400°C, siendo la formación de sulfuro de cinc irreversible. Normalmente se emplean formas cilíndricas extruídas del metal de 3-4 mm de diámetro y 8-10 mm de longitud en un lecho fijo o fluidizado (Kohl.AL and Nielsen.R., 1997)



1.5.2 Procesos de eliminación húmedos.

1.5.2.1 Proceso de oxidación en fase líquida.

Oxidación con hipoclorito

El hipoclorito es considerado uno de los oxidantes más eficientes para la eliminación de compuestos sulfurados volátiles (**Van Groenestijn.JW et al., 1992**). En función del pH de la disolución el compuesto activo es OCl⁻ a pH<6, HOCl a 2<pH<6 o Cl₂ a pH<2. La eliminación de H₂S se produce a pH entre 9 y 10 según:



En este proceso es necesario añadir una base para el control del pH. A pH 9 la absorción de CO₂ es pequeña y no ocurre precipitación de CaCO₃ o MgCO₃. La utilización de hipoclorito permite eliminar además de H₂S compuestos orgánicos sulfurados; en el caso de eliminación de compuestos orgánicos sulfurados tiene un mayor poder oxidante el HClO comparado con el OCl⁻, siendo por tanto necesario trabajar a un pH mas bajo (**Hentz.LH et al., 1990**);(**Muirhead.T et al., 1993**).

Si la corriente a tratar contiene amoníaco o aminas, estos compuestos son oxidados a cloroaminas, compuestos aún más tóxicos y malolientes, por lo que es necesario tratar la corriente para eliminar los compuestos nitrogenados antes de tratar con hipoclorito. (**Smet.E and Langenhove.H., 1998**)

1.5.2.2 Proceso de Lavadores con óxidos de hierro y zinc.

Estos tipos de procesos han sido los transitorios entre los procesos por vía seca y las tecnologías modernas de procesos redox en fase líquida. El proceso consiste en una reacción con una solución alcalina, seguida de la formación de sulfuro de hierro por reacción con el óxido férrico, según las ecuaciones siguientes:



La regeneración se puede llevar a cabo mediante la oxidación, según la siguiente reacción, con la formación de azufre elemental:



En el proceso se dan otras muchas reacciones, formándose tiosulfatos y tiocianatos que agotan la actividad del óxido férrico.

Un proceso más reciente consiste en la utilización de óxidos de cinc en medio líquido

(**Kohl.AL and Nielsen.R., 1997**). Se emplean mezclas de óxido de cinc, acetato de cinc y un agente dispersante, mezclados en agua en una columna de borboteo (proceso Chemsweet®)



(Natco, Inc.). Durante el proceso el pH se mantiene bajo para evitar la absorción de CO₂. Las reacciones generales son:



1.5.2.3 Procesos de conversión directa (Proceso Stretford).

Estos procesos remueven el H₂S y lo convierten directamente a azufre elemental sin necesidad de una unidad recuperadora de azufre. Utilizan reacciones de oxidación – reducción que involucra la absorción de H₂S en una solución alcalina. Las reacciones que ocurren tienen como producto agua y azufre. Estos procesos están bajo licencia y traen consigo catalizadores y solventes especializados. Entre estos métodos está el proceso Stretford.

El proceso Stredford es un proceso que utiliza O₂ para oxidificar H₂S el cual es licenciado por la British Petroleum. En este proceso la corriente gaseosa es lavada con una solución de carbonato de sodio, vanadato de sodio y ácido de antraquinona disulfónica.

1.5.2.4 Proceso con soluciones de hierro con un agente quelante.

Se basa en una reacción redox empleando iones de hierro unidos a un agente quelante similar al AEDT (**Mansfield.LA et al., 1992.**). Uno de los procesos más implantados en el mercado es conocido como LO-CAT® (US filter/Merichem); se aplica a la eliminación de H₂S del biogás y consigue eliminaciones mayores del 99%, la solución catalítica no es tóxica y opera a temperatura ambiente (**Kohl.AL and Nielsen.R., 1997**) .Las reacciones fundamentales son:



1.5.3. Proceso CrystaSulf.

CrystaSulfSM es una tecnología patentada que fácilmente puede responder a la necesidad de remover azufre a mediana escala (0.1 a 25 toneladas por día) de corrientes de gas de una manera eficiente y a la vez tan confiable a nivel operacional como el comúnmente usado proceso Claus a gran escala. CrystaSulf es el proceso innovador que puede solventar los problemas de remoción de azufre que se plantean hoy en día.



El patentado proceso CrystaSulf fue desarrollado por el equipo de investigación y desarrollo de CrystaTech. El proceso se basa en una reacción redox en fase líquida (modificación del proceso Claus) que brinda excepcional remoción de azufre de corrientes de gas ácido a mediana escala. Este innovador procedimiento fue llevado de la fase de investigación a escala de banco a la fase comercial con una unidad piloto en la planta de Oxy Permian al oeste de Texas. Actualmente, una unidad CrystaSulf opera en una de las plantas de gas natural más grandes del mundo al norte de Alemania, y se espera que para el año mediados del 2009 otra unidad esté operativa para recuperar azufre de gas asociado a *tar sands* en Canadá.

CrystaSulf es un tratamiento en un solo paso que puede tratar cualquier corriente de gas a cualquier presión (funciona confiablemente desde presión atmosférica hasta 2000+ psi). En las reacciones del proceso CrystaSulf, el sulfuro de hidrógeno (H_2S) gaseoso es convertido en azufre elemental puro (no tóxico) en forma de cristales, que puede ser utilizado como relleno del suelo en uso agrícola o puede ser mezclado con otras corrientes de azufre. CrystaSulf no presenta los problemas comunes de los sistemas redox como obstrucción de tuberías, presencia de espuma y altos costos en aditivos químicos. Además, este proceso no permite la formación de partículas sólidas de azufre en la solución circulante, lo cual garantiza una operación confiable tanto a presión atmosférica como a alta presión.

CrystaSulf también maneja fácilmente los contaminantes del gas (hidrocarburos pesados, dióxido de carbono (CO_2), oxígeno (O_2), amoníaco (NH_3), dióxido de azufre (SO_2), entre otros) y tiene la ventaja adicional de grandes *turndown*. (Dalrymple., 2003)

1.5.4. Depuración de H_2S a biogás y otras corrientes mediante absorción con NaOH.

En un gran número de procesos (como en la industria petroquímica o en la producción/gestión de biogás) se generan corrientes gaseosas que contienen elevadas concentraciones de ácido sulfhídrico (H_2S). La eliminación de este compuesto se requiere por cuestiones de salud, seguridad y corrosión de materiales en contacto con estos gases. Hoy en día, existen varios métodos de posible tratamiento para la eliminación y conversión del H_2S , pero ninguno tan económicamente atractivo como el Scrubber Thiopaq.

El sistema Thiopaq puede describirse como un "lavador químico", en el que la sosa consumida en la absorción del H_2S es continuamente regenerada en un biorreactor. En el lavador el biogás entra en contacto con un líquido de lavado que contiene sosa. La absorción del H_2S dentro del lavador



se da en condiciones básicas, permitiendo así la reacción química del sulfhídrico con iones hidroxilo:



El líquido de lavado, que contiene el azufre extraído de ácido sulfhídrico se transfiere al biorreactor, donde se oxida este azufre hasta azufre elemental gracias a una serie de bacterias.



En esta etapa se regeneran de nuevo los iones hidroxilo empleados anteriormente, que se recirculan hacia el primer lavador produciéndose dos efluentes: el azufre elemental que puede ser reutilizado posteriormente como fertilizante y/o biocida, y una purga que consiste en sales de sodio sin nada de azufre en ninguna de sus formas, por lo que no representa un residuo peligroso y puede ser tratado depuradora normalmente.

A modo de ejemplo, el empleo del Scrubber Thiopaq proporciona una disminución, del 90% (como mínimo) del consumo de sosa consiguiendo la misma efectividad de eliminación del sulfhídrico en el gas. Además, en comparación con otros procesos redox basados en la aplicación de sales de hierro, también cabe decir que el sistema Thiopaq ha presentado mejores condiciones tanto económicas como de operación. (Cline.C et al., 2003) (www.sta-at.com).

1.6. Tecnologías para la eliminación de sulfuro de hidrógeno en Cuba.

En nuestro país las principales acciones para la eliminación de H₂S se han encaminado a los procesos de: Biogás, Tratamiento de aguas residuales y a la Industria del níquel.

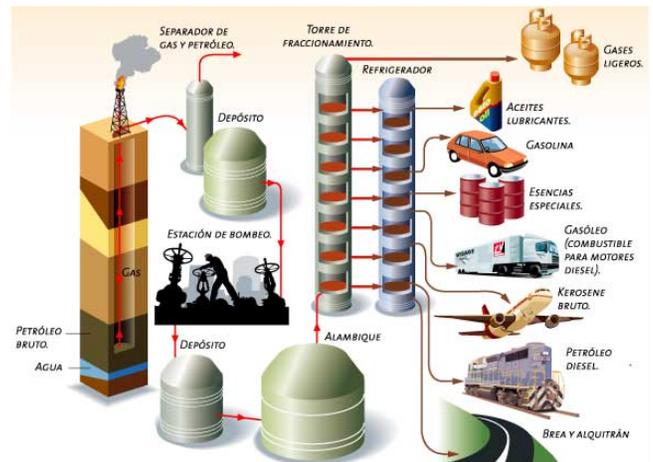
El biogás, generado en el tratamiento anaeróbico de aguas residuales, así como el gas acompañante del petróleo (GAP), son utilizados mundialmente con fines energéticos, debido a la presencia del metano en ambos. Por ejemplo la composición más común en Cuba del biogás es (55-70)% CH₄(g), (30-45)% CO₂(g), (0,5-3)% N₂(g), 0,1% H₂S(g), (1-3)% H₂(g), trazas de vapor de agua y en el gas acompañante del petróleo es de 73% CH₄(g), 8% C₂H₆(g), 7% C₃H₈(g), 5% C₄H₁₀(g), 1% otros hidrocarburos, 4% CO₂(g), 2% H₂S(g), o sea, que en ambos casos aparece en mayor proporción el CH₄(g), que tiene un alto valor calórico 933 521, 85 kJ/ m³ (Taiganides., 1980). Sin embargo, en no pocas ocasiones, como son los casos anteriores, estos gases combustibles contienen concentraciones de H₂S que le dan un carácter contaminante a éstos disminuyendo además, el valor de uso de los mismos, ya que aún en pequeñas concentraciones resulta muy tóxico y corrosivo, constituyendo una agresión ambiental, lo que hace necesaria su eliminación.

En la empresa Comandante Pedro Sotto Alba se utiliza métodos químicos para la eliminación de H₂S contenido en los desechos provenientes del reboso de los sedimentadores (SPO) y del



deshumidificador (DHW) de la planta de precipitación de sulfuros que actualmente afecta la zona del río y a los pobladores de la ciudad de Moa. **(Lisandra.Caballero, 2001)** Estos son precipitación en torres de absorción con soluciones alcalinas, y por oxidación del H_2S a azufre elemental (S) con el empleo de soluciones de yodo y de sulfato férrico como sustancias oxidantes, siendo esta última la más utilizada en los procesos industriales.

Son insuficientes las investigaciones y trabajos desarrollados con vista a la eliminación de H_2S en las refinerías de petróleo de Cuba ya que no se presentan estas tecnologías reportadas en ninguna de estas.



Capítulo III



Capítulo I I: Selección de alternativas tecnológicas para la recuperación de azufre en la industria petroquímica.

