



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“OBTENCION DE AZUFRE A PARTIR DE GASES DE REFINERIA”

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
MARGARITA ROSA AGUILAR SALAMANCA**

MEXICO, D. F.

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS 1979.
DE M.T. 8
ECHA _____
PROC _____



J U R A D O

PRESIDENTE	ING. EDUARDO ROJO Y DE REGIL
VOCAL	ING. ANTONIO FRIAS MENDOZA
SECRETARIO	ING. ALFONSO MONDRAGON MEDINA
1er. SUPLENTE	ING. JOSE LUIS HERCE VIGIL
2o. SUPLENTE	VICTOR MANUEL FLORES ZAVALA

T E M A

" OBTENCION DE AZUFRE A PARTIR DE GASES DE REFINERIA "

El Tema se desarrolló en la Biblioteca del Instituto Mexicano del Petróleo por

MARGARITA ROSA AGUILAR SALAMANCA

Siendo asesor del tema

ING. ANTONIO FRIAS MENDOZA

GRACIAS A

Eduardo

y Toño

I N D I C E

	Introducción	Pág. 5
I	Procesos existentes	10
II	Factores limitantes de los procesos	79
	II.A Variaciones de los procesos	94
	II.B Problemas de operación	114
III	Balances de materia y energía *	124
IV	Especificaciones de Equipo y Materiales de Construcción	152
	IV.A Diseño de equipo	152
	IV.B Materiales	157
	IV.C Catalizadores	162
V	Sistemas de control básicos	171
VI	Economías de Escala	176
VII	Consumo unitario de servicios	189
VIII	Conclusiones y Recomendaciones	195
IX	Bibliografía	199

I N T R O D U C C I O N

En la última década se ha enfatizado y exigido la promulgación de leyes de protección del ambiente. El azufre, ha sido una de las impurezas más castigadas, ya que se le atribuyen efectos altamente tóxicos. Esto, no obstante el hecho que, no se acepta universalmente una relación entre la exposición al -- dióxido de azufre y enfermedades. Se reconoce que este gas es tóxico, pero no se sabe a que concentración, ni durante cuanto tiempo. Hay quien piensa que los límites fijados son demasiado bajos y que el cuerpo humano resiste más cantidad y por más tiempo. (Ver Tabla 0.1, Ref.1).

Del mismo modo, hay quienes creen que el efecto del dióxido de azufre -- (SO_2) en la vegetación es determinante para ciertos cereales sensibles, como alfalfa, trigo, centeno, los cuales resisten indefinidamente concentraciones de 0.05 ppm, pero se ven afectados cuando los niveles alcanzados son del orden de 0.1-0.3 ppm; sin embargo, otras opiniones dicen que el SO_2 es necesario para la nutrición del vegetal y que resulta inconveniente encarecerlo.

Aceptando de cualquier manera, que el SO_2 presenta un peligro real, ¿qué podemos hacer al respecto? Es evidente que la concentración permisible de azufre en el efluente determinará la creación de plantas recuperadoras del mismo, pero conviene asimismo reflexionar en otros aspectos que se encuentran ligados, como el beneficio obtenido por el producto, la sacrificación de costos en favor de la protección del ambiente, el hecho de que se encuentren todavía nuevas -- fuentes de crudo amargo y la creación de nuevos y diversos procesos para disminuir el contenido de azufre de gases de refinería.

TABLA 0.1. Estándares de niveles máximos permisibles de óxido de azufre. (Ref. 1)

En los Estados Unidos

Estandar	Concentración ppm	Descripción
Primario	0.03	Media aritmetica anual
	0.14	Durante 24 hrs. máximo una vez al año
Secundario	0.02	Media aritmetica anual
	0.1	Durante 24 hrs. máximo una vez al año
	0.5	Durante 3 hrs. máximo una vez al año

En el estado de Texas

Flujo de gases de chimenea		Conc. a nivel cero	
PCM	lb/hr	Tiempo muestreo	ppm
500	34	5 min	0.35
1 000	58	1 hora	0.15
2 000	99	1 día	0.05
4 000	167		
6 000	227		
8 000	283		
10 000	335		
20 000	568		
40 000	964		
60 000	1 312		
80 000	1 634		
100 000	1 937		

En México

Absorbedores	0.013 - 0.054 ppm
Chimeneas	0.004 - 0.035 ppm

En Canadá

Máximo permisible en un día:	0.11 ppm
Media anual:	0.02 ppm

En Japon

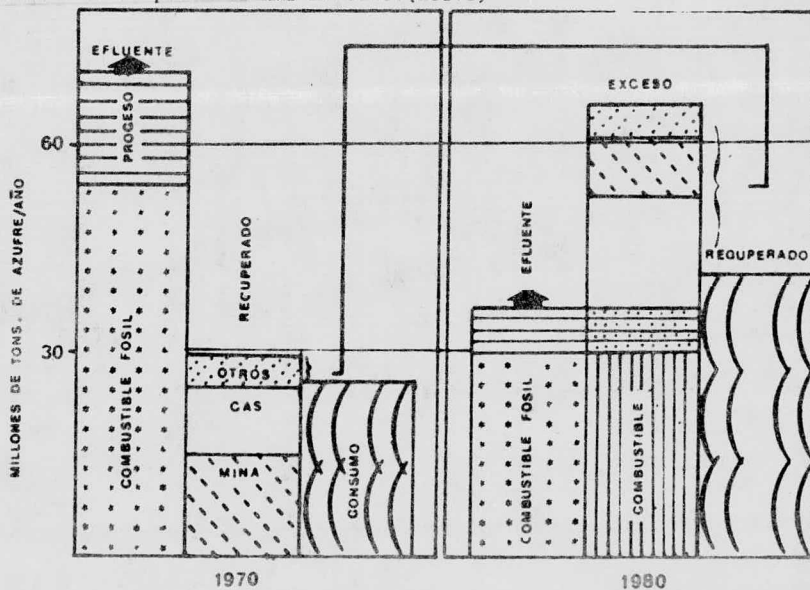
Media anual:	0.05 ppm
--------------	----------

En Alemania

Media diaria:	0.15 ppm
---------------	----------

Para lograr la utilización del producto se ha considerado la fabricación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y azufre puro (S), aunque las perspectivas que ofrece el mercado para este último no son muy alentadoras (Ref. 2). El efecto de fluctuaciones en el mercado, hace imposible calcular realmente la recuperación de la inversión, basado en el valor de venta del azufre. La mayoría de los operadores utilizan una base muy baja de recuperación (\$/ton de S producido), reconociendo que mientras mas se obligue a la desulfurización del ambiente, la situación del mercado empeorará. Sin embargo, la recuperación del azufre tiene la ventaja de ser un producto ampliamente utilizado como reactivo de base, comercializable, fácil de almacenar y de transporte mas económico. Ver Tabla 0.2.

Tabla 0.2. El problema del mercado. (Ref.2)



Realmente, solo si el costo de una cierta calidad ambiental se mantiene a un nivel aceptable, la misma se mantendrá. A menos que la inversión sea compensada con otras facilidades o reducciones, para evitar el cierre de pequeñas plantas (plantas hidroeléctricas o termoeléctricas de pequeña capacidad). La necesidad urgente de energéticos y al mismo tiempo de salvaguardar el ambiente presenta un complejo problema económico-energético-ambiental que es inminente resolver.

En años anteriores la desulfurización no era muy común puesto que, se podía conseguir crudo de bajo contenido de S, lo que dejaba otras alternativas, - desgraciadamente este ya no es el caso.

Se debe hacer notar que las refinerías en un pasado, se consideraban responsables de las mayores emisiones de SO_2 , en realidad contribuyen relativamente poco (ver Tabla 0.3). Casi todos los procesos de una refinería generan gases conteniendo ácido sulfhídrico (H_2S) o compuestos sulfurados de peso molecular variable. La mayor parte son generados en cracking térmico y catalítico, hidrodesulfurización e hidrocracking. Los gases producidos se utilizarán posteriormente como combustible, por lo que es conveniente quitar el azufre que contienen con anterioridad. Existen además los gases de combustión de hornos y calderas que contribuyen a las emisiones de las refinerías.

El crudo varía significativamente en su contenido de azufre, por lo tanto, el esquema del proceso de recuperación de éste, debe estar capacitado para manejar el máximo de azufre contenido en las emisiones del procesamiento de cualquier crudo.

La decisión sobre el mejor proceso depende de las características de la corriente gaseosa y de la interrelación de factores técnico-económicos exclusiva

TABLA 0.3 . Estimación potencial de emisiones anuales de dióxido de azufre en los Estados Unidos (millones de ton.)Ref. 3

	1970	1980	1990	2000
Plantas generadoras de electricidad	18.6	37.4	43.4	39.4
Fundición de metales	3.7	4.1	4.5	5.0
Refinerías de petróleo	1.4	1.2	0.9	0.8
Productos de combustión (de petróleo exepto combustible)	5.3	7.1	9.6	12.7
Misceláneos	5.2	4.0	3.2	2.7
Total	34.2	53.8	61.6	60.6

de cada situación. Las exigencias ambientales nos empujan a lograr para las reacciones involucradas conversiones cercanas al 100%, es por esto esencial obtener conversión máxima a costo mínimo.

El objetivo de este trabajo es hacer una recopilación de los procesos existentes para la obtención de azufre a partir de gases de refinería, analizando - cada uno de ellos y comparando las ventajas y desventajas de los mismos.

I PROCESOS EXISTENTES

Se utilizan principalmente dos productos como materia prima en las plantas recuperadoras de azufre: dióxido de azufre y ácido sulfhídrico. La fuente principal de SO_2 es el procesamiento de corrientes ricas en H_2S , el cual a su vez, ha sido generado durante procesos de endulzamiento, desulfurización, etc.

La corriente de H_2S puede ser, incinerada (producción de SO_2) o enviada a una planta productora de azufre directamente. De cualquier forma cada uno de estos procesos, resultará en emisiones de azufre.

En plantas de recuperación de azufre, como se verá mas adelante, el proceso Claus es la operación primaria de recuperación. Con algunas modificaciones, este proceso puede tratar gases ácidos en un amplio rango de concentraciones (5-100% mol). Además el proceso puede diseñarse de manera que, la presencia de impurezas: hidrocarburos, amoníaco, etc. no tenga un efecto dañino en la calidad del producto, ni en la operación de la planta.