La mayoría de los crudos contienen cantidades variantes de azufre y sus compuestos. Estas sustancias se reducen para evitar daños ambientales por lluvias ácidas. Para la remoción de compuestos sulfurosos primeramente el crudo se somete a la destilación atmosférica y al vacío donde se separan diferentes fracciones a las cuales se les realizan diferentes procesos. A una de estas fracciones se le realiza el proceso de hidrotratamiento o hidrodesulfuración, por estar basado en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental que tiene una importante aplicación industrial. **(Parkash, 2003)**

En este capítulo se hará un análisis de algunas de las tecnologías seleccionadas para la recuperación de sulfuro de hidrógeno en la industria petroquímica.

Las tecnologías que se tuvieron en cuenta acorde a lo reportado en el capítulo anterior son:

- **Proceso de eliminación no húmedos.**
 - Proceso de Claus (oxidación directa).
- **Proceso de eliminación húmedos.**
 - Procesos de Conversión Directa (Proceso Stretford).
- **Proceso de CrystaSulf.**

2.1 Análisis de las alternativas tecnológicas para la recuperación de azufre en la industria petroquímica.

Teniendo en cuenta lo anteriormente planteado se efectuará un análisis de cada una de las alternativas tecnológicas, analizando los parámetros preliminares que se exponen a continuación:

- Complejidad del proceso. (Número de equipos y complejidad de la tecnología).
- Peligrosidad. (Riesgos).
- Impacto medioambiental. (Cantidad de azufre que recupera).
- Mercado. (Utilidad del producto)
- Economía. (Tecnología).

2.1.1 Proceso de eliminación no húmedos. Proceso de Claus (oxidación directa).

Este proceso se caracteriza principalmente en apresar el gas ácido proveniente de la corriente superior de las unidades de tratamiento que es mezclado con una cantidad de aire y quemado en el horno de reacción de combustión. El producto gaseoso que surge del horno pasa a través de un



Capítulo I I: Selección de alternativas tecnológicas para la recuperación de azufre en la industria petroquímica.

hervidor de calor de residuo, produciendo vapor. Después de dejar el hervidor, el gas entra en el primer condensador donde el azufre se condensa y es recuperado. El gas que deja el primer condensador es recalentado por un gas caliente de combustible a la temperatura de la reacción y pasa a través de un conversor catalítico dónde se forma el azufre adicional. El azufre así formado es de nuevo eliminado en el segundo condensador y recuperado. El gas se recalienta de nuevo y pasa a través de un segundo conversor catalítico para la conversión completa a azufre elemental en que está removido en el tercer condensador. El azufre total recuperado es aproximadamente 90-95% del azufre en la alimentación por unidad. (Parkash, 2003)

- **Complejidad del proceso:** Es un proceso muy complejo debido a que posee varios reactores tipo horno donde ocurre la combustión incompleta y reactores catalíticos de cama fija. El horno donde las reacciones ocurren instantáneamente, la conversión alcanzada es de un 66% y la relación de alimentación obtenida de H_2S/SO_2 a la salida es de 2 a 1, posee dos reactores catalíticos, en los cuales una disminución de la temperatura favorece la conversión, además cuenta con un ebullición, tres intercambiadores de calor y dos condensadores etc.
- **Peligrosidad:** Es altamente peligrosa esta tecnología por tener equipos de alto riesgo, tales como hornos, reactores, intercambiadores de calor, los cuales trabajan con gases altamente inflamables y a altas temperaturas
- **Impacto medioambiental:** La tecnología de Claus es la más empleada en el mundo en lo referido a la recuperación de azufre por su alta eficiencia en la conversión de azufre a partir de H_2S superando en 90 %. La recuperación de este compuesto. esta en dependencia del número de etapas catalíticas que tenga el proceso, el sistema de dos etapas establece el grado de recuperación de azufre de hasta el 96%, y el de tres etapas hasta el 98%, siendo el impacto al medio prácticamente despreciable.
- **Mercado:** Este producto es de alta demanda en Cuba utilizado fundamentalmente en la producción de ácido sulfúrico para la obtención de Níquel en la Empresa Niquelífera "Pedro Soto Alba" aunque no se satisface toda la demanda de esta empresa se disminuye las importaciones del producto.
- **Economía:** Según (Parkash, 2003) después de un análisis económico llegó a la conclusión de que esta tecnología es no rentable por el alto costo del equipamiento debido a que posee equipos que en el mercado internacional presentan un costo elevado tales como: reactores catalíticos de cama fija los cuales utilizan catalizadores, hornos de combustión, condensadores y un ebullición ,



Capítulo I I: Selección de alternativas tecnológicas para la recuperación de azufre en la industria petroquímica.

etc. Esta se lleva a cabo por su eficiencia en la conversión de H_2S en azufre y el impacto medioambiental que se logra con su alta eficiencia de trabajo.

2.1.2 Proceso de eliminación húmedos. Procesos de conversión directa (Proceso Stretford).

El proceso consiste en remover el H_2S y convertirlo a azufre elemental sin necesidad de una unidad recuperadora de azufre. El proceso utiliza reacciones de oxidación – reducción que involucra la absorción de H_2S en una solución alcalina. Entre estos métodos está el proceso Stretford. Es conocido como método de conversión directa, en cuál se utiliza una solución 0.4 N de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ en agua. La relación es una función del contenido de CO_2 en el gas. Una de las principales ventajas del proceso es que el CO_2 no es afectado y continúa en el gas, lo cual algunas veces es deseable para controlar el poder calorífico del gas.

El gas ácido se introduce por el fondo de la torre contactora y realiza un contacto en contracorriente con la solución del proceso. En este proceso se pueden obtener valores de concentración de H_2S tan bajos como 0.25 granos/100 PC (4PPM) hasta 1.5 PPM. Esta solución permanece en la contactora unos 10 minutos para que exista un contacto adecuado y se completen las reacciones y luego al salir por el fondo se envía a un tanque de oxidación, en el cual se inyecta oxígeno por el fondo para que oxide el H_2S a Azufre elemental; el mismo oxígeno inyectado por el fondo del tanque de oxidación envía el azufre elemental al tope del tanque de donde se puede remover. **(Martín.Ramírez.Muñoz, 2007).**

- **Complejidad del proceso:** Generalmente no es un proceso complejo ya que se basa principalmente en reacciones de oxidación-reducción que involucran la absorción de sulfuro de hidrógeno en una solución alcalina.
- **Peligrosidad:** Esta tecnología no posee un alto riesgo debido al equipamiento con que cuenta y a los parámetros de trabajo de bajas temperaturas y presiones.
- **Impacto medioambiental:** Este proceso no genera impactos significativos al medio ambiente por su alta eficiencia pero procesa pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno.
- **Mercado:** Al igual que la tecnología anterior, este producto encuentra su principal aplicación en la producción de ácido sulfúrico, como materia prima fundamental para la extracción de Ni+Co, cuyo producto final es el sulfuro de Ni+Co, el cual es altamente cotizado en el mercado internacional, por lo que constituye uno de productos líderes de exportación de nuestro país.



Capítulo I I: Selección de alternativas tecnológicas para la recuperación de azufre en la industria petroquímica.

- **Economía:** Esta tecnología incluye una torre de absorción que trabaja en contracorriente y un tanque en el que se oxida el sulfuro de hidrógeno a azufre. Estos equipos se caracterizan por tener un costo relativamente elevado.

2.1.3 CrystaSulf oxidación directa.

Este proceso híbrido actualmente en desarrollo consiste en colocar un reactor catalítico para promover la oxidación directa de H_2S en un 80-95 %, de tal manera que los equipos en la unidad de CrystaSulfSM aguas-abajo reducen sus dimensiones 90% o más. Además, el SO_2 necesario para las reacciones de fase líquida en CrystaSulf puede ser producido en el mismo reactor, simplificando aún más el proceso. Esto trae como ventaja la reducción de los costos de químicos y servicios. En general se ha determinado que los costos de inversión y operación pueden disminuir entre un 50% y un 60% con CrystaSulf-DO, lo cual hace que esta tecnología sea la más atractiva y efectiva al ser comparada con las aplicaciones típicas de Amina y Claus para una remoción de hasta 250 toneladas por día (TPD) de azufre.

- Tecnología que extiende el rango de tratamiento del proceso CrystaSulf al centro del mercado de los tratamientos con unidades Claus.
- Remueve hasta 250 toneladas por día de azufre de cualquier corriente de gas usando una unidad de oxidación directa y luego el proceso patentado CrystaSulf.
- Tratamiento directo y en un solo paso del gas ácido a cualquier presión (funciona confiablemente desde presión atmosférica hasta alta presión)
- Tecnología que brinda la confiabilidad operacional del proceso de Claus al mercado que requiere la remoción de azufre a escala media (0.1 a 25 toneladas por día).
- Proceso diseñado para cumplir rigurosas exigencias ambientales y que forma parte de las opciones que ofrece CrystaTech en tecnología ecológica.
- 90% del H_2S es removido de la corriente de gas en un reactor de alta presión.
- El proceso CrystaSulf es utilizado como una unidad para completar la remoción de H_2S de la corriente de gas. (www.crystatech.com).
- **Complejidad del proceso:** Este proceso híbrido radica en colocar un reactor catalítico para promover la oxidación directa de sulfuro de hidrógeno entre un 80-95%. El dióxido de azufre necesario para las reacciones de fase líquida puede ser producido en un mismo reactor, simplificando así el proceso.



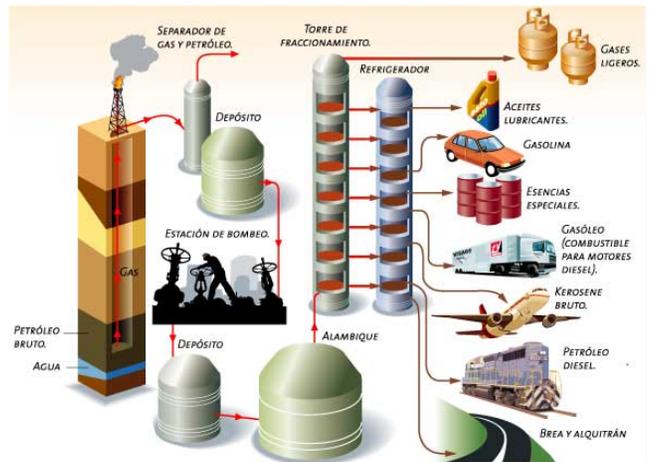
Capítulo I I: Selección de alternativas tecnológicas para la recuperación de azufre en la industria petroquímica.

- **Peligrosidad:** El proceso tiene un riesgo medio debido a que posee un reactor catalítico que trabaja a elevadas presiones y puede provocar explosiones.
- **Impacto medioambiental:** Proceso diseñado para cumplir rigurosas exigencias ambientales y que forma parte de las opciones que ofrece CrystaTech en tecnología ecológica. Tecnología que brinda la confiabilidad operacional del proceso de Claus al mercado que requiere la remoción de azufre a escala media (0.1 a 25 toneladas por día).
- **Mercado:** En nuestro país este compuesto puede ser utilizado como fertilizante para relleno del suelo en uso agrícola o puede ser mezclado con otras corrientes de azufre. Lo que constituiría un renglón estratégico para la alimentación del país.
- **Economía:** Generalmente es un proceso costoso ya que posee un reactor catalítico el cual tiene un precio elevado en el mercado.

Tabla 2.1 Comparación entre las diferentes tecnologías.

Parámetros	Claus	Stretford	CrystaSulf
<i>Complejidad del proceso</i>	Alta(hornos, reactores)	Medio(Torre, tanque)	Medio(Reactor)
<i>Impacto medioambiental</i>	Recupera de (95-98) % de azufre.	Medio (concentraciones de H ₂ S de 4ppm - .5ppm.)	Remueve 90% de H ₂ S
<i>Peligrosidad</i>	Alta(Trabaja con hornos a elevadas temperaturas)	Medio (contiene una torre por lo que no es tan complejo)	Medio (posee un reactor catalítico)
<i>Mercado</i>	Producción de sulfúrico y con este la producción de níquel.	Producción de sulfúrico y con este la producción de níquel	Como relleno para los suelos.
<i>Economía</i>	Costo alto	Costo medio	Costo medio

Teniendo en cuenta los resultados que se esgrimen en la Tabla 2.1 podemos arribar a que la tecnología de Claus es la alternativa ideal, aunque no es rentable por el alto costo de equipamiento que presenta, pero trae beneficios ambientales ya que es la que más azufre recupera y la más utilizada en el mundo en estas cuestiones.