Generalmente los gases salientes de una refinería contienen además del H_2S , productos como mercaptanos, disulfuro de carbono, sulfuros de carbonilo, en lo que concierne al azufre. Ver Tabla 1.1. Estos gases se tratan típicamente, con un absorbente, como aminas para recuperar el H_2S principalmente. El estandar de contenido de ácido sulfhídrico para los gases de refinería que se utilizaran como combustible es 0.1 gr/dscf. El H_2S que así se ha concentrado, será materia prima para la planta productora de azufre. (Ref. 4)

El azufre, elemento que nos interesa, puede existir en gran número de estados de oxidación. Cualquier proceso que lo involucre pasará a través de esta

TABLA 1.1. Fuentes de emisión de SO₂ en refinerías. (Ref. 4)

Operación	Fuente de emisión	Factor de emisión
Destilación atmosférica	Horno de comb. directo	2 Slbs/1000 scf §§
Destilación a vacío	Horno de comb. directo y fraccionadora Sistema de vacío	2 Slbs/1000 scf §§
Hidrosulfurización		47 lbs/1000 gal comb. §
Nafta	Calentador de proceso Regeneración catalítica	
Destilado	Calentador de proceso Regeneración catalítica	
Residuos	Calentador de proceso	
Reformado catalítico	Calentador de proceso Regeneración catalítica	47 lbs/1000 gal comb. §
Cracking catalítico (FCC)	Horno de precalentamiento Regeneración catalítica Caldera	2 Slbs/1000 scf §§ 525 lbs/1000 bbl alim. ° 525 lbs/1000 bbl alim. °°
Isomerización	Calentador de proceso Regeneración catalítica	47 lbs/1000 gal comb. §
Alquilación	Rehervidor del agotador	2 Slbs/1000 scf §§
Planta de Hidrógeno	Calentador	2 Slbs/1000 scf §§
Generador	Combustión de combustible	0.3 lb SO ₂ /10 ⁶ BTU &

§§ 'S' es el porcentaje de azufre en el combustible quemado

§ Calculado en base a un diesel con 0.3% de S

° Típico para las unidades FCC. El factor depende del contenido de S en la alimentación

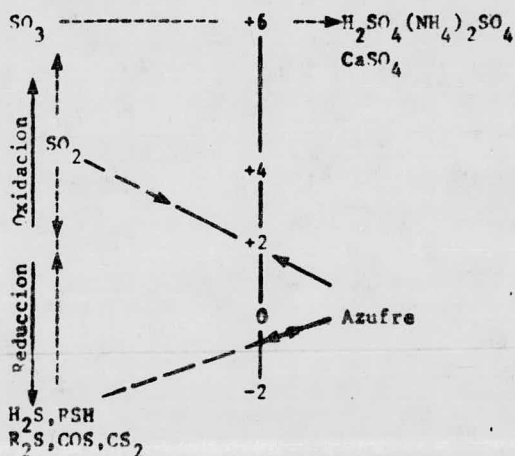
°° Este factor deberá ser ajustado por el contenido de S del combustible extra

& Calculado en base a un diesel con 0.3% de S, siendo menor al standar 0.8 lbSO₂/10⁶ BTU

escala de oxidación. Ver fig. 1.1. Los estados de oxidación mas comunes son -2 (H_2S), 0 (S), +4 (SO_2) y +6 (SO_3):

Fig. 1.1 ESCALA DE OXIDORREDUCCION PARA EL AZUFRE (2)

Principales formas de S en el efluente Estado de Oxidación Principales formas de S recuperado

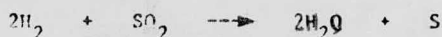


El estado de oxidación a la entrada de los procesos es por tanto -2 y +4, para la salida 0.)

La interconversión de -2 y +4 hacia 0, parecería ser algo muy simple, es decir que, solamente poniendo el agente oxidante o reductor apropiado, la reacción se llevaría a cabo en la dirección adecuada. Este es rara vez el caso.) El resultado total puede ser de +4 a 0, pero el camino seguido indirecto, por ejemplo +4, -2, 0 como en el caso de Beavon.

La naturaleza de los agentes oxidantes y reductores también varía ampliamente; H_2S es en sí un agente reductor, lo mismo que el SO_2 es un agente oxidante.)

Entre los agentes reductores que se utilizan mas comunmente se encuentra el hidrógeno (proveniente de gas natural reformado) que puede dar S (0):



aunque a veces, la reducción se efectúa hasta el estado de oxidación -2:



Otros agentes reductores son el monóxido de carbono CO, gas natural CH₄, los cuales tienen el inconveniente de favorecer la formación de compuestos indeseables.

-Portadores de oxígeno: compuestos que tienen la facilidad de transferir oxígeno a las especies que se van a oxidar con la ventaja de que pueden ser regenerados en un proceso de reciclaje. Estos compuestos son los que actuarán como agentes oxidantes. Pueden ser de tipo orgánico, o sencillamente el aire, agente oxidante por excelencia, aunque tiene la desventaja de diluir las concentraciones de los productos de combustión por la presencia de inertes.

Una clasificación muy general de los procesos, es separarlos de acuerdo al estado físico en que se realizan; principalmente procesos en fase gaseosa y procesos con una fase líquida al menos.

Los procesos en fase gaseosa tratan generalmente de una reducción global hasta azufre 0. Los procesos en fase solución se caracterizan por tener al menos un paso importante en fase acuosa.

Para la reacción de Claus, en general se lleva a cabo en fase gaseosa, aunque el hecho de que se utilice un catalizador, hace del mismo una fase heterogénea. Existen asimismo procesos que utilizan la reacción de Claus en solución.

Los procesos en fase acuosa, se utilizan preferentemente en gases con bajo contenido de H_2S (menor 1.5% mol) y cuando la producción máxima de azufre es del orden de 10 - 15 LTPD.

Un ejemplo de estos procesos se muestra en la fig. 1.2 en la cual se lleva a cabo absorción del H_2S en una solución ligeramente alcalina conteniendo un portador de oxígeno. La regeneración de la solución se hace por oxidación con aire, el cual actúa al mismo tiempo como agente transportista del S formado. Este es recogido en la superficie como una espuma, se filtra o centrifuga y se seca, quedando un polvo finamente dividido.

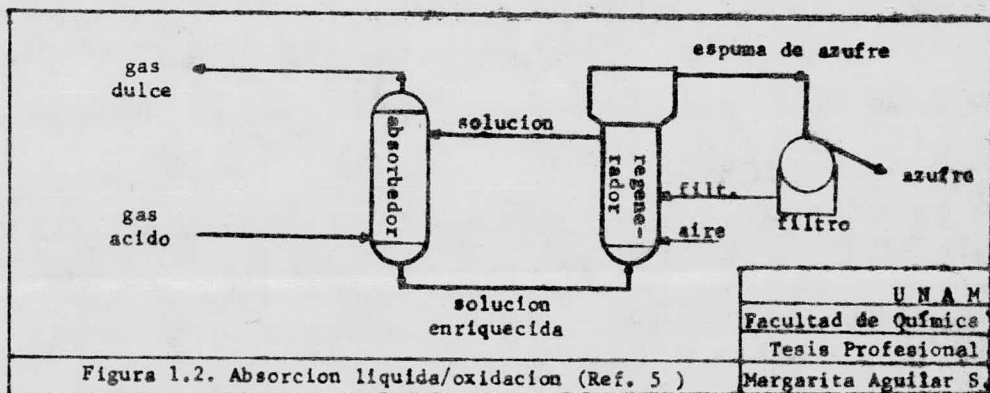


Figura 1.2. Absorción líquida/oxidación (Ref. 5)

Otras subclasificaciones pueden ser: absorción en seco/conversión catalítica, absorción líquida/conversión directa y absorción líquida/oxidación (como en el ejemplo que acabamos de citar). (Ref. 5)

Los procesos de absorción en seco, utilizan para ello óxidos de metal o carbon activado. El óxido de metal captura al SO_2 transformándolo en el sulfato correspondiente, éste es regenerado con un agente reductor y la corriente

rica en SO_2 se alimenta a una planta clásica de producción de azufre. Ejemplos de procesos de este tipo son el SFGD y el CBA, que se describirán con más detalle posteriormente.

Una clasificación real es difícil de realizar, ya que muchos de los procesos son una combinación de todas las posibilidades, por lo que la diferenciación dista mucho de ser neta. La importancia de estos procesos (Alkazid, Beavon, Cleanair) se basa en la manera particular de combinarlos y las altas eficiencias que pueden obtenerse de acuerdo a las modificaciones empleadas.)

Los criterios de diseño básicos de estos procesos son:

- 1) Instalaciones amplias; inversión y costos operacionales bajos.
- 2) Es deseable que se pueda regenerar el reactivo importante (catalizador); la no-regeneración es costeable solo si, se dispone de un reactivo muy barato y en gran cantidad. Además el producto de desperdicio no deberá tener problemas para desecharse, no contaminar el ambiente ni el agua. Por otro lado, los productos secundarios pueden ser rentables.
- 3) El tiempo de reacción deberá ser bajo, para evitar reactores grandes.
- 4) La caída de presión en el reactor debe ser pequeña. Una caída de presión de 25 pulgadas de H_2O , en un reactor a 150°C , corresponde a una pérdida de energía de 4,600 CV.
- 5) La operación debe ser relativamente simple, ya que estos procesos están generalmente conectados a procesos continuos.
- 6) Deberá cumplirse con especificaciones locales de contaminación, es decir, no permitirse emisión de cantidades significativas de SO_3 ni H_2S .
- 7) El proceso no deberá interferir con el diseño normal de plantas ya establecidas, de preferencia.



Es el cumplimiento del punto 6, arriba mencionado, el cual ha provocado la creación de otros procesos, especiales para el tratamiento (desulfurización) de los gases de salida de plantas productoras de azufre.

Aun y cuando, la cantidad total de compuestos sulfurados, originada de unidades Claus, es pequeña (del orden de 7 000 - 12 000 ppmv), comparada con las emisiones originadas por combustibles quemados, la desulfurización de estas emisiones ha recibido ahora especial atención, por las siguientes razones:

- 1) Las unidades Claus, se estan volviendo fuentes importantes de emisión, debido a la exigencia de que los productos derivados del petróleo y gases combustibles contengan menor cantidad de azufre, mas el aumento en el consumo de éstos, lo que resulta en el aumento de capacidad de dichas plantas.
- 2) La concentración de compuestos sulfurados en el gas de salida, es mayor comparada con la de los gases de combustión de plantas generadoras.

Los procesos para la desulfurización del gas de cola de estas plantas, se clasifican en dos:

[-Procesos Claus a baja temperatura.- consisten en la continuación de la reacción del mismo, a temperaturas que favorecen mas el equilibrio termodinámico. Bajo la temperatura de rocío, pero por encima de la de solidificación.

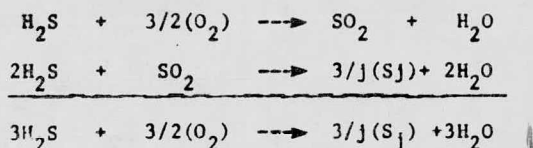
-Procesos de concentración/conversión.- primero convierten todo el azufre presente a ácido sulfhídrico, lo aislan concentrándolo, para despues convertirlo a elemento azufre; el proceso de conversión puede ser intrínseco al mismo o se puede reciclar a la planta principal.]

Ejemplos de procesos que fueron desarrollados con este propósito son: el - Beavon, SCOT, Aquaclaus, Sulfreen, IFP, ASR Sulfoxide, Citrato y otros. La combinación de estos procesos con el de Claus (Claus-Beavon) da eficiencias globales mayores al 99%.]

PROCESOS EN FASE GAS

CLAUS

La manera más común para la producción del elemento azufre a partir de gases de refinería ha sido mediante la utilización del proceso de Claus modificado, el cual se basa en la reacción del mismo:



-Historia de la tecnología: El proceso original de Claus fue desarrollado en 1890 e involucraba la oxidación en fase gaseosa del ácido sulfhídrico con aire sobre un catalizador de bauxita o de fierro, en un solo reactor, de acuerdo a la siguiente reacción:



El primer paso hacia adelante significativo fue hecho hasta 1937 por I.G. Farbenindustrie. En vez de quemar el H_2S directamente sobre el catalizador, un tercio se quemaba por completo hasta dióxido de azufre, en la cámara de combustión de una caldera.