Capítulo III



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

En el presente capítulo se realiza una descripción del proceso teniendo en cuenta las etapas principales, así como la determinación de los parámetros tecnológicos de la etapa de recuperación de azufre con la ayuda de los software profesional Hysys 3.2 y PSI, los mismos nos permitieron analizar las variables que más influyen en el proceso. También se realizó un diseño de las principales etapas del proceso. Se efectúa un análisis de los principales indicadores económicos y su repercusión en el proceso.

3.1 Esquema tecnológico de la etapa de recuperación de azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

3.1.1. Descripción del proceso. El proceso de Claus de recuperación de azufre.

La corriente rica en sulfuro de hidrógeno proveniente del proceso de absorción con soluciones acuosas de alcanolaminas (ver figura 3.1), es mezclada con una cantidad de aire y quemada en el horno de reacción de combustión F-101. El producto gaseoso surge del horno a la temperatura de 1371 °C y pasa a través de un hervidor de calor de residuo E-101, produciendo un vapor HP de 64.3 atm. Después de dejar el hervidor, el gas azufre-abrumado entra en el primer condensador C-101 donde el azufre se condensa y es recuperado en un sumidero de azufre.

El gas que deja el primer condensador es recalentado por un gas caliente de combustible a la temperatura de la reacción y pasa a través de un conversor catalítico con alúmina activada de forma esférica donde el azufre adicional se forma. El azufre así formado es de nuevo eliminado en el segundo condensador y recuperado en el sumidero. El gas se recalienta de nuevo y pasa a través de un segundo conversor catalítico para la conversión completa a azufre elemental en que está removido en el tercer condensador.

El azufre total recuperado es aproximadamente 90-95% del azufre en la alimentación por unidad. Después de dejar el último condensador, el gas es quemado en el incinerador de gas de pérdida F-102.

El azufre del hervidor de calor del residuo y todos los condensados se agotan en el sumidero de azufre TK-O1 donde se guarda en la condición fundido. Del sumidero de azufre, se transfiere el azufre a los tanques de almacenamiento de azufre líquido. De los tanques, puede enviarse el azufre en la condición fundido o puede bombearse a un azufre en unidades de hojuelas para producir el azufre sólido para los embarques.

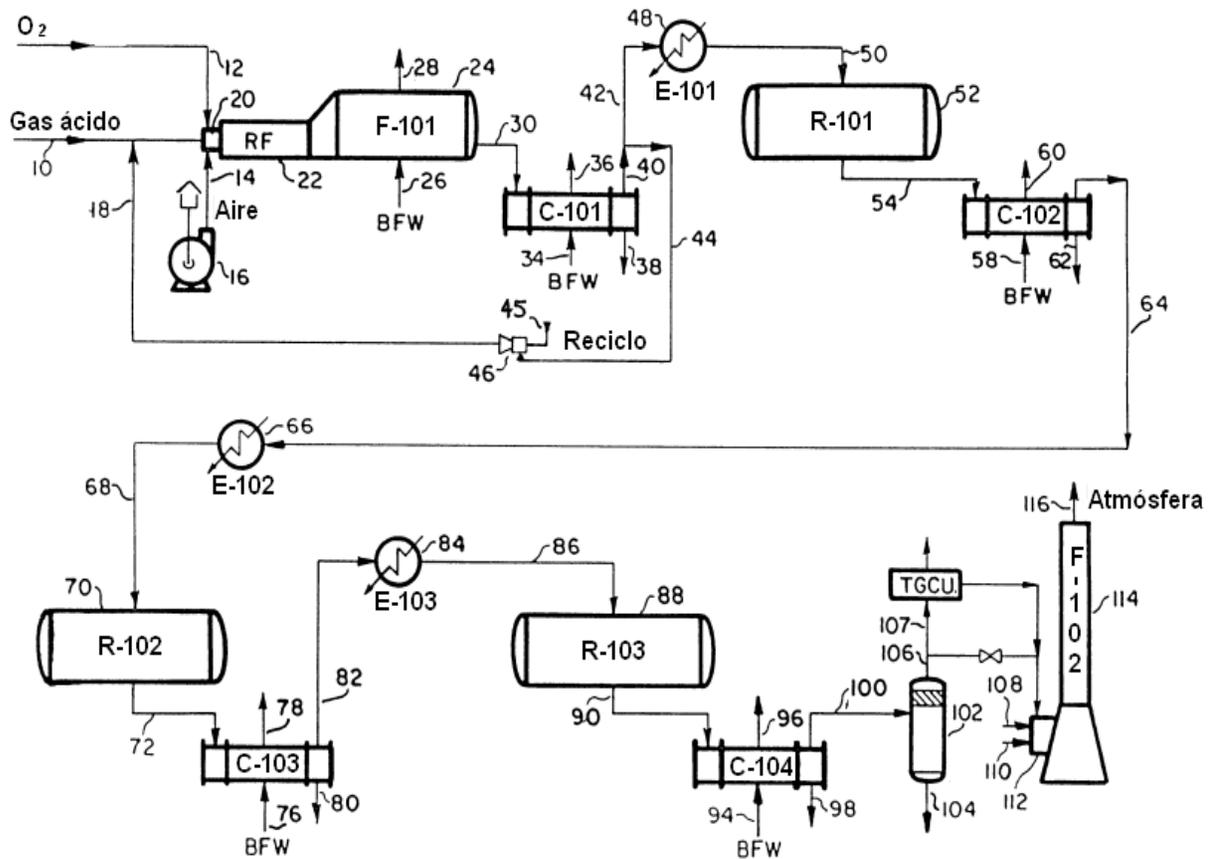


Figura 3.1 Planta de recuperación de azufre mediante el proceso de Claus.

3.1.2 Determinación de parámetros tecnológicos de la etapa de recuperación de sulfuro de hidrógeno en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

Los parámetros tecnológicos que caracterizan la etapa de recuperación de sulfuro de hidrógeno en la refinería “Camilo Cienfuegos” fueron obtenidos a partir del empleo del simulador Hysys 3.2. Los principales resultados se muestran en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3.



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

Tabla 3.1 Parámetros tecnológicos de la etapa de recuperación de azufre hasta E-102.

Corrientes	As	Aire	D	Ad	Al	Agua1	Af
Flujo(kgmol/h)	26,10	50	76,10	72,61	70,97	70,97	72,04
Flujo(kg/h)	866,4	1450	2316	2316	1279	1279	2316
T(°C)	30	30	29,66	1541	40	100	448
P(Kpa)	18,62	202,65	18,62	18,62	101,3	101,3	15,86
Composición							
H ₂ S	0,95	0	0,33	0,23	0	0	0,23
H	0,0038	0	0,0013	0,0014	0	0	0,0014
H ₂ O	0,045	0	0,015	0,131	1	1	0,131
CH ₄	0,0019	0	0,00065	0	0	0	0
Etano	0,0008	0	0,00026	0	0	0	0
SO ₂	0	0	0	0,11	0	0	0,11
N	0	0,75	0,49	0,52	0	0	0,52
S	0	0	0	0	0	0	0
O	0	0,25	0,16	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0	0	0	0,0012	0	0	0,0012
CS ₂	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 3.2 Parámetros tecnológicos de la etapa de recuperación de azufre hasta el separador V-102.

Corrientes	Df	L1	V1	Dg	Fr	Add	V	L
Flujo(kgmol/h)	72,04	0,117	71,88	71,8	88,16	88,16	58,36	29,79
Flujo(kg/h)	2316	2,126	2312,9	2312,9	2313	2313,1	1433,24	879,84
T(°C)	53	53,3	53,3	116,8	311	110	110	110
P(Kpa)	111,9	111,9	111,9	131,7	60540,9	90,58	90,58	90,581
Composición								
H ₂ S	0,23	0,0002	0,230	0,23	3,4E-03	3,4E-03	5,2E-03	1,7E-05
H	0,001	3,7E-09	0,001	1,3E-03	1,1E-03	1,1E-03	1,6E-03	4,0E-08
H ₂ O	0,13	0,997	0,13	0,130	0,29	0,2906	0,346	0,1807
CH ₄	0	6,8E-20	2E-12	2,2E-12	1,8E-12	1,8E-12	2,7E-12	1,8E-16
Etano	0	9,0E-35	7E-26	7,5E-26	0	0	0	0
SO ₂	0,11	2,0E-03	0,11	0,11	6,2E-08	6,2E-08	9,4E-08	7,6E-10
N	0,52	5,4E-06	0,52	0,52	0,42	0,426	0,644	1,2E-05
S	0	9,7E-05	4,4E-10	4,4E-10	0,276	0,2769	4,0E-05	0,819
O	0	6,3E-14	9,9E-09	9,9E-09	8E-09	8,0E-09	1,2E-08	1,01E-12
CO	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0,001	1,2E-03	1,2E-03	1,2E-03	1,0E-03	1,0E-03	1,5E-03	1,06E-06
CS ₂	0	1,4E-09	1,4E-09	1,4E-09	1,1E-09	1,1E-09	1,6E-09	7,43E-11



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

Tabla 3.3 Parámetros tecnológicos de la etapa de recuperación de azufre hasta MIX-102.

Corrientes	V2	Fr1	Hg	V3	L3	C	F	G	V4	Bf
Flujo(kgmol/h)	258,4	258	258,2	257	1,4E-3	58,4	58,4	58,4	58,4	29,9
Flujo(kg/h)	1435	1435	1435	1435	4,2E-2	1434	1434	1435	1435	881,7
T(°C)	133	133	110	110	100	150	150	109	100	109
P(Kpa)	87,9	87,9	87,7	87,8	87,7	90,15	90,2	90	90,2	87,9
<i>Composición</i>										
H ₂ S	0,0059	0,0059	0,006	0,006	2E-5	0,0059	0,006	0,0059	0,0059	2,0E-5
H	0,002	0,002	0,002	0,002	0	0,002	0,002	0,002	0,002	0
H ₂ O	0,34	0,34	0,34	0,34	0,24	0,34	0,34	0,34	0,34	0,18
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Etano	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,0E-6
N	0,64	0,64	0,6	0,6	1E-5	0,64	0,64	0,64	0,64	1,3E-5
S	4E-5	4E-5	4E-5	4E-5	0,76	4E-5	4E-5	4E-5	4E-5	0,816
O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0,002	0,002	0,002	0,002	0	0,002	0,002	0,002	0,002	1,0E-6
CS ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

3.1.3. Análisis económico.

En esta tesis se persigue evaluar cómo se comportan algunos indicadores económicos para de esta forma tener una visión sobre el proceso y su aplicabilidad en Cuba. Para determinar el costo de adquisición del equipamiento se utilizaron los datos reportados por (Sinnot.Ray, 2009), dicho autor utiliza una expresión no lineal para calcular el costo de equipamiento variando los parámetros según el tipo de equipo. A continuación se muestra la expresión y los parámetros de la misma para el equipamiento involucrado en el proceso bajo análisis. El valor obtenido se actualizó utilizando el índice de costo reportado en Chemical Engineering para el 2009 (597.3).(LYLE.F, 2009)

$$\text{Expresión: } Cad = a + b \times S^n \quad (3.1)$$

Tabla 3.4 Parámetros de la expresión para determinar el costo de adquisición.

Equipo	Unidades	Sinf	Ssup	a	b	n	N Eq.	USD
Compresor								
Soplador	m3/h	200	5000	4200	27	0,8	1	7960,28
Intercambiador								



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

tubo y concha Filtro	área,m2	10	1000	10000	88	1	8	163754,56
Tanque vacío Horno Cilíndrico Tanque	Area,m2	10	180	-45000	56000	0.3	1	57105,14
Bomba	Calor, MW	0,2	60	53000	69000	0,8	2	179814,68
Reactores	m3	100	10000	53000	2400	0,6	1	97464,17
	energía, Kw	100	20000	-19000	820	0,8	2	98191,47
Total	volumen,m3	0,5	25	13000	34000	0,5	3	617964,47
								1222254,77

3.1.3.1 Ecuaciones utilizadas para el análisis Técnico-Económico.

El método utilizado para realizar la evaluación económica del proyecto es el reportado por (Peters, 2003.). A continuación se detallan las ecuaciones fundamentales relacionadas con el método y las tablas con los resultados obtenidos. Adicionalmente se calcularon los indicadores dinámicos VAN (Valor Actual Neto) y TIR (Tasa Interna de Retorno). La depreciación se calculó como una función lineal y valor residual nulo al final de la vida útil.

$$\text{Costo Total de Inversión: CTI} = \text{CFI} + \text{IT} \quad (3.2)$$

$$\text{IT: } 15\% \text{ CTI} \quad (3.3)$$

$$\text{Capital fijo invertido: CFI} = \text{CD} + \text{CI} \quad (3.4)$$

CD: Costos directos (Tabla 3.5)

CI: Costos Indirectos (Tabla 3.6)

Tabla 3.5 Costos directos.

Aspecto	%	Costo (\$/a)
Costo de adquisición		1222254.730
Instalación	0.47	1222254.730
Instrumentación y control	0.36	574459.723
Tuberías	0.68	440011.703
Sistemas eléctricos	0.11	134448.020
Edificios	0.18	220005.851



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

<i>Facilidades</i>	0.70	855578.311
Total		4277891.555

Tabla 3.6 Costos Indirectos.

Aspecto	%	Costo (\$/a)
<i>Ingeniería y supervisión</i>	0.33	403344,061
<i>Gastos de construcción</i>	0.41	501124,439
<i>Gastos legales</i>	0.04	48890,189
<i>Contratación</i>	0.17	207783,304
<i>Contingencias</i>	0.35	427789,156
<i>Capital de trabajo</i>	0.70	855578,311
Total		1588931,149
<i>Capital Fijo Invertido</i>		5866822,704
<i>Capital total Invertido</i>		6902144,36

La materia prima de este proceso proviene de la etapa de endulzamiento del gas proveniente de la hidrofinación de diesel. Dicho gas ácido no tiene un costo por cuanto en la planta actualmente se emite a la atmósfera este hecho le da un valor intrínseco a la tecnología propuesta pues permite evitar la inserción de compuestos de azufre a la atmósfera. El consumo de utilidades radica en aire de proceso, electricidad y gas natural en los quemadores de los hornos, la siguiente tabla relaciona los valores de los mismos.

Tabla 3.7 Costos de utilidades y valor del producto.

Utilidad	Precio	Costo (\$/a)
<i>Aire de proceso</i>	0.45\$/100m ³	49292
<i>Gas natural</i>	3\$/GJ	7841
<i>Electricidad</i>	0.092\$/kWh	1440000
<i>Azufre</i>	1000\$/Ton	6968408



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

$$\text{Costo Total de Producción (CTP): } CTP = C_{Fab} + GG \quad (3.5)$$

$$CTP = CV + CF + CI + GG \quad (3.6)$$

$$CI = 5 \% CTP \quad (3.7)$$

Donde VD son los costos variables (\$/a), CF los Cargos Fijos (\$/a), CI los Costos Indirectos (\$/a) y GG los Gastos Generales (\$/a).

$$CD = C_{MP} + C_{MO} + C_{MMTO} + C_{SUP} + C_{REQ} \quad (3.8)$$

Donde:

C_{MP} : Costo de las materias primas (\$/a).

C_{MO} : Costo de mano de obra (\$/a).

C_{MMTO} : Costo de mantenimiento (\$/a).

C_{SUP} : Costo de supervisión (\$/a).

C_{REQ} : Costo de requerimientos del proceso (\$/a).

Tabla 3.8 Costos de producción.

Aspecto	%	Costo (\$/a)
<i>Mano de obra</i>	0.1	64800.000
<i>Supervisión</i>	0.1	6480.000
<i>Utilidades</i>	---	82463.750
<i>Mantenimiento y reparación</i>	0.02	117336.454
<i>Suministros de operación</i>	0.1	11733.645
<i>Cargos de laboratorio</i>	0.05	3240.00
<i>Catalizadores</i>	0.1	500000.00
Costo Variable	---	786053.850
<i>Impuestos</i>	0.01	58668.227
<i>Seguros</i>	0.004	23467.291
Cargos Fijos	0.5	94308.227



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

Gastos de Fabricación	---	962497.595
Gastos Generales	---	51119.913
Costo del producto		570686,120

Del análisis efectuado se obtuvo un costo unitario de 105.54\$/Ton, lo cual favorece notablemente la economía del proceso. Adicionalmente se calculó el período de recuperación de la inversión y el por ciento de retorno de la misma arrojando resultados que permiten afirmar que la propuesta tiene potencial desde la perspectiva económica.

Retorno de la Inversión

Periodo de pago: 1,6

Tasa Interna de retorno: 80%

Valor actual neto: 24841892,66\$

Los indicadores dinámicos VAN y TIR permiten reconocer un balance económico positivo en función del tiempo y dan fe de la seguridad de la inversión propuesta.

Los resultados expuestos hasta aquí permiten proponer la inversión sobre la base de criterios técnicos y económicos.

3.2 Simulación computarizada de la etapa de recuperación de azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

3.2.1 Diseño de equipos.

3.2.1.1 Horno.

Tabla 3.9 Resultados del diseño del horno.

Ecuaciones	Datos	Resultados
$C_{comb} = C_{comb} * y_{H_2S}$	$C_{combH_2S} = 518000 \frac{KJ}{Kmol}$	$C_{comb} = 109Kw$
$+ C_{combCH_4} * y_{CH_4}$	$C_{combCH_4} = 402000 \frac{KJ}{Kmol}$	$V_{cama} = 2,2 m^3$
		$A = 0,196 m^2$



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

	$y_{H_2S} = 0.95$	
	$y_{CH_4} = 0.002$	Longitud = 3m
$V_{cama} = C_{comb} * 0.0203 \frac{m^2}{KW}$	Q=26Kmol/h	cámara
$A = \frac{\Pi * d^2}{4}$	Eficiencia=80%	(Donald, 2007)
	Cámara circular de d=0,5m.	
Longitud = $\frac{V_{cama}}{\text{área}}$	Energía radiante de	
cámara	$cama = 1,22 \frac{m^3}{m^2}$	
	Calor radiante = $60 \frac{KW}{m^2}$	

Para el desarrollo del diseño del cálculo ,se realizó siguiendo la metodología descrita por **(Donald, 2007)**.

3.2.1.1.1 Reacciones principales:

1. $H_2S + \frac{3}{2}O_2 = SO_2 + H_2O$
2. $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$
3. $CH_4 + 2O_2 = 2H_2O + CO_2$
4. $2C_2H_6 + 7O_2 = 6H_2O + 4CO_2$
5. $4S_2 + CH_4 = 2H_2S + CS_2$

3.2.1.1.2 Horno (% de conversión alcanzado por cada reacción).

Tabla 3.10. Porcentaje de conversión por cada reacción.

Reacción	%conversión
1	32,92
2	-
3	100



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

4	100
5	0,0002

Los porcentajes de conversión fueron obtenidos a partir de la simulación efectuada con el software Hysys 3.2.

3.2.1.2 Intercambiador de calor E-101.

Tabla 3.11 Resultados del diseño del intercambiador.

Ecuaciones	Datos	Resultados
$Q = U_D * A * MLDT$ $MLDT = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{(T_1 - t_2)}{(T_2 - t_1)}}$ $\Delta T_{verd} = ft * MLDT$ $R_{req} = R_{di} + R_{d_0}$ $AT_{tubo} = A_{sup} * Long_{tubo}$ $N_{tubo} = \frac{AT}{AT_{tubo}}$ $AT_{rectif} = AT_{tubo} * N_{tubo}$ $UD_{cal} = \frac{Q}{AT_{rectif} * \Delta T_{verd}}$ $R = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1}$ $S = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1}$	<p>$m_{Ad} = 213 \text{ kg/h}$</p> <p>Vapor agua(FF):</p> <p>$t_{aguaL} = 70^\circ \text{ C}$</p> <p>$t_{agua1} = 364,9^\circ \text{ C}$</p> <p>Mezcla gases(FC):</p> <p>$T_{Ad} = 1355^\circ \text{ C}$</p> <p>$T_{Af} = 448^\circ \text{ C}$</p> <p>$U_{Dsup} = 283,92 \text{ W / m}^2 \text{ C}$</p> <p>Tab. 8 pág 945 (Kern- III)</p> <p>$Ft = 0,88 \text{ Fig 18 (Kern T- III)}$ con R y S pág 933)</p> <p>$R_{di} = \text{Tab. 8 pág 945 (Kern T- III)}$</p> <p>$R_{d_0} = \text{Tabla 12 Kern T- III}$ pág 950 (con velocidad 3pies/s).</p> <p>Tubos</p> <p>$L_{tubo} = 4,48 \text{ m 14 BWG}$</p> <p>Tabla 10 Kern TOMO III pág 948</p> <p>$A_{sup} = 0,2618 \frac{\text{pie}^2}{\text{pie}}$</p> <p>Tab. 10 pág 948 (Tubos de $DE = 1 \text{ plg, 14 BWG (Kern-III)}$</p>	<p>Generales</p> <p>$AT_{tubo} = 0,38 \text{ m}^2$</p> <p>$AT = 80,43 \text{ m}^2$</p> <p>$N_{tubo} = 211$</p> <p>Tubos</p> <p>$DE = 25,4 \text{ mm (1 plg)}$</p> <p>Pasos = 2</p> <p>Concha</p> <p>$DI = 0,06 \text{ m (} 23^{\frac{1}{4}} \text{ plg)}$</p> <p>$Nt = 211$</p> <p>Pasos = 1</p> <p>Arreglo = □</p> <p>(Kern, 1999)</p> <p>Tomo III</p>



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

3.2.1.3 Intercambiador de calor E-103.

Tabla 3.12 Resultados del diseño del intercambiador.

Ecuaciones	Datos	Resultados
$Q = U_D * A * \Delta t_{verd}$	$mv1=2312,98 \text{ kg/h}$	Generales
$MLDE = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{(T_1 - t_2)}{(T_2 - t_1)}}$	Vapor agua(FF): $t_{aguaL} = 53,3^{\circ} \text{ C}$ $t_{agua1} = 106,8^{\circ} \text{ C}$	$ATubo = 0,38 \text{ m}^2$ $AT=84,28 \text{ m}^2$ $Ntubo = 221$
$\Delta T_{verd} = ft * MLDT$	Mezcla gases(FC): $T_{v1} = 226^{\circ} \text{ C}$ $T_{Dg} = 171^{\circ} \text{ C}$	Tubos $DE = 25,4\text{mm (1plg)}$ $Pasos=8$ $Ltubo=4,48\text{m}$
$Rreq = R_{di} + R_{d0}$	$U_{Dsup} = 283,92 \text{ W / m}^2 \text{ }^{\circ} \text{ C}$	Concha $DI = 0,63 \text{ m (25plg)}$ $Nt = 221$ $Pasos = 6$ $Arreglo = \square$ (Kern, 1999) Tomo III
$ATubo = A_{sup} * Longtubo$	$Tab.8 \text{ pág} 945 \text{ (Kern T- III)}$ $Ft=0,97 \text{ Fig} 18 \text{ (Kern T- III)}$ $con R y S \text{ pág } 933)$	
$Ntubo = \frac{AT}{ATubo}$	$R_{di} = \text{Tab.} 8 \text{ pág} 945 \text{ (Kern T- III)}$ $R_{d0} = \text{Tabla } 12 \text{ Kern TOMO III}$ $\text{pág} 950 \text{ (con velocidad } 3 \text{ pies/s).}$	
$ATrectif = ATubo * Ntubo$	Tubos: $L \text{ tubo} = 4,48\text{m } 15 \text{ BWG}$ $\text{Tabla } 10 \text{ Kern TOMO II pág} 948$	
$UDcal = \frac{Q}{ATrectif * \Delta T_{verd}}$	$A_{sup} = 0,2618 \frac{\text{pie}^2}{\text{pie}}$	
$R = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1}$	$\text{Tabla.} 10 \text{ pág} 948 \text{ (Tubos de } DE=1 \text{ plg, } 14 \text{ BWG (Kern-III))}$	
$S = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1}$		



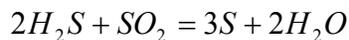
Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

3.2.1.4 Reactor catalítico: R-101, R-102 y R-103.

Tabla 3.13 Resultados del diseño del reactor catalítico.