Posteriormente Gamson y Elkins contribuyeron con valiosa información como: termodinámica de la formación de azufre, procesos de cálculo del equilibrio y datos del rendimiento de la oxidación de H_2S y COS .

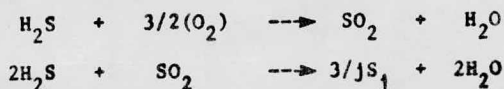
Actualmente la tecnología de la generación de azufre se resume en general, en unidades que contienen un horno en el cual se produce azufre, de forma no-ca-

talítica a partir de la combustión de aire y H_2S , el horno está seguido de una combinación de reactores catalíticos y condensadores para recuperar más azufre.

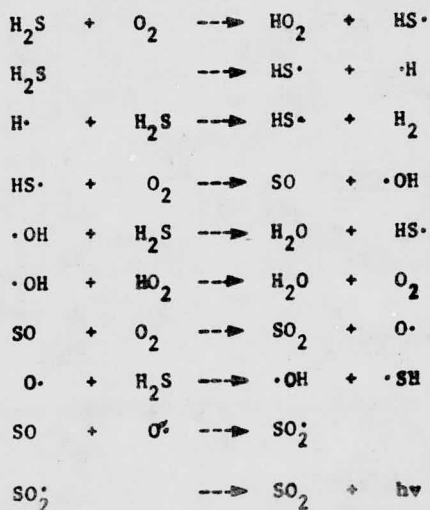
(Ref. 6).

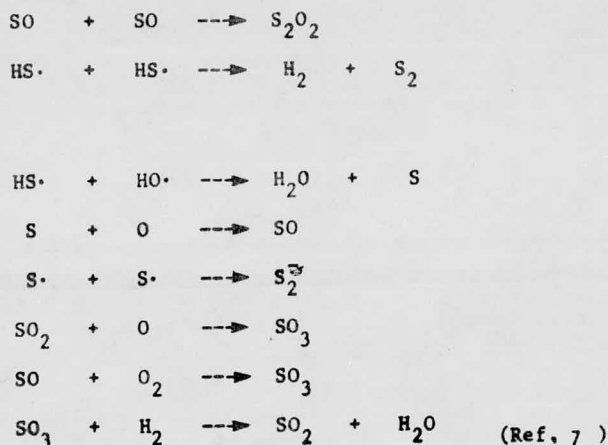
-Aplicación: para la conversión de ácido sulfhídrico en azufre de alta pureza.

-Descripción: el proceso Claus se basa, como ya hemos mencionado anteriormente, en la combustión de sulfuro de hidrógeno bajo condiciones escrupulosamente controladas, para lograr una relación de H_2S/SO_2 de 2 a 1 en los productos de combustión y subsecuentemente hacerlos reaccionar en lo que se conoce como reactor térmico, donde se logra un 50-70% de la conversión total de la planta. Las principales reacciones que ocurren en el proceso de combustión son: ($T=980-1200^\circ C$)



donde la 'j' representa las formas moleculares posibles del vapor de azufre. Existen sin embargo en esta región de alta temperatura, muchas otras reacciones que se realizan por un mecanismo de radicales libres, de las cuales son ejemplo:





Los gases calientes producidos por la reacción se enfrían en la caldera generadora de vapor primeramente, y aun mas en el primer condensador, donde el azufre producido en el horno es separado.

Despues de recalentar los gases, éstos entran al primer reactor o convertidor catalítico donde se forma mas azufre. Este se separa inmediatamente en el segundo condensador. Los gases pueden volverse a calentar y alimentarse a un segundo reactor, donde se producirá aun mas azufre. Dependiendo de la concentración de H_2S en la alimentación, se utilizarán una o mas etapas catalíticas y se escogerá el catalizador adecuado; eficiencias de conversión cercanas a 98% pueden lograrse.

La reacción principal que ocurre en los catalizadores es la de H_2S y SO_2 para producir azufre. Esta reacción es exotérmica y como los reactores son adiabáticos, la temperatura de los gases ira aumentando, y el recalentamiento necesario sera menor.

Puede demostrarse con la estequiometría de las reacciones involucradas que, no importa el grado de conversión del H_2S en las reacciones de combustión, siempre se requerirá aquella cantidad de oxígeno que reaccionará con un tercio del H_2S en la alimentación para convertirlo a SO_2 .

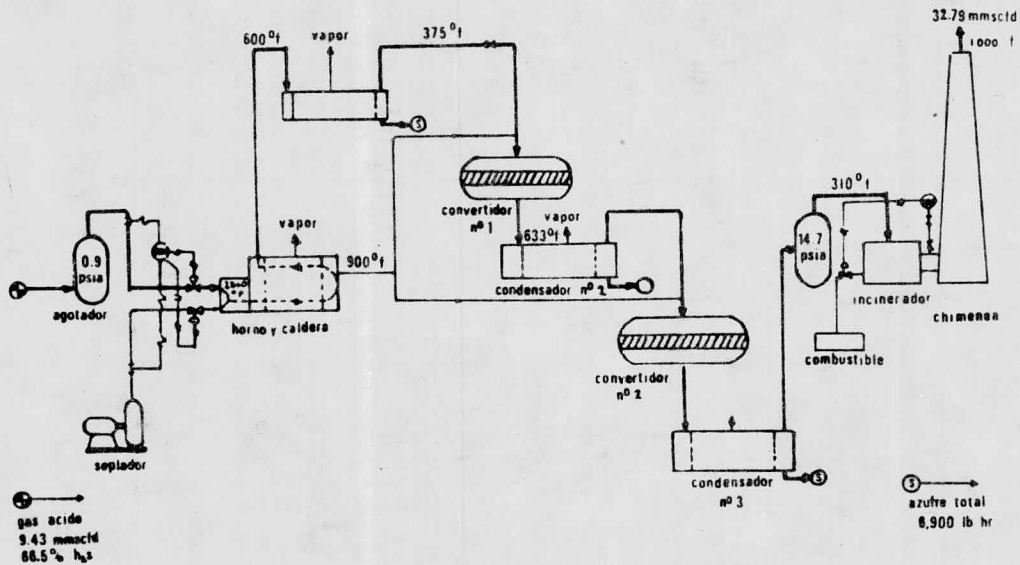


Fig. 1.3. Diagrama de flujo para un tipo de Unidad Claus. (Ref. 8)

UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

El gas, después de pasar por el último condensador, se pasa por un tanque separador con malla, para asegurar que no se pierde azufre y de ahí se manda a incineración. El azufre se almacena en un pozo si se encuentra como líquido, o en almacenes, según su forma de presentación. Ver fig. 1.3

La cantidad de oxígeno necesaria para la producción de SO_2 , puede ser añadida al total de la corriente de alimentación, en cuyo caso la planta se conoce como sistema 'once-through' (OT); o, el oxígeno puede mezclarse con solo un tercio de la alimentación y los dos tercios restantes bypasarse alrededor de la cámara de combustión, en este caso la planta se diseñara con el sistema 'split-stream' (SS) o '1/3-2/3'.

En el sistema OT se forma una cantidad considerable de azufre en el horno mientras que en el sistema SS la cantidad formada es insignificante. En cualquiera de los dos sistemas hay que poner la misma cantidad de aire y en ambos casos, los productos resultantes de la combustión tendrán el mismo ratio de 2 de $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$.

En general, el OT da la eficiencia global mas alta de recuperación de S, si el mismo se condensa totalmente antes de entrar al primer reactor catalítico. Este esquema permite asimismo el máximo aprovechamiento del calor generado a un nivel alto de temperatura. Sin embargo, cuando la alimentación contiene poco H_2S (menor de 20-25%) o que es poco con respecto a los otros constituyentes inertes (principalmente CO_2), conviene mas el sistema SS, puesto que resulta muy difícil mantener la combustión, debido a una temperatura de flama muy baja.

Con el método SS, esto no sucede, pues no hay exceso de inertes en la alimentación que diluirían el calor de reacción, consecuentemente, la temperatura se encontrara varios cientos de grados por encima de la temperatura que

se lograría, utilizando el otro sistema. Sin embargo, no deberá dejar de considerar la alternativa de precalentar el gas en el sistema OT.

Los tipos y cantidades de hidrocarburos que entran al quemador, tienen un efecto en el contenido de carbono y el azufre formado. Los aromáticos y las olefinas forman carbon mas fácilmente que las parafinas.

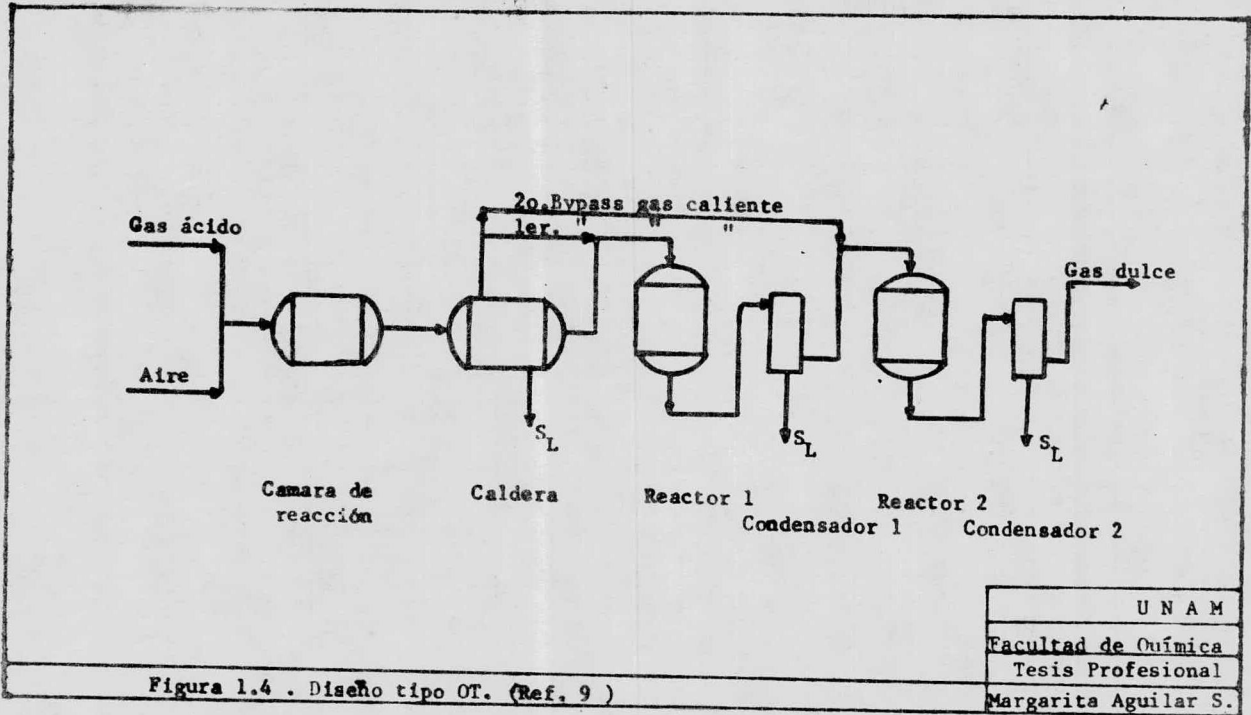
La configuración del SS, permite que 2/3 de la corriente bypaseen el horno y por lo tanto la cantidad de carbon formada es menor. El carbon es el responsable de la contaminación del catalizador y de el oscurecimiento del azufre.