Datos	Resultados R-101	Resultados R-102	Resultados R-103
$T_{Dg} = 116^{\circ}C$	$N_{tub} = 100$	$N_{tub} = 100$	$N_{tub} = 100$
$P_{Dg} = 131 Kpa$	$d_{tubos} = 0,2 m$	$d_{tubos} = 0,2 m$	$d_{tubos} = 0,2 m$
$n_{Dg} = 71,88 kmol/h$	$L_{reactor} = 8 m.$	$L_{reactor} = 6 m.$	$L_{reactor} = 6 m.$
$D_{parti} = 0,001m$	$V_{reactor} = 25,13 m^3$	$V_{reactor} = 18,85m^3$	$V_{reactor} 18,85 m^3$
$\rho_{sólido} = 2500kg/m^3$	$m_{Cat} = 62825 kg$	$m_{Cat} = 47125 kg$	$m_{Cat} = 47125 kg$
$cp_{sólido} = 2500Kj/kg^{\circ}C$	$Aislamiento = 0,005 m$	$Aislamiento = 0,005 m$	$Aislamiento = 0,005 m$

3.2.1.4.1. Reacción principal.



3.2.1.4.2. Reactor catalítico (% de conversión de sulfuro de hidrógeno alcanzado).

Tabla 3.14 Porcentaje de conversión de H₂S alcanzado.

Conversión.	(%)
R-101	97,94
R-102	1,59
R-103	0,24
total	99,77

3.2.2 Casos de estudio de la simulación.

La simulación de este proceso se desarrolló en estado estacionario aplicando el software profesional Hysys 3.2. Se utiliza como variable independiente el flujo de gas ácido por su efecto sobre el equilibrio de la reacción de Claus. La siguiente figura muestra el resultado del estudio de casos para un rango de 10 a 50 kmol/h de alimentación.



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

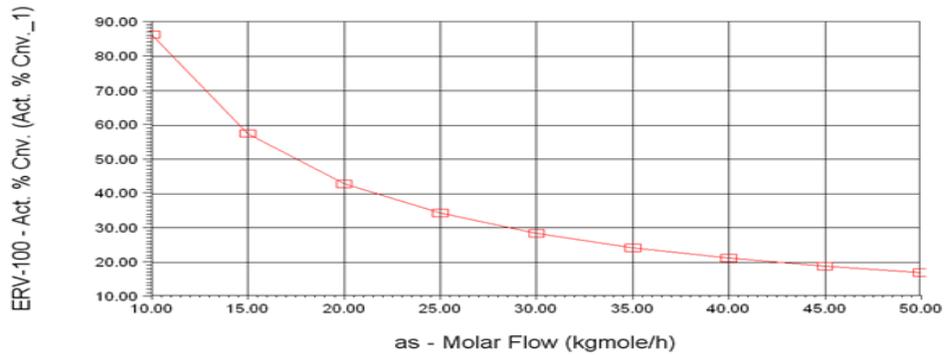


Figura 3.2 Efecto del flujo de alimentación sobre la conversión final.

Para una conversión del 66% de H_2S alcanzada en el sistema en condiciones adiabáticas, el flujo de operación óptimo determinado es de 13 kmol/h produciendo la máxima producción de azufre al final del proceso para una conversión de sulfhídrico prácticamente del 100%.

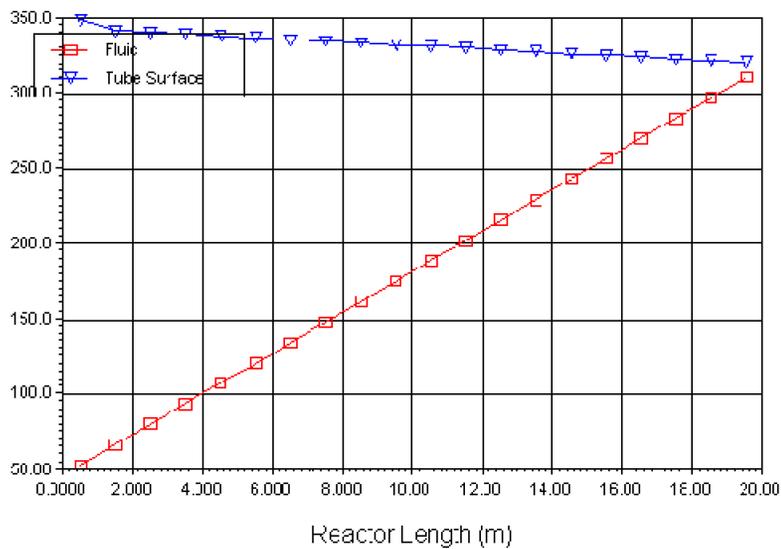


Figura 3.3 Perfil de temperaturas en el reactor.

Además se analizaron los perfiles de temperatura en el reactor mostrándose una leve disminución de la temperatura del fluido relacionada con la conversión de los reactivos y el carácter energético de la reacción que toma lugar.



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

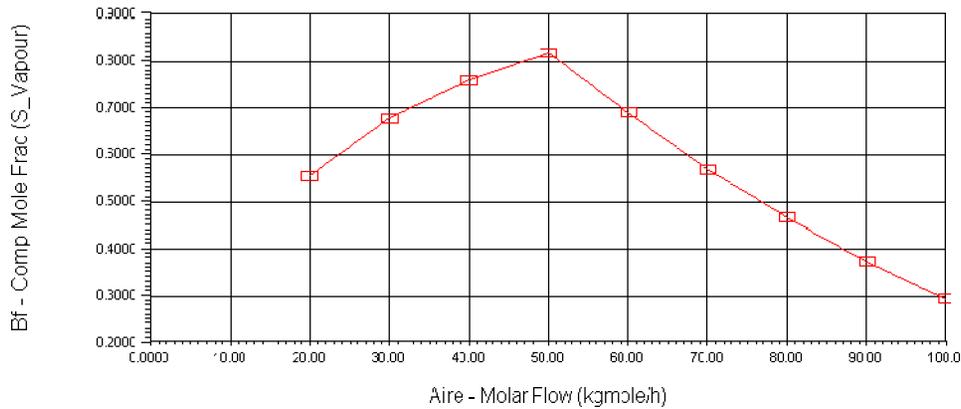


Figura 3.4 Efecto del flujo de aire de alimentación con la composición final de azufre.

En esta figura se puede observar que con un ajuste del flujo de aire se puede obtener un máximo de producción.

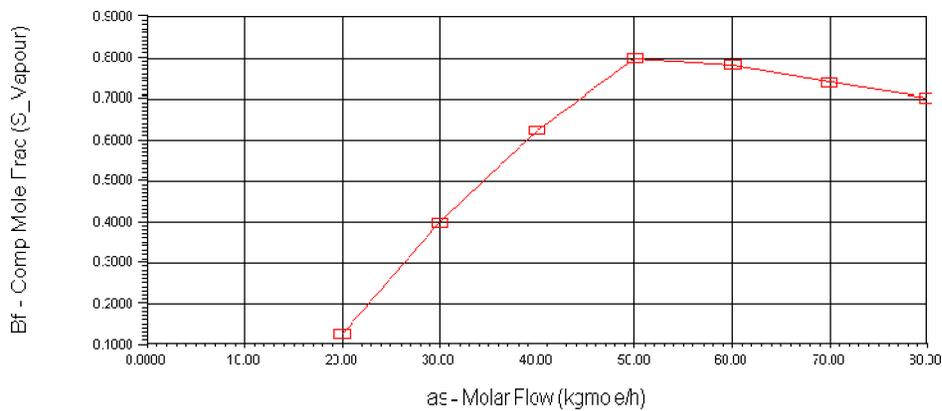


Figura 3.5 Efecto del flujo de gas ácido de alimentación con la composición final de azufre.

En esta figura se observa que con un ajuste del flujo de gas ácido se puede obtener un máximo de producción.

3.2.3. Aproximaciones de los modelos.

Tabla 3.15 Modelo de aproximación del Horno.

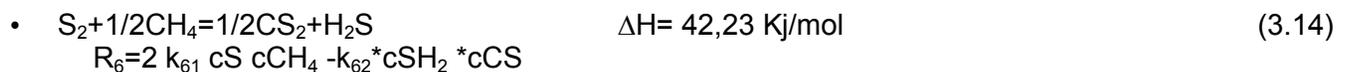
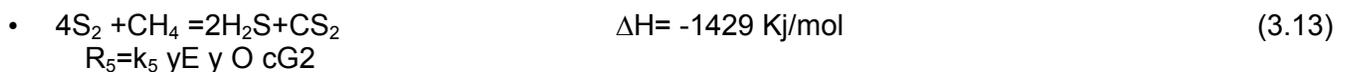
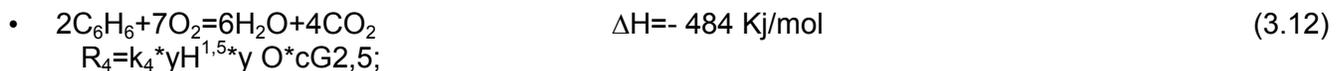
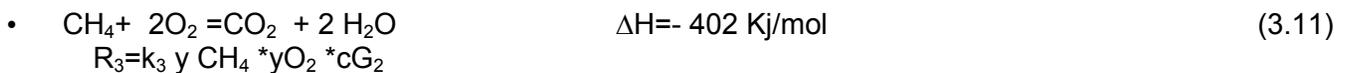
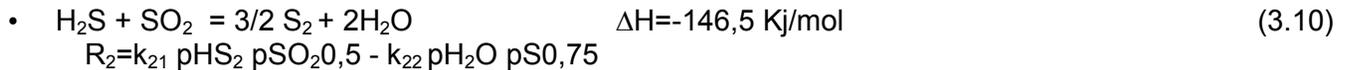
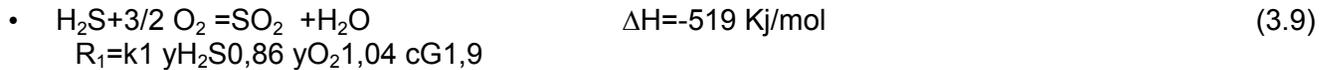
Etapa	Modelo	Consideraciones
Horno	Reactor de equilibrio.	La cinética es muy rápida por lo que se puede asumir un modelo de equilibrio.



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

3.2.3.1. Resultados de la simulación del horno de combustión con ayuda del software profesional PSI.

Cinética de las reacciones.



El proceso de reacción química que se verifica en el horno de combustión fue modelado en PSI vs1993, utilizando un modelo de reactor tubo pistón, a partir del patrón de reacciones y su cinética multicomponente.