La formación de productos indeseables como CS_2 Y COS es también función de los hidrocarburos, de nuevo el sistema SS conviene mas, pues disminuye la formación de estos.

En general, si se va a emplear un lecho catalítico, el diseño OT debe escogerse en comparación con un diseño SS que utilice solamente un lecho catalítico. El diseño del SS con un solo lecho dará un rendimiento neto de 82%, debido a que todo el azufre formado se formó en un solo paso catalítico.

En contraste, el OT incluye dos pasos de formación de azufre. Las cifras correspondientes al primer paso, o sea, al térmico es de 60% y al catalítico es de 65%. En consecuencia, el OT es aproximadamente 4% mas eficiente que el SS: $60\% + .65(40) = 86\%$. La diferencia de rendimiento en los reactores se debe a que en el OT hay un poco de azufre a la entrada del reactor. Ver figs. 1.4 y 1.5.

El numero óptimo de pasos de conversión, resultará ser un balance entre el costo de la inversión y la eficiencia lograda. Con tres pasos catalíticos, una planta es capaz de lograr una eficiencia de 97%, la adición de un cuarto reactor nos dara eficiencias encima de 99%. (Ref. 7)



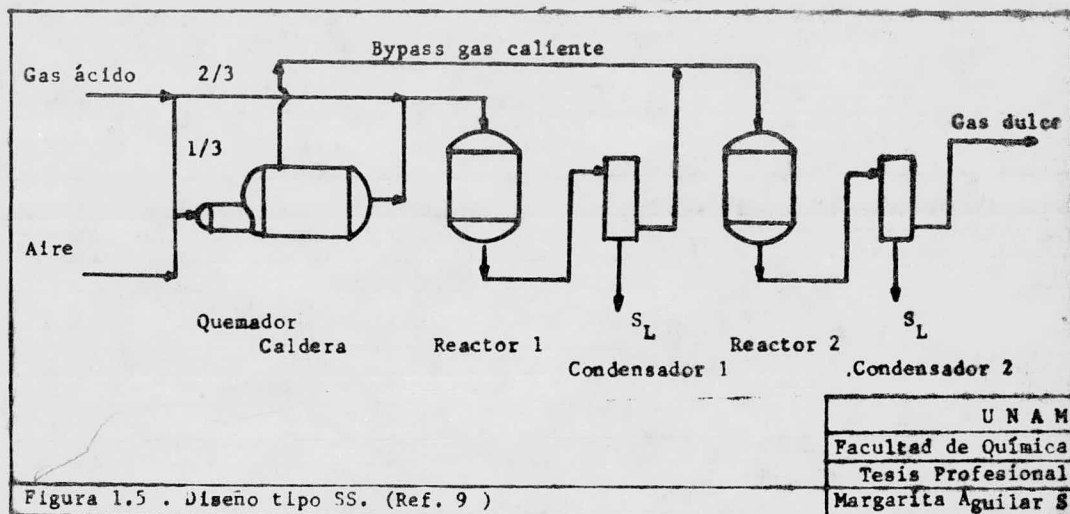


Figura 1.5 . Diseño tipo SS. (Ref. 9)

Las condiciones de operación para cada reactor deben seleccionarse de forma a que todo el azufre formado se encuentre siempre en estado gaseoso, como vapor, es decir, que la temperatura de la mezcla de reacción este por encima del punto de rocío del azufre. Si llegásemos a violar esta regla, el catalizador se desactivará por contaminación con azufre adsorbido.

Para promover la reacción, es que existen las etapas de separación del azufre en los condensadores. El hecho de separar el azufre, permite reducir la temperatura en los reactores sucesivos, sin bajar hasta el punto de rocío. Ver fig. 1.6 .

Para realizar el recalentamiento que es necesario antes de alimentar los gases al siguiente reactor, existen cuatro metodos básicos que se han utilizado:

1. Bypass de gas caliente
2. Quemadores en línea

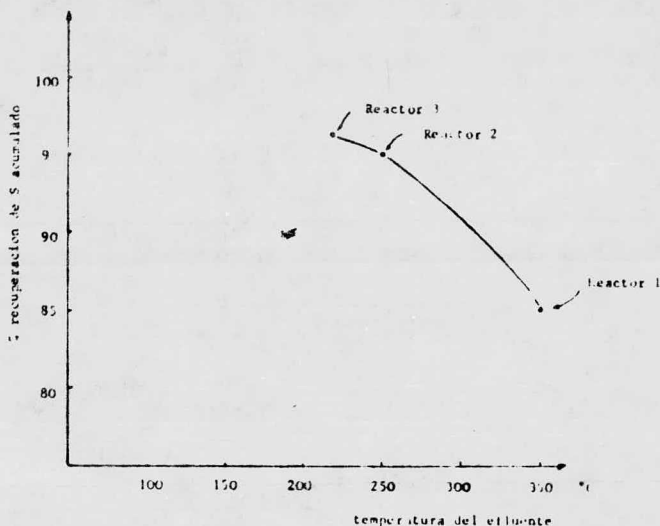


Fig. 1.6. Efecto de la temperatura del efluente del reactor en una unidad Claus. (Ref. 10)

3. Intercambiadores gas-gas

4. Calentadores indirectos.

Una de las diferencias principales en el diseño de plantas de azufre, es el método que se elija para el recalentamiento. Cuando es necesario se emplean una o una combinación de las técnicas descritas en la Tabla 1.2. Ver figs. 1.7-1.10 .

Historicamente, los primeros utilizados, fueron los intercambiadores gas-gas en plantas de azufre; después se favoreció el uso de quemadores en línea. En los últimos diez años, estos quemadores han sido ampliamente utilizados.

El uso de recalentamiento con vapor empieza ahora a tener mas auge, pues es el mas confiable, y seguramente conviene utilizarlo cuando se necesita purificar el gas de salida de la planta.

TABLA 1.2. Métodos de recalentamiento para el gas de proceso(Ref. 11)
(después de la condensación y antes del siguiente reactor)

<u>Método</u>	<u>Ventajas</u>	<u>Desventajas</u>
Bypass de gas caliente. Recalentamiento directo. Mezcla efluente horno y gas proceso.	Respuesta rápida a ajustes de control. Requiere la menor inversión. Un solo quemador y un solo punto control H_2S/SO_2 .	Todo el H_2S presente en alimentación no pasa a través todos los reactores, entonces rendimiento reducido.
Quemadores en línea. Recalentamiento directo, Oxidación <u>in situ</u> .	Respuesta rápida a ajustes de control. Seguido se requiere quemador adicional para regeneración intermitente del cat. en este punto. Costo adicional despreciable.	El control resulta mas difícil; cada quemador, otro punto de control de H_2S/SO_2 . La desviación de estequiometría aumenta en función de # de quemadores, rendimiento reducido. También, porque no todo H_2S pasa por reactor. Requiere <u>a</u> dición de combustible para el 3er. reactor. Efectos de dilución.

TABLA 1.2. Continuación

<p>Intercambiadores gas-gas. Recalentamiento <u>in</u> directo con gas de proceso, a través superficie de cambiador.</p>	<p>Alto rendimiento global de conversión.</p>	<p>Requiere la mas alta inversión. Intercambiador grande, pues bajo coeficiente transferencia (5BTU/hr ft² °F) Limitado por temp. recalentamiento corriente disponible. Respuesta lenta al control. Ensuclamiento superficie intercambio.</p>
<p>Calentadores indirectos con vapor, a través de superficie de cambiador.</p>	<p>Mejor rendimiento global de conversión.</p>	<p>Requiere mas inversión que métodos de recalentamiento directo. Vapor a 27 o mas atm. Incapaz de lograr la temp de -- 340-370°C para hidrólisis COS, CS₂ con cat. Co Mo.</p>
<p>Sin recalentamiento</p>	<p>Menor costo inversión, planta mas simple</p>	<p>Menor conversión. El -- grado de enfriamiento y por tanto condensación S limitado en c/condensador menos el último.</p>

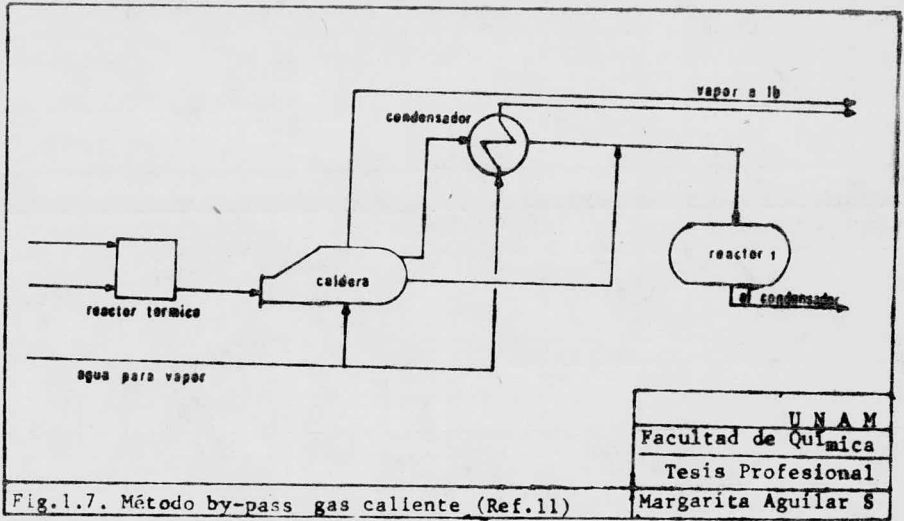


Fig.1.7. Método by-pass gas caliente (Ref.11)

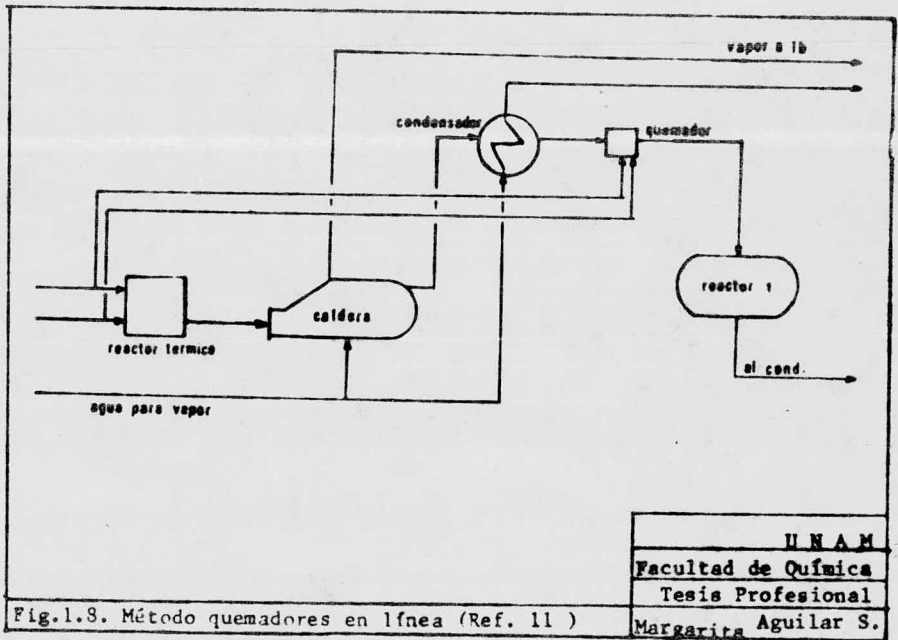


Fig.1.8. Método quemadores en línea (Ref. 11)