- Balance de masa.

$$\frac{dN_j}{dV} = \sum_i \eta_j R_i \quad (3.15)$$

- Balance de energía.

$$\frac{dT}{dV} = \frac{1}{G_{cp}} \sum_i \Delta H_i \eta_j R_i \quad (3.16)$$

Donde: N_j : flujo molar de componente j, V: volumen de reactor, R_i : velocidad de la reacción i, η_j : coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i. ΔH : entalpía de reacción, G: flujo másico de gases, cp : calor específico del gas.



Capítulo III: Simulación de la etapa de recuperación azufre en la refinería “Camilo Cienfuegos”.

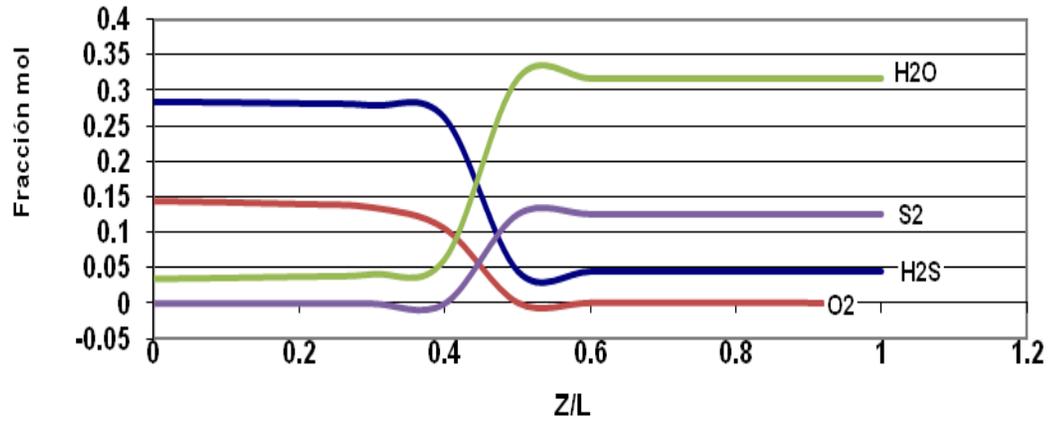


Figura 3.6 Perfil de concentraciones en fracción mol Vs. Distancia adimensional.

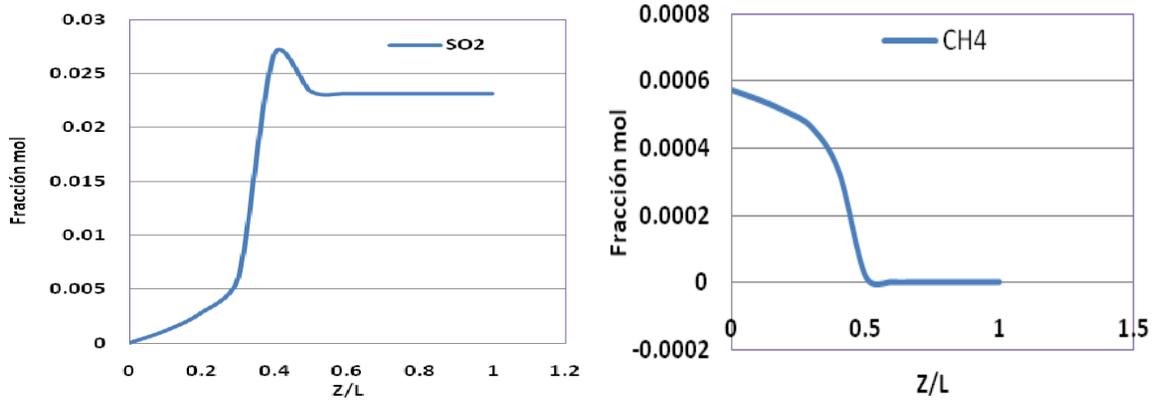


Figura 3.7 Perfil de concentración de CH₄ y SO₂ en fracción mol Vs. Distancia relativa.

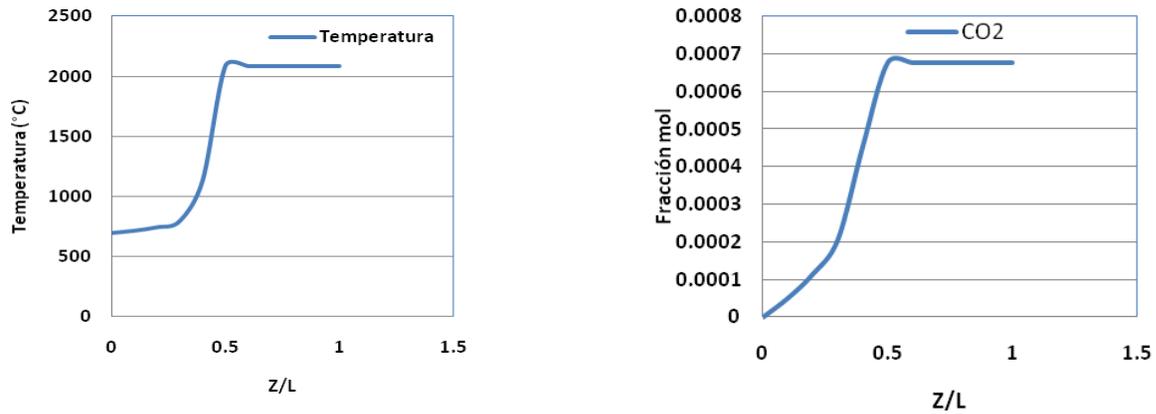
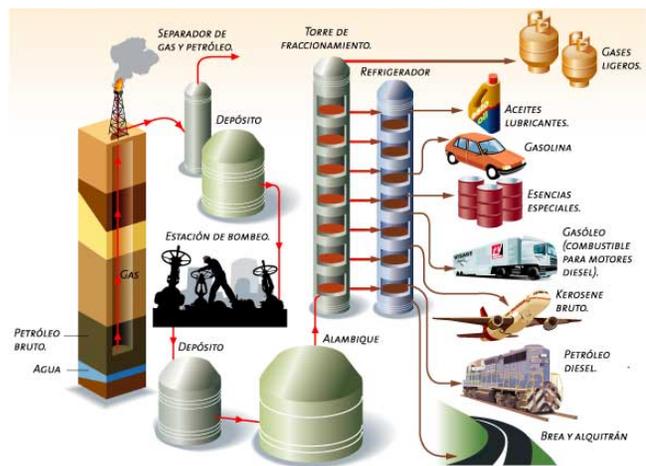


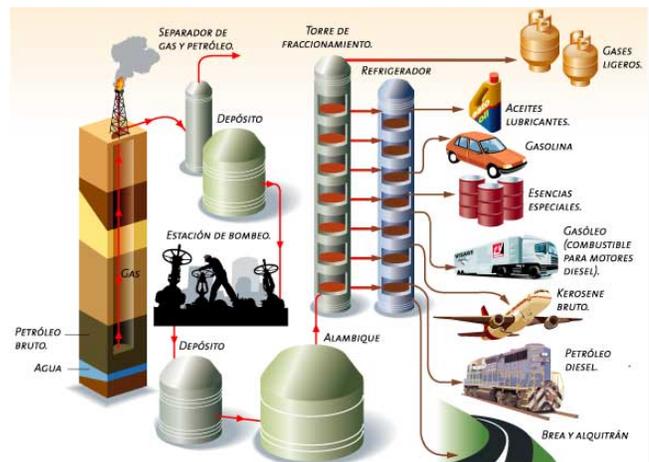
Figura 3.8 Perfil de concentración de CO₂ en fracción mol y Temperatura Vs. Distancia relativa.



Conclusiones



1. Mediante la modelación matemática y la utilización de software profesional Hysys y PSI, fue posible simular el proceso de Claus para la obtención de azufre a partir de los gases ácidos de una refinería.
2. La simulación del proceso con estos software arrojó resultados favorables concordantes con lo reportado en la literatura.
3. Los resultados del estudio de alternativas proporcionó que la tecnología de Claus era la más significativa en lo referido a la recuperación de azufre.
4. Se evaluó económicamente la variante propuesta como base para el proyecto obteniéndose una tasa interna de retorno de un 80%, con un valor actual neto de 24841892.66\$ y un tiempo de recuperación de la inversión de 1.6 años.

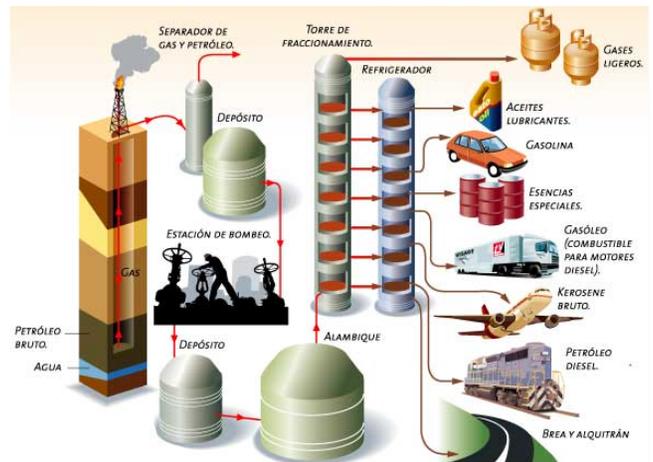


Recomendaciones



Recomendaciones.

1. Continuar el trabajo tomando en consideración la posibilidad de integración energética entre las etapas del proceso.
2. Caracterizar de forma general la posibilidad de integrar la planta de azufre utilizando la tecnología Pinch.
3. Continuar con el estudio de la simulación mediante el software profesional Hysys y PSI en la etapa de recuperación de azufre.



Bibliografía



Bibliografía

1. Available: (www.crystatech.com <Error! Hyperlink reference not valid.>.
2. *Choosing the Right Sulfur Recovery Process*, Ortloff Engineers. [Online]. Available: .
<<http://www.ortloff.com/sulfur/html/choosesulf.htm>>.
3. *Choosing the Right Sulfur Recovery Process*.Ortloff Engineers. [Online]. Available:
<<http://www.ortloff.com/sulfur/html/choosesulf.htm>>.
4. *Cold Bed Adsorption Process*. [Online]. Available:
<<http://www.ortloff.com/sulfur/html/clus.htm>>.
5. *El petróleo y su proceso de refinación*. [Online]. Available: www.Monografias.com .
6. HOJA DE SEGURIDAD DEL MATERIAL (MSDS),Elaborada de acuerdo a los requerimientos establecidos por la NTC 4435 del Instituto Colombiano de Normas Técnicas.SULFURO DE HIDRÓGENO [Online]. Available: www.aga.com.co
<<http://www.aga.com.co>> .
7. *Modified Claus Process with Tail gas Cleanup* [Online]. Available:
<<http://www.ortloff.com/sulfur/html/clus-tailgas.htm>>.
8. . *Modified Claus Process with Tail gas Cleanup*. [Online]. Available:
<<http://www.ortloff.com/sulfur/html/clus-tailgas.htm>>.
9. 1990. Cancun. Mexico.British Sulphur Corp. London. 107.
10. A.KOHL & F.RIESENFELD 1985. Gas Purification, 4th ed., Gulf Publishing, Houston, Texas.
11. A.R. LAENGRICH & W.L.CAMERON 1978. Oil Gas 158.
12. ALBRIGHT, L. 2009. *Albright's Chemical Engineering Handbook*,.
13. B.G.GOAR. 1989 Emerging new sulfur technologies, Proceedings of the Laurance Reil Gas Conditioning Conf.
14. B.HANSON, L.STERN, R.SCHENDEL, D.WATSON & T.CHOW 1999. SURE double combustion increases capacity at the Tesoro Northwest company sulfur plant (Anacortes, WA), Presented at the Brimstone Sulfur Conference.
15. BUONICORE 2000. Control of gaseous pollutants. Condensation. In: Wayne T. Davis, editor. Air Pollution Engineering Manual. Second ed: John Wiley & Sons.
16. BUSCA.G & PISTARINO.C 2003. Abatement of ammonia and amines from waste gases: A summary.Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2, 157.
17. C.F.CLAUS. 1882. British Patent Application No. 3608.
18. C.F.CLAUS. 1883. British Patent Application No. 5959.



19. C.F.CLAUS. 1883. British Patent Application No. 5070.
20. CBA.HYDROCARBON.PROC.63 1984. . 74.
21. CHANG S. HSU , P. R. R. 2006 *Practical Advances in Petroleum Processing*
22. CLINE.C, HOKSBERG.A, ABRY.R & JANSSEN.A 2003. Biological process for H₂S removal from gas streams the Shell-Paques/THIOPAQ gas desulfurization process. LRGCC Conference Proceedings 1-18.
23. DALRYMPLE, D. 2003. *CrystaTech, Inc.Hybrid Sulfur Recovery Process for Natural Gas Upgrading Quarterly Technical Report*
24. DAMON, J. 2008. *Handbook of H₂S Removal Plant*.
25. DE ZWART.JMM & KUENEN.JG. 1992. cycle of sulfur compounds. *Biodegradation* .3, 37-59
26. DELHOMENIE.MC & HEITZ.M. 2005. Biofiltration of air: A review. *Critical Reviews in Biotechnology*. 1-2, 53.
27. DEVINNY.JS, DESHUSSES.MA & WEBSTER.TS 1999. *Biofiltration for Air Pollution Control: Lewis Publishers*.
28. DONALD, R. 2007. *Rules of thumb in Engineering practice*.
29. EPA. 2003. *Toxicological review of Hidrogen sulfide*.
30. ESPINOSA PEDRAJA, R. 1990. *Sistemas de Utilización del Calor en la Industria Azucarera*.
31. FRAZIER, F. D. & KOHL, A. L. 1960. *Selective absorption of hydrogen sulfide from gas streams. Znd. Eng. Chem*.
32. G.K.BORESKOV, YU.SH.MATROS & A.I.ORUZHEINIKOV. 1981. USSR Patent No.911852.
33. G.MCINTYRE & L.LYDDON 1997. *Claus sulfur recovery options, Petroleum Technology Quarterly*.
34. GERMAN 1936. Patent Application No. 666572.
35. GUIDOTTI.TL 1994. Occupational exposure to hydrogen sulfide in the sour gas industry: some unresolved issues. *International Archives of Occupational and Environmental Health*. 3, 153-60.
36. H.BAEHR & H.MENGDEHL 1932. Patent Application No. 686520.
37. HENTZ.LH, MURRAY.CM, THOMPSON.JL, GASNER.LL & DUNSON.JB 1990. *Odor control research at the Montgomery county regional compost facility. The Water Pollution Control Specialty Conference Series - The Status of Municipal Sludge Management for the 1990s*.



38. HOLMAN, J. P. 1986. *Transferencia de calor*.
39. J.A.LAGAS 1988. Selective-oxidation catalyst improves the claus process, Oil Gas
40. J.A.LAGAS 1994. The SUPERCLAUSTM process in light of future developments, in: Proceedings of the Sulphur-95 International Conference.
41. J.E.NOBLIS 1977. Plant performance process, Hydrocarbon Processing 56. 143- 145.
42. J.WIECKOWSKA 1995. Catal. Today 24
43. JONES, D. S. J. S. 2006. *Handbook of petroleum process*.
44. JONES.D.S.J.S 2006. *Handbook of Petroleum Processing*.
45. K.W.MATTSSON-BOZE & L.G.LYDDON 1997. *Using a process simulator to improve sulfur recovery, Sulfur*.
46. KANGAS.J & SAVOLAINEN.H 1987. Urinary thiosulphate as an indicator of exposure to hydrogen sulphide vapour. Clinica Chimica Acta 1, 7-10.
47. KARNOFSKI.MA 1975. Odor generation in the kraft process. Journal of Chemical Education. 8, 490-2.
48. KEENAN 1978. *Steam Tables. Properties of Water Including Vapor, Liquid and Solid Phases*.
49. KERN, D. Q. 1999. *Procesos de Transferencia de Calor*.
50. KOHL.AL & NIELSEN.R 1997. Gas Purificaton.
51. KOSTELTZ.AM, FINKELSTEIN.A & SEARS.G 1996. *What are the "real opportunities" in biological gas cleaning for North America. Proceedings, Annual Meeting - Air & Waste Management Association 89th*.
52. KREITH, F. 1999. *Heat and Mass Transfer*.
53. KRÜGER.HC 2001. Modelling H₂S biofiltration to predict solid sulphur formation [Master of Science]. Edmonton: University of Alberta. 172
54. LECOMTE.I, MARTIN.G, LAPLANCHE.A, LEMASLE.M & BLOQUEL.M. 1995. Odour pollution in carcass processing plants. Identification and characterization of malodorous flux. Odours & VOC's J. 1, 39-40.
55. LEVENSPIEL, O. 1966. *Chemical Reaction Engineering*.
56. LI, M. H. & SHEN, K. P. 1993. Solubility of H₂S in Aqueous Mixtures of MEA with MDEA. 38.
57. LISANDRA.CABALLERO 2001. Empresa de Ingeniería y Proyectos del Níquel.
58. LOMANS.BP & A., P. 2002. Op den Camp HJ.2012.Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds in anoxic environments. Water Science and Technology. 10, 55-60



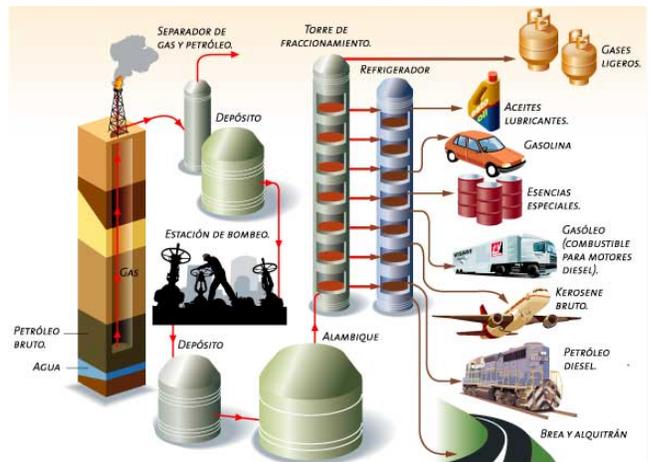
59. LYLE.F 2009. ALBRIGHT'S CHEMICAL ENGINEERING HANDBOOK
60. M.KILIAN & G.WOZNY 2003. Optimize your Search for Sulfur Recovery Technology, Hydrocarbon Processing 1 . 45- 49.
61. MANSFIELD.LA, MELNYK.PB & RICHARDSON.GC 1992. Selection and full-scale use of a chelated iron absorbent for odor control. Water Environment Research 2, 120.
62. MARTÍN.RAMÍREZ.MUÑOZ. 2007. VIABILIDAD DE UN PROCESO PARA LA ELIMINACIÓN CONJUNTA DE H₂S Y NH₃ CONTENIDO EN EFLUENTES GASEOSOS.
63. MCDONALD., T. 1952. British Patent Specification No. 717026.
64. MEYERS, R. A. 1986. *Handbook of Petroleum Refining Processes*.
65. MÖLLER.D 1984. Estimation of the global man-made sulphur emission, *Atmos. Env. 1*, 19-27
66. MUIRHEAD.T, LAFOND.P & DENNIS.D 1993. Air handling and scrubber retrofits optimize odor control.Biocyte. 3, 68.
67. N.HAIMOUR & O.C.SANDALL 1987. Absorption of hydrogen sulfide into aqueous methyldiethanolamine, Chemical Engineering Communication 59. 85- 93.
68. NOVOSIBIRSK. 1990. USSR, VSP, Utrecht,. 705.
69. NRIAGU.J.O 1978. *Sulphur in environments the Part I: The Atmospheric Cycle*. John Wiley and Sons, New York, U.S.A. 25-34.
70. P.TRAMBOUZE. 1999. *Petroleum Refining. Materials and Equipment Francia*.
71. PARKASH, S. 2003. *REFINING PROCESSES HANDBOOK*
72. PAVLOV, K. F. 1981. *Problemas y Ejemplos Para el Curso de Operaciones Básicas y Aparatos en Tecnología Química*.
73. PERRY.RH, GREEN.DW & JAMES.OM 2001. *Manual del Ingeniero Químico*, Madrid.
74. PETERS, M. S. 1980. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*.
75. PETERS, M. S. T., KLAUS D AND WEST, RONALD E 2003. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*.
76. PROC, S. H. 1979. 140.
77. PROCESSING., G. P. S. R. H. 1996. 103-150.
78. R.L.REED 1983. US Patent No. 4487754.
79. R.L.SCHENDEL, L.PASZKOWSKI & G.A.STRAGAPEDE 1998. A new simple approach to capacity increase of refinery sulfur plants, National Petroleum Refiners Association, Annual Meeting, San Francisco, CA.
80. R.N.MADDOX 1982. Gas Conditioning and Processing, Campbell Petroleum Series. 4.



81. RAZZAK, H. D. Z. A. S. A. 2005. Simulation of Flow and Chemical Reactions in a Claus sulfur Converter 44.
82. REGINA.N 2006. Odors Treatment: Physicochemical Technologies. Odors in the Food Industry. 105.
83. REPORT, F. July 1997. American Petroleum Institute/National Petroleum Refiners Association"Survey of Refining Operations and Product Quality.
84. ROSABAL VEGA, J. M. 1998. *Hidrodinámica y Separaciones Mecánicas*.
85. RUTH.JH 1986. Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances: a review.American Industrial Hygiene Association Journal .3, 55-60.
86. RYABOSSHAPKO.A.G 1983. The atmospheric sulphur cycle en *The global biogeochemical sulphur cycle* M. V. Ivanov y J. R. Freney, editores. SCOPE Series N° 19 John Wiley and Sons. 203-296
87. SAEID MOKHATAB, W. A. P., JAMES G. SPEIGHT 2006. *HANDBOOK OF NATURAL GAS TRANSMISSION AND PROCESSING*.
88. SCHIEDER D, QUICKER P, SCHNEIDER R, WINTER H, PRECHTL S & M, F. 2003. Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system:experience with technical operation. Water Science and Technology .4, Anaerobic Digestion of Solid Wastes III, 209-212.
89. SERTH.ROBERT. 2007. *Process Heat Transfer Principles and Applications*.
90. SINNOT.RAY 2009. Chemical Engineering Design. Principles and Practice and Economics of Plant and Process Design. *Elsevier's Science & Technology Rights*.
91. SMET.E & LANGENHOVE.H, V. 1998. Abatement of volatile organic sulfur compounds in odorous emissions from the bio-industry. Biodegradation .3-4, 273-284.
92. SMET.E, VAN.LANGENHOVE.H & LENS.P. 1998. Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 1, 89-117.
93. SOROKIN.DY, FOTI.M, TINDALL.BJ & MUYZER.G. 2007. *Desulfurispirillum alkaliphilum* gen. nov. sp. nov., a novel obligately anaerobic sulfur- and dissimilatory nitrate-reducing bacterium from a full-scale sulfide-removing bioreactor. Extremophiles. 2, 363.
94. SULPHUR.SULPHUR., S. T. 1986. 20.
95. SVENDSEN.K. 2001. *The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals and The Dutch Expert Committee on Occupational Standards*.