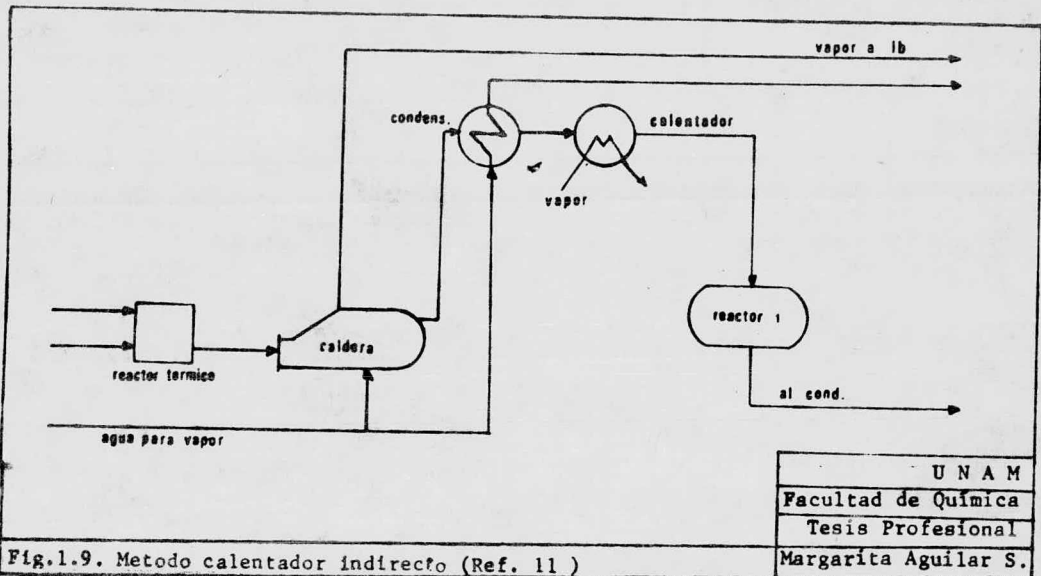


Fig.1.9. Metodo calentador indirecto (Ref. 11)

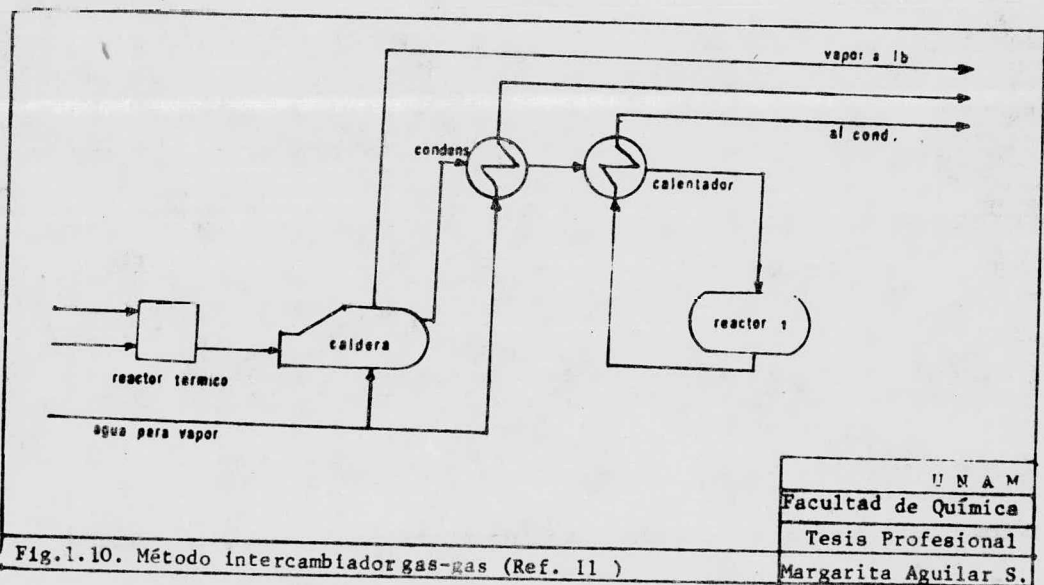


Fig.1.10. Método intercambiador gas-gas (Ref. 11)

El inconveniente que presentan los quemadores en línea, es la dificultad de controlar el proceso; el intercambiador gas-gas tiene menor eficiencia. La opción final dependerá del factor económico y del rendimiento calculado para un proceso utilizando cualquiera de los métodos.

Resumiendo, adelante se indican los factores claves que deben considerarse en el diseño y operación de unidades Claus:

1. Deberá seleccionarse el tipo general del proceso, es decir, elegir entre uno OT o un SS. Si el gas ácido contiene 30-40% mol de H_2S o mas, hay que elegir el OT puesto que da el mayor rendimiento de S y permite máxima recuperación de calor a altas temperaturas. Este paso requiere suficiente tiempo de residencia para permitir la reacción entre el SO_2 generado y el H_2S , la cual se lleva a 1 100°C sin catalizador, como ya habíamos mencionado. Los gases que pasan ahora a la caldera, se enfrían típicamente a 290°C.
2. El uso de un condensador a la salida de la caldera para condensación del azufre producido en el paso de conversión termica. Prever asimismo el hecho de que el gas deberá ser recalentado antes de entrar al primer convertidor.
3. Escoger el esquema de recalentamiento entre el condensador y el reactor, considerando que la temperatura a la entrada de los reactores es generalmente 200 - 220°C, menos para el primer convertidor que es 230 - 260°C.
4. Utilizar decididamente mallas en los canales de salida de los condensadores y un recipiente de separación con malla al final del proceso, para impedir la pérdida de azufre por arrastre y asegurar la alta eficiencia.
5. Almacenar el azufre como líquido en un pozo de concreto, pero si el líquido no puede enviarse en pipa o en tren, almacenarlo como sólido. (Ref. 12)

SULFREEN (Lurgi-SNPA)

-Aplicación: para recuperación de azufre del gas de salida de Claus, basándose en la reacción del mismo, hasta niveles de 2 000 - 2 500 ppmv.

-Descripción: el gas de entrada es liberado del resto de azufre que pasa en forma de rocío después del Claus, en una torre de lavado y sale a 118-135°C (es decir, ligeramente por encima del punto de licuefacción del mismo) hacia los reactores adsorbentes, de los cuales cuatro operan de forma continua, mientras que uno es regenerado y el otro enfriado de la temperatura de regeneración a la de operación.

En los reactores, la corriente fluye hacia abajo y cuando uno de ellos queda completamente cargado, la corriente es enviada a un nuevo reactor y el primero se regenera.

La regeneración se hace con gas caliente proveniente de un horno, dicho gas pasa a través del reactor, de un condensador de azufre y de una torre de lavado en circuito cerrado. Parte del gas de regeneración frío, es usado para enfriar el reactor completamente regenerado.

Originalmente el proceso usaba como catalizador carbon activado, pero un catalizador de alúmina se utiliza ahora puesto que es comparable en actividad al carbon activado con la ventaja de que puede ser regenerado a temperaturas mucho más bajas.

Para disminuir aun más el nivel de emisión de azufre, se puede adicionar una etapa extra, en la cual el gas de salida de la primera etapa, se mezcla con un exceso de aire para la reacción:



y pasa a través de otro reactor. La concentración en el efluente se reduce a 10 ppm (Ref. 19) Ver Fig. 1.11

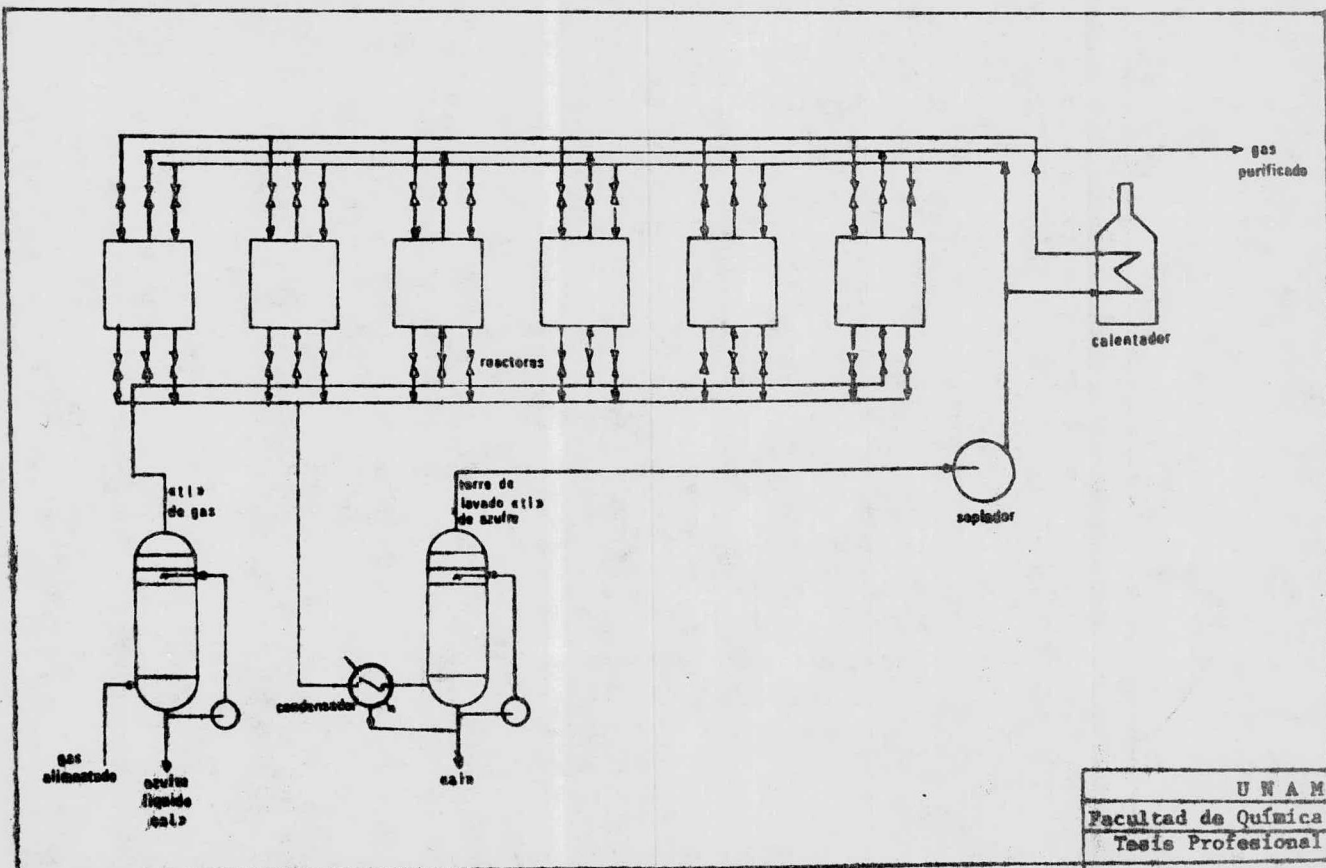


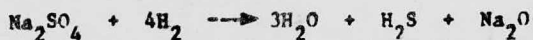
Fig. 1.11. Diagrama de flujo del Sulfreen (13)

U N A M
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

ALKALIZED ALUMINA (Bureau of Mines)

-Aplicación: para corrientes de SO_2 diluido en menos de 3000 ppm, el cual será concentrado, por ejemplo, en gas de salida de un Claus.

-Descripción: a temperatura relativamente alta (345°C) el gas de proceso es alimentado a un reactor catalítico de lecho empacado, consistente en un precipitado de Na_2O y Al_2O_3 . La absorción provoca la oxidación de SO_2 y la reacción subsecuente con el óxido de Na para formar el sulfato. En el siguiente paso del proceso el absorbente saturado de SO_2 es enviado a un regenerador en el cual se alimenta un gas reductor (gas de síntesis del reformador) que reduce el Na_2SO_4 a 650°C y presión atmosférica dando H_2S y óxido de sodio regenerado y combinado aún con la alúmina. Las reacciones son:



El catalizador regenerado es reciclado y el H_2S convertido al elemento S mediante la reacción estandar de Claus (Ref. 3). Ver fig.1.12

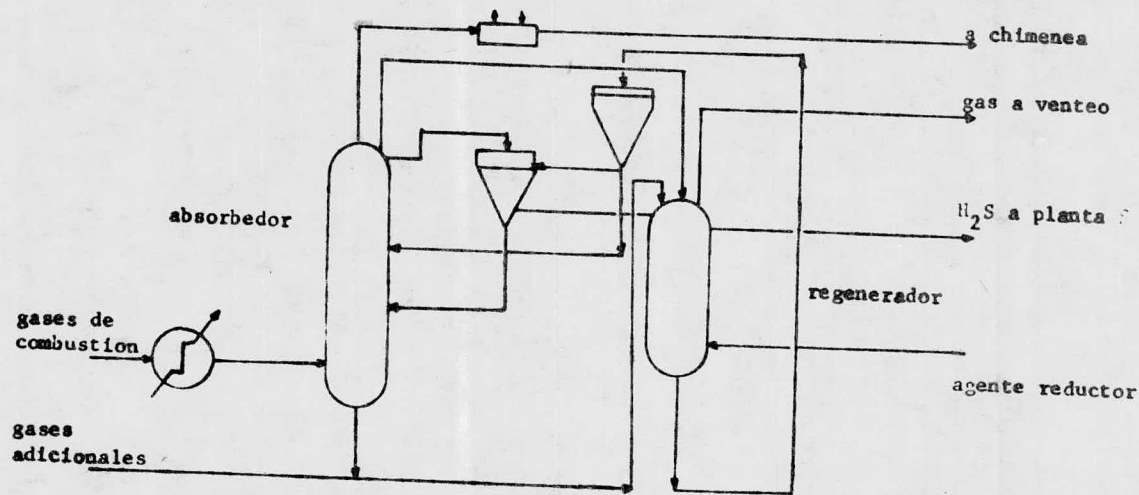


Fig. 1.12. Diagrama de flujo de Alúmina Alcalina (3)

WESTVACO (Westvaco)

-Aplicación: capaz de lograr niveles muy bajos de emisión de SO_2 con recirculación a la unidad Claus.

-Descripción: el proceso se basa en la recuperación de SO_2 de gases de salida de un Claus, con carbono y en la conversión del mismo a azufre. Cuando se encuentra H_2S , como en el caso de las refinerías, el proceso se simplifica aun mas.

En el paso de recuperación de SO_2 , realizado a $65-150^\circ\text{C}$, el carbon activado cataliza la conversión del dióxido de azufre, oxígeno y vapor de agua en ácido sulfúrico. Dicho ácido queda adsorbido en los poros del catalizador.

La conversión del ácido a SO_2 se realiza mediante la reacción con ácido sulfhídrico en el regenerador/stripper. El sulfuro de hidrógeno convierte primero homogéneamente la proporción deseada de ácido sulfhídrico a azufre cero a 150°C en el lecho fluidizado. Subsecuentemente la mezcla conteniendo ácido y azufre se calienta hasta 320°C para producir SO_2 concentrado, el cual se recicla al principio del Claus. El proceso regresa una corriente con 90% de SO_2 .

El carbon es regenerado, enfriado y reciclado para nuevo uso.

Para obtener azufre, puesto que es opcional, unicamente se requiere aumentar la relación de H_2S y H_2SO_4 hasta 3 para producirlo. El azufre se vaporiza posteriormente del carbon activado, se pasa a un condensador y se recupera en forma líquida. (Ref. 14). Ver fig.1.13 .

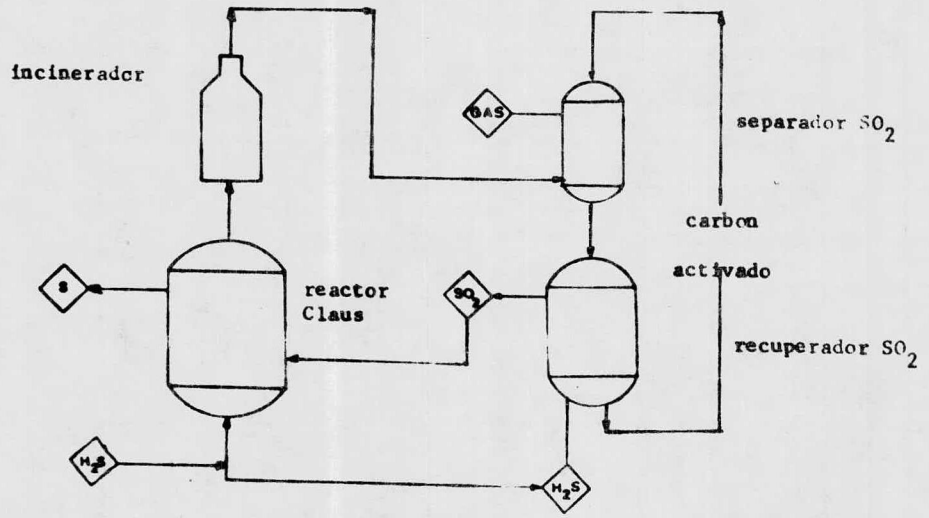


Fig.1.13. Diagrama de flujo de Westvaco (14)

UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S

RESOX (Foster Wheeler Energy Corp.)

-Aplicación: para conversión de corrientes con SO_2 concentrado (20% vol) a líquido de alta pureza.

-Descripción: después de preparar el carbon, el cual se usa como catalizador para la siguiente reacción en presencia de vapor:



se alimenta al reactor por gravedad. La alimentación de SO_2 fluye a contracorriente, gracias a la inyección de aire en la parte baja del recipiente. El tiempo de residencia a presión atmosférica es de 3-4 segundos con η de 90 - 95%.

La temperatura de reacción varia entre 600 y 815°C, en el límite superior de temperatura cuando se usa antracita y en el límite inferior cuando se trata de carbon bituminoso.

Mientras que una reacción rápida entre SO_2 , vapor de H_2O y carbon requiere normalmente una temperatura mas elevada, se encontró que en presencia de ambos (SO_2 y H_2O) surge un efecto sinérgico que promueve ambas reacciones y por lo tanto el SO_2 se reduce a una temperatura prácticamente baja.

El S es recuperado por condensación a la salida del reactor, a 160°C, con generación de vapor de 50 psi, el cual mantiene a 130°C el tanque de almacenamiento de S; los gases restantes se incineran antes de ventearse a la atmósfera. (Ref.15). Ver fig.1.14.

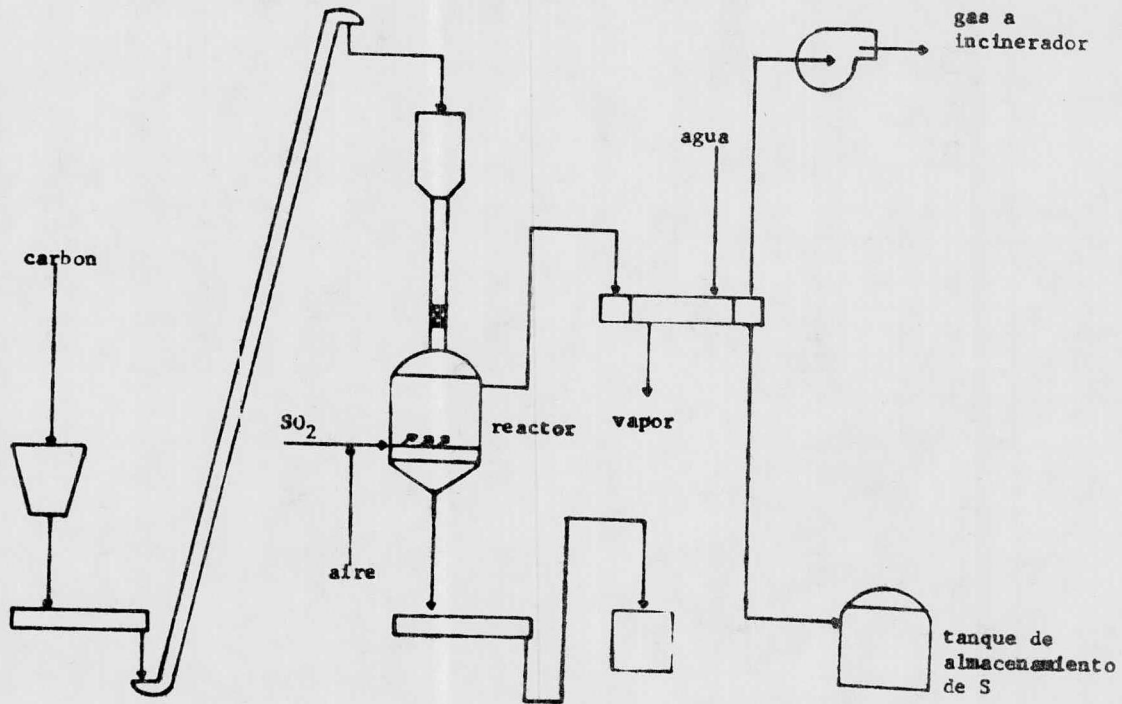


Fig.1.14. Diagrama de fluio de Reaox (15)

UNAM
Facultad de Quimica
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

CBA (Cold Bed Absorption, Amoco)

-Aplicación: proceso capaz de obtener una eficiencia global de recuperación de azufre de 98.5-99.5% combinado con una unidad Claus.

-Descripción: en vez de ser una unidad extra adicionada al final de la unidad Claus, este sistema de Claus a baja temperatura se construye íntegramente en la planta principal; por lo que no es necesario tener instalaciones de regeneración aparte, solo se necesita un reactor extra.

El gas de alimentación entra normalmente con el aire estequiométrico necesario al horno, para convertir un tercio del ácido sulfhídrico en SO_2 . Una parte de los gases de combustión a 460°C , se bypassea del condensador de salida del horno, cuyo efluente gaseoso se encuentra a 190°C .

La combinación de estas dos corrientes nos da una tercera a 370°C la cual se usará, al principio del ciclo para la regeneración del reactor C (Ver fig.15). El azufre presente en el catalizador es desorbido y recuperado a 130° en el condensador 4, a través el cual se hace pasar el gas antes de ser enviado al reactor A.

En el reactor A, el gas es mezclado con suficiente gas a 370° elevando así su temperatura a 230°C y reacciona bajo las condiciones normales de Claus. Después de ser enfriado en el condensador 2 hasta 130°C se envía directamente al reactor B, donde se lleva a cabo la reacción a baja temperatura.

Después de haber recuperado el azufre en el condensador 3, el gas se envía al incinerador.

Una vez que se ha completado la regeneración en el reactor C; la temperatura del gas que sale, aumenta considerablemente. La proporción de gases del horno se reduce hasta que la temperatura del gas entrando al reactor C descienda a 230°C

(período de enfriamiento) para que el reactor trabaje nuevamente a las condiciones normales del Claus. Mientras tanto, la alimentación de gas caliente al reactor A es cerrada, por lo que el gas entrante llega ahora a 130°C.

Eventualmente, cuando el reactor B necesite regeneración, la temperatura de la alimentación gaseosa se aumentara nuevamente a 370°C y la cantidad alimentada al reactor C se restringirá, de manera que, al ser mezclado con el efluente del condensador 3 (desviado ahora del incinerador) su temperatura se mantenga a no mas de 230°C.

El gas a 370°C entra ahora al reactor B y el efluente del condensador 2 es enviado a incinerar. La planta esta operando ahora como al principio del ciclo, excepto que los reactores han intercambiado funciones. (Ref.10 y 13).

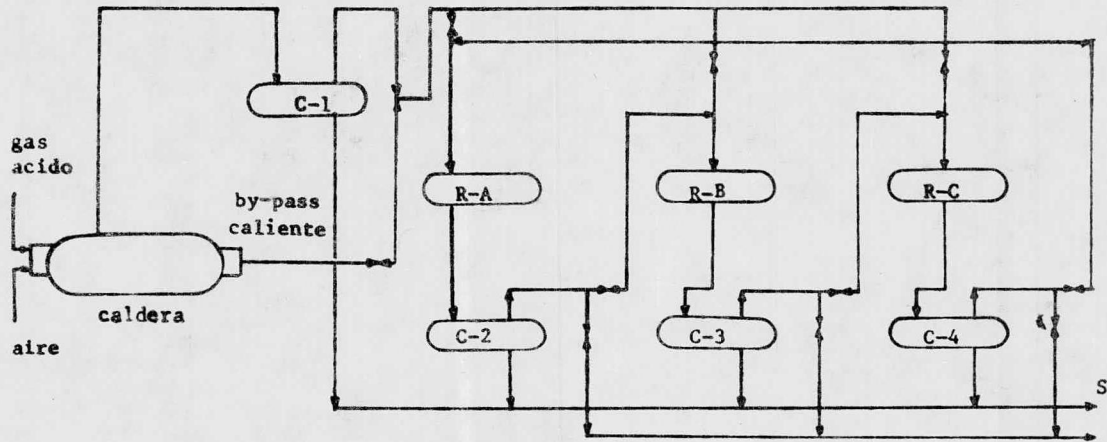


Fig.1.15. Diagrama de flujo de CBA (13)

U N A M
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S

S F G D (Shell Flue Gas Desulfurization)

-Aplicación: producción de S a partir de gases de combustión en una refinería, principalmente SO_2 .

-Descripción: Los gases a procesar son pasados a través del reactor, el cual es ta relleno de un acceptor de CuO en alúmina. El tiempo típico de residencia es de 45-60 min. Al principio del ciclo, el SO_2 se absorbe casi totalmente, con el tiempo el acceptor se gasta y cada vez mas del SO_2 pasa a través del mismo.

El intervalo del ciclo se determinará de acuerdo al nivel de emisión de SO_2 permitido. Por ejemplo, si la especificación es de 75% de absorción, al principio se liberará menos de 25% y al final del ciclo mas de 25% para dar una media de 25%.

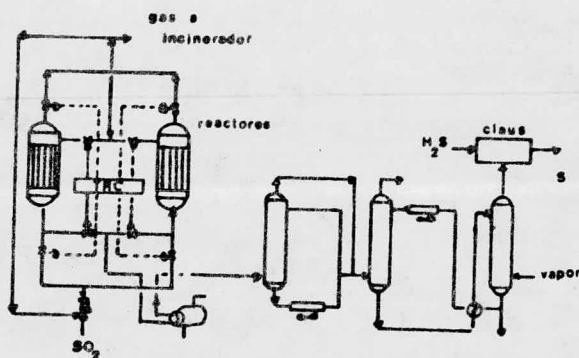
El gas se cambia ahora a un reactor que contiene acceptor regenerado y el a ceptor saturado se regenera durante un intervalo de tiempo igual al de acepta - ción. Esta regeneración se lleva a cabo con H_2 (de reformado)



El gas producido durante la regeneración se enfría y se procesa para recupe ración de SO_2 concentrado. Después se envía a una torre de quencheo para ser en - friado aun mas. El gas entra entonces a un absorbedor donde el SO_2 se recuperá en una corriente acuosa rechazando inertes y el H_2 no convertido. El gas de sa - lida se ventea o se regresa al rehervidor para recuperar calor de combustión.

El solvente enriquecido es agotado para liberar el SO_2 a una concentración de 90%. El solvente empobrecido (menos de 100 ppm de SO_2) se disuelve en parte al absorbedor, el resto va a tratamiento o a un rebovador.

Puesto que en la refinería se tiene H_2S disponible, esta y el SO_2 se alimentan a una unidad Claus (Ref.16). Ver fig.1.16.



UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

Fig.1.16. Diagrama de flujo de SEGD (16)

ALLIED CHEMICAL

-Aplicación: el proceso de reducción de SO_2 puede aplicarse a fuentes de gas conteniendo desde 4% de SO_2 y cantidades limitadas de O_2 para producir S.

-Descripción: El gas de proceso precalentado se mezcla con gas natural que se ra el agente reductor ($\text{H}_2 + \text{CO}$ también) y es enviado a un regenerador empacado donde se precalienta aun más mientras fluye corrientearriba hacia el -- reactor de reducción. En este punto la temperatura de la corriente esta por encima del punto de rocío del S. La temperatura de los gases entrando al reactor se mantiene constante gracias a un by-pass alrededor del generador. Estos, a la salida del reductor, pasan nuevamente corriente abajo por un regenerador de calor, donde dejan su carga térmica. El balance energético se mantiene con otro by-pass de gas caliente que sale del reactor.

La función principal del sistema de reducción es aprovechar al máximo el reductor al mismo tiempo que se produce S y H_2S en suficiente cantidad para - efectuar la reacción de Claus.

El azufre formado en el primer paso se condensa en un intercambiador con vapor. Representa 40% del total de S. La corriente de proceso entra ahora en la primera etapa de un sistema Claus de dos etapas, donde ocurre una reacción exotérmica para producir mas S y H_2O .

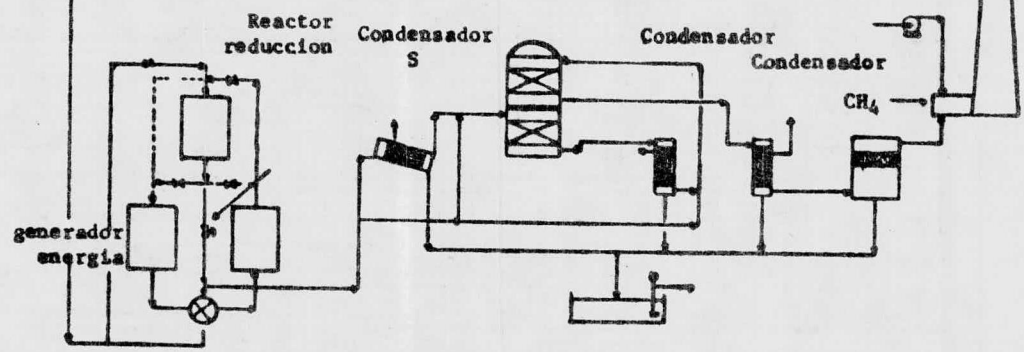
El gas es enfriado y nuevamente hay condensación de S en un enfriador vertical. Mayor conversión se logra en la segunda etapa del reactor Claus. Este nuevo S es licuado en un tercer condensador vertical.

El gas se pasa por un separador gas líquido con malla para atrapar el líquido scarreado, el cual se une a las otras corrientes de azufre. El H_2S residual en el gas de proceso se oxida a SO_2 en un incinerador antes de ventearse a la atmósfera. (Ref.17,18).Ver fig.1.17.

gas para
tratar

Incinerador

Reactor Claus
2 etapas



UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

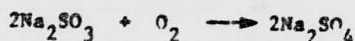
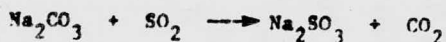
Fig.1.17. Diagrama de flujo de Allied Chemical (17)

PROCESOS EN FASE LIQUIDA

MOLTEN SALT (Atomics International)

-Aplicación: recuperación por absorción de SO_2 para convertirlo posteriormente a S.

-Descripción: en el proceso de carbonato acuoso, el gas se pone en contacto con una solución de carbonato de sodio para absorber SO_2 de acuerdo a la siguiente reacción:



Estas reacciones se llevan a cabo en un atomizador a través del cual la solución se dispersa en gotitas que fluirán hacia abajo con el gas. El SO_2 reacciona con la solución y el H_2O se evapora de las gotitas.

En la parte baja del atomizador, los sólidos creados por la evaporación del H_2O son recogidos y el gas limpio descargado en la atmósfera. Los sólidos son ahora enviados a un reductor:



El coque se alimenta en exceso y la temperatura se mantiene a 980°C por la combustión de C con O_2 .

El producto de reducción se quenchea y se disuelve en el agua para después filtrarse y separar los sólidos residuales. El Na_2S se convierte en carbonato y

bicarbonato de sodio con el CO_2 formado en el reductor, lo que libera a su vez el H_2S . El bicarbonato se descompone térmicamente y los carbonatos se reciclan. El S se obtiene posteriormente en una unidad Claus (Ref.19). Ver fig.1.18.

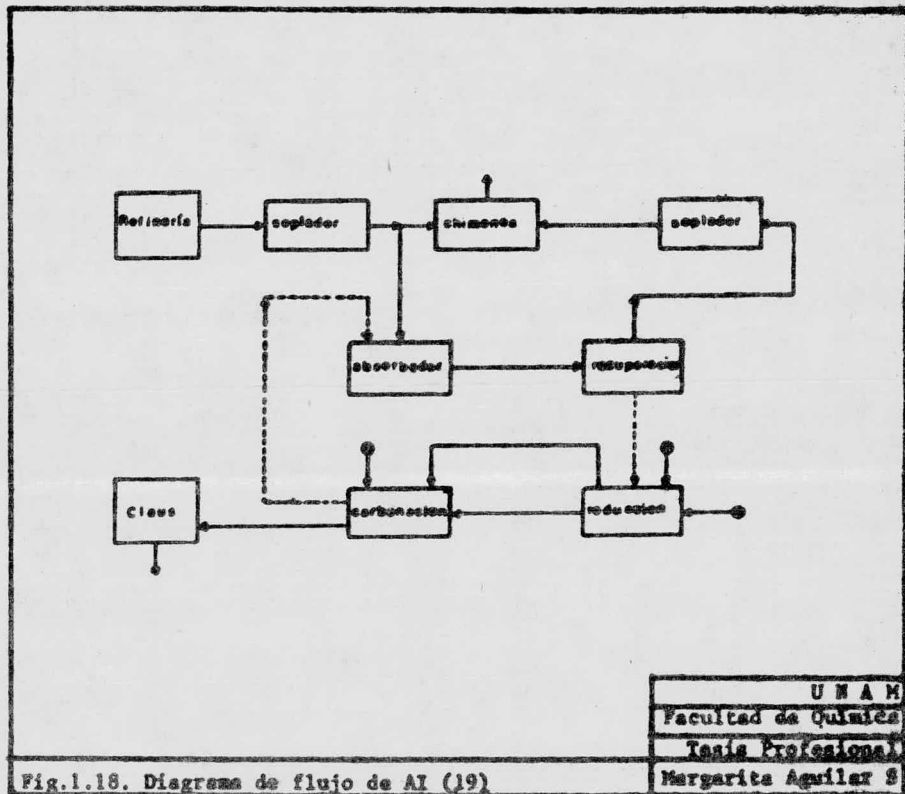
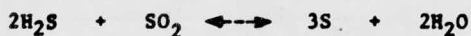


Fig.1.18. Diagrama de flujo de AI (19)

IFP (Clauspol 1500)

-Aplicación: para recuperación continua de azufre de corrientes de salida de unidades Claus hasta un rendimiento global de 99.3%

-Descripción: la reacción básica del IFP es la misma que la de Claus:



La reacción se lleva a cabo en un solvente que disuelve el H_2S , SO_2 y el catalizador efectivamente. Sin embargo la solubilidad del S en este solvente es baja por lo que el mismo es separado continuamente, desplazando el equilibrio a la derecha. El rango de temperatura de operación va de 110 a 160°C para prevenir la solidificación del S y/o condensación de agua.

El sistema solvente/catalizador se caracteriza por tener: alta actividad catalítica, buena estabilidad térmica y química del solvente y del catalizador, baja presión de vapor del solvente, baja solubilidad del azufre en el solvente, baja solubilidad del solvente en el azufre para maximizar la pureza del producto.

El efluente de la unidad Claus es inyectado como a 130°C a la parte baja de la columna empacada. La caída de presión a través del sistema es menor a 0.6 atm. De acuerdo a la capacidad se pueden utilizar una o mas columnas con redistribución. El azufre se acumula en los fondos puesto que es mas denso extrayéndose continuamente gracias a un control de interfase.

El solvente/catalizador se hace circular de arriba a abajo de la torre para maximizar el contacto gas/líquido.

La temperatura del líquido se mantiene a 125-140°C mediante la adición de condensado el cual se inyecta en la línea de recirculación del solvente antes de entrar a la columna, vaporizándose con el calor de reacción. (Ref. 20)

Se ha desarrollado últimamente el proceso IFP modificado al cual se adiciona una sección de concentración de SO_2 con amoníaco, el cual es separado en 2 pasos en agua, amoníaco y SO_2 . Dos tercios del SO_2 se transforman en ácido sulfhídrico usando algún reductor (como H_2 y CO), se alimentan después al reactor original del IFP y se recupera el S. La emisión de azufre en los gases disminuye a menos de 100 ppm. (Ref. 21) Ver fig. 1.19

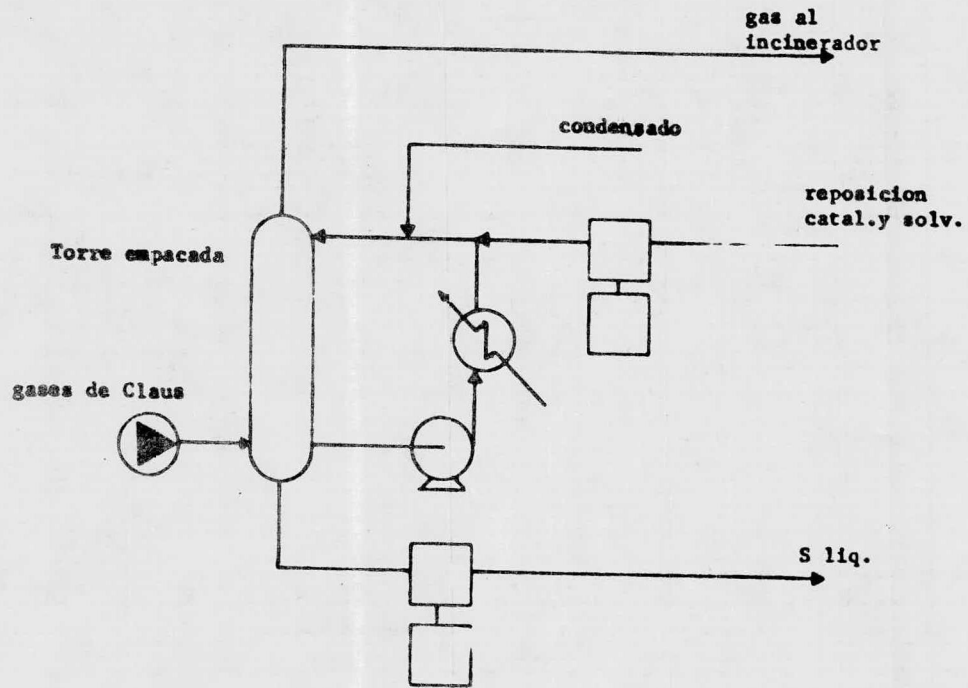


Fig.1.19. Diagrama de flujo de IFP (20)

U N A M
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

TOWNSEND

-Aplicación: producción de S a partir de corrientes conteniendo poco H_2S
(3% mol seg)

-Descripción: el proceso utiliza una solución acuosa de algun solvente orgánico como trietilen-glicol para contactar el gas amargo y endulzarlo simultáneamente deshidratarlo y convertir el H_2S en S.

Parte de la producción de S se quema en una caldera. El glicol se utiliza para absorber el SO_2 de los gases de combustión. El solvente enriquecido se utiliza para contactar el gas, se cree que el H_2O presente en la solución realiza la reacción de Claus.

El S se recupera como producto líquido, producido mediante calentamiento y licuefacción de las partículas cristalinas (Ref. 5). Ver fig.1.2

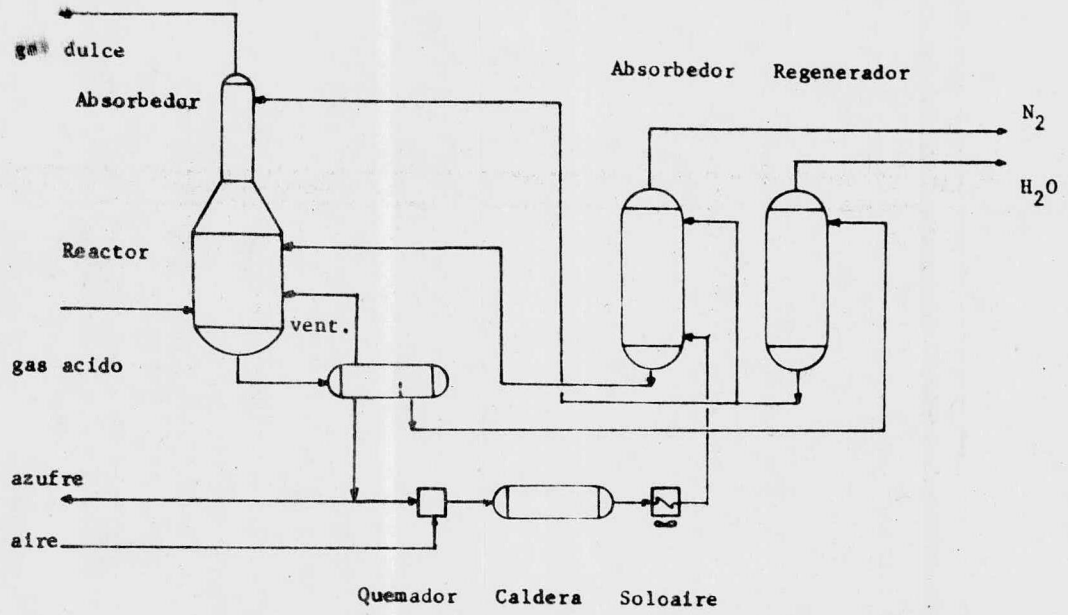


Fig. 1.20. Diagrama de flujo de Townsend (5)

U N A M
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S

BUMINES CITRATE

-Aplicación: para recuperación de SO_2 y formación de S.

-Descripción: es este otro proceso sofisticado, para comenzar se absorbe el SO_2 en una solución acuosa de citrato de sodio y ácido cítrico, el cual recupera 90% del SO_2 en un período de contacto de 1 seg.

La solución enriquecida en SO_2 , se alimenta a través de un intercambiador con vapor a un reactor de tres etapas continuamente agitado a contra corriente de un flujo de H_2S gas. En este sistema, diseñado para un tiempo de residencia de 5 min. en cada etapa, el SO_2 se reduce a S y la solución de citrato es regenerada. Los lodos de S se llevan a un tanque donde comenzará el sistema de separación y purificación de S.

El licor separado se recicla a un acumulador y se enfría antes de pasar al absorbedor.

El producto del primer paso de separación de S se alimenta como lodo a través de un calentador para aumentar su temperatura encima de 125°C y licuar el S. Las dos fases se separan en el decantador bajo presión; la capa inferior como S de alta calidad y la capa superior (la solución de citrato) se descarga en un evaporador flash. El citrato líquido se envía ya sea directamente al tanque acumulador o, a un cristalizador a vacío para separar el sulfato de Na decahidratado formado (Ref.22). Ver fig.1.21.

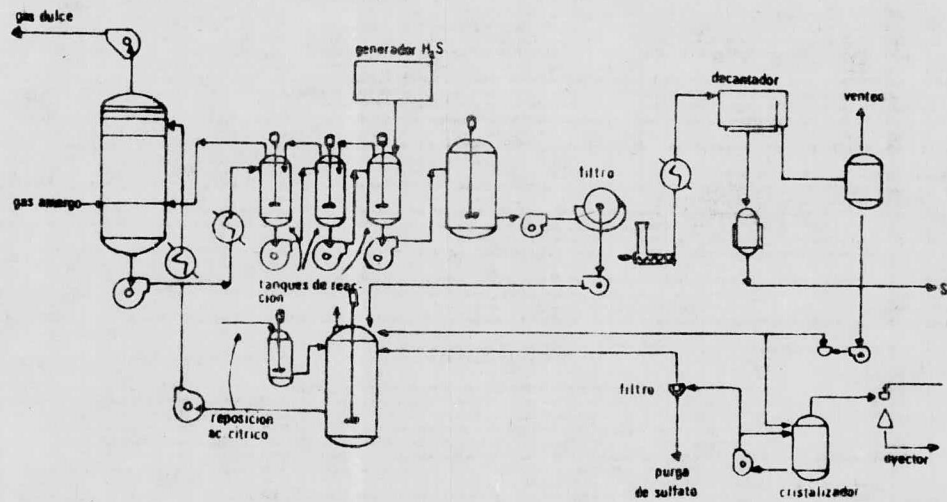