96. SYED.M, SOREANU.G, FALLETTA.P & LAND.M, B. 2006. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Canadian Biosystems Engineering / Le Genie des biosystems au Canada*.
97. SZE.D.N & KO.M.K.W 1980. Photochemistry of COS, CS₂, CH₃SCH₃ and H₂S: implications for the atmospheric sulfur cycle, *Atmos Env.* 1223-1239.
98. TAIGANIDES 1980. *E. P. Biogas. Energy recovery from animal wastes. Port I. World Animal. Review.*
99. ULRICH.D.G. *Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química.*
100. ULRICH.G.D. 1986. *Procesos de Ingeniería Química.*
101. VAN GROENESTIJN.JW & KRAAKMAN.NJR 2005. Recent developments in biological waste gas purification in Europe. *Chemical Engineering Journal* .2-3, 85-91.
102. VAN GROENESTIJN.JW, KRAAKMAN.NJR, MCNAMARA.BF & MCGINLEY.CM 1992. Bench-scale removal of odor and volatile organic compounds at a composting facility. *Water Environment Research*. 1, 19.
103. W.KENSELL & D.LEPPIN 1995. *Review of the H₂S direct oxidation processes, in: Proceedings of the Seventh GRI Sulfur Recovery Conference.*
104. WALAS.STANLEY.M. 1990. *Chemical Process Equipment. Selection and Design.*
105. WARK.K, WARNER.CF & DAVIS.WT. 2004. *Contaminación del Aire. Origen y control: Prentice Hall.*
106. YU.SH. MATROS & A.N.ZAGORUIKO. 1990. Proceedings of the Sulphur-90 Conference.
107. YU.SH.MATROS, A.N.ZAGORUIKO, I.V.MALAKHOVA & O.G.EREMIN. 1986. UKPatent No. 2206108.
108. YU.SH.MATROS & G.A.BUNIMOVICH. 1996. *Catal. Rev. Sci. Eng*38.
109. ZAGORUIKO., A. N. 1990. Proceedings of the USPC International Conference.



Anexos



Anexo 1

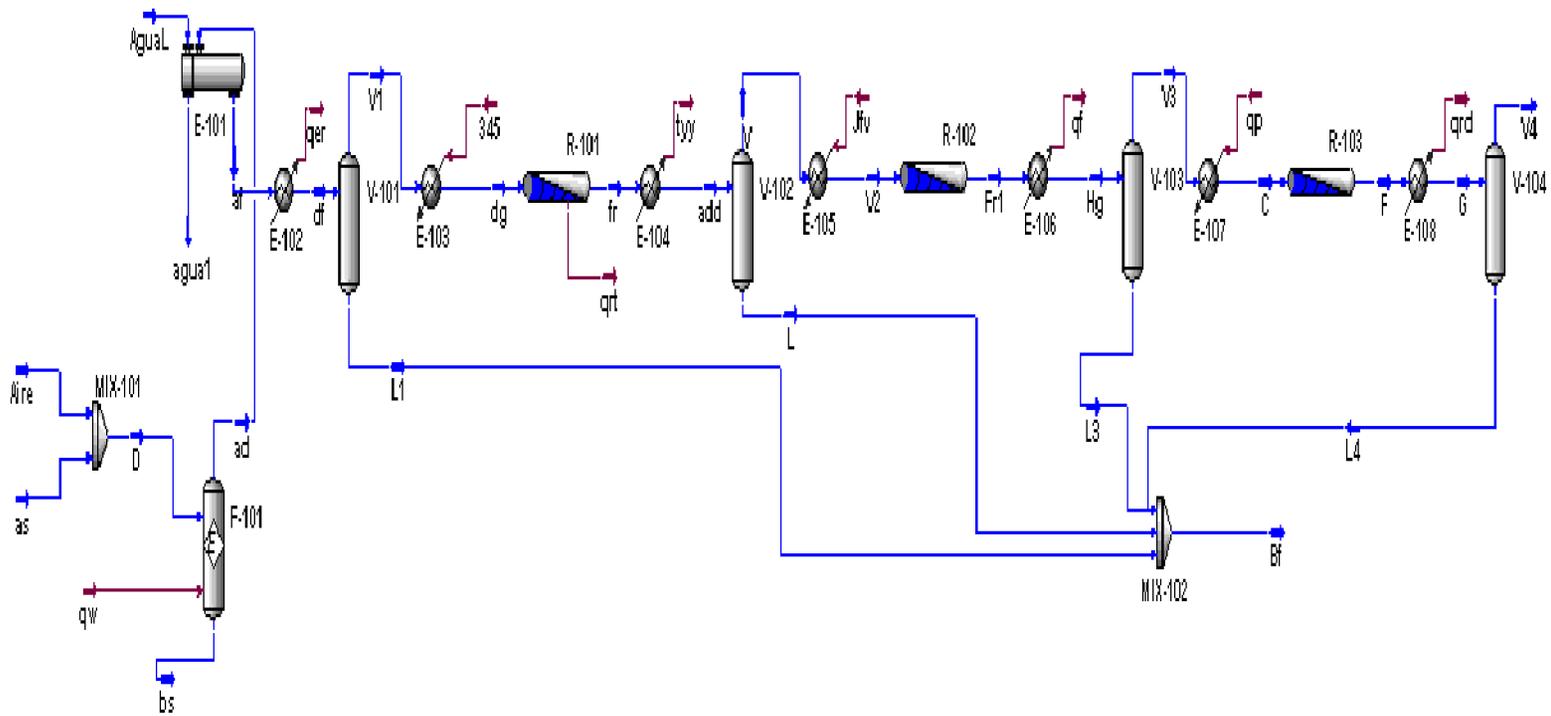


Figura 1. Diagrama de simulación de la planta de recuperación de azufre



Anexo 2: Casos de estudios en PSI.

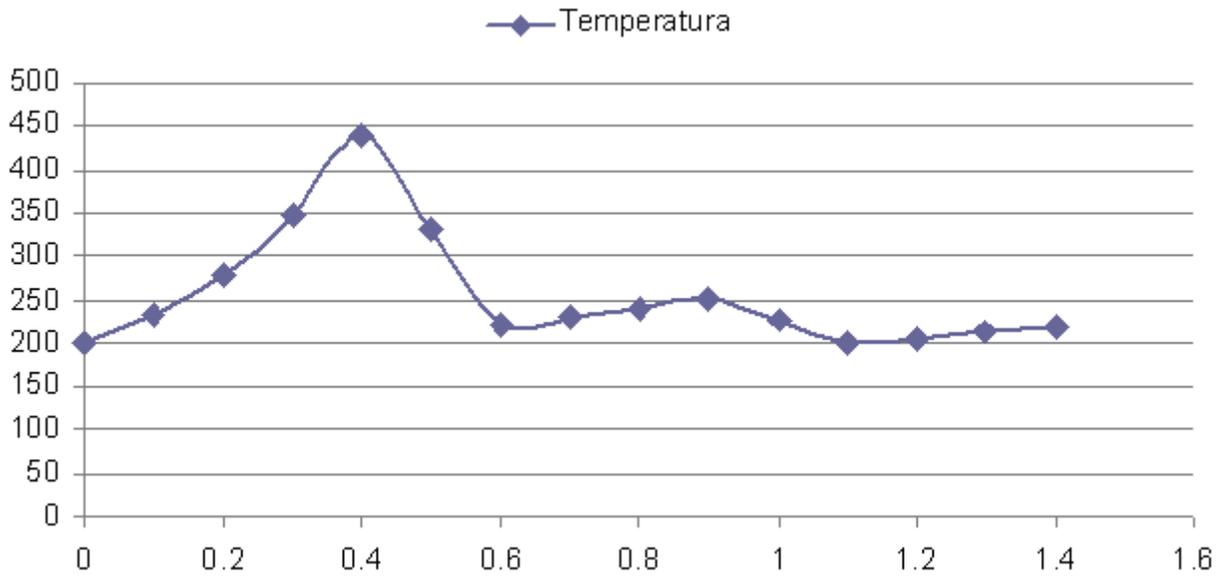


Figura 2. Perfil de temperatura en el convertor catalítico.



Anexo 3

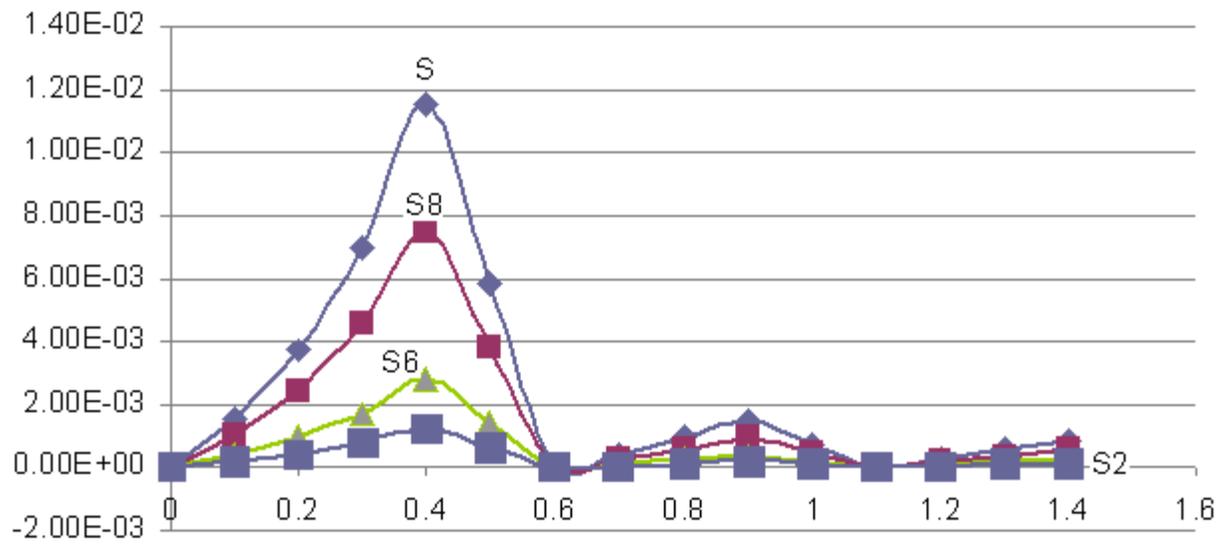


Figura 3. Perfil de composición en el conversor catalítico.



Anexo 4

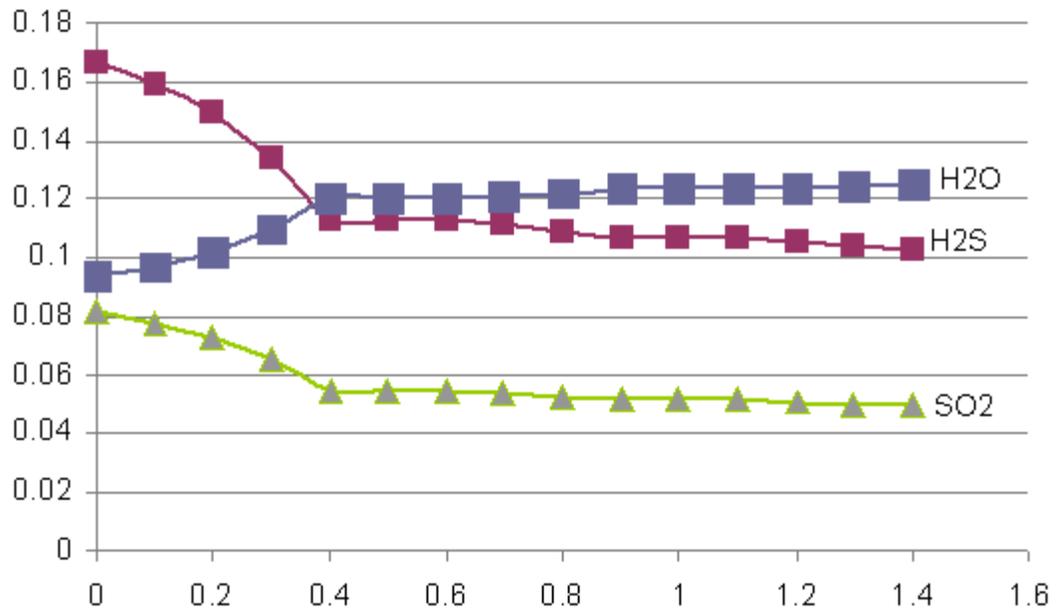


Figura 4. Perfil de composición en el R-101, R-102 y R-103.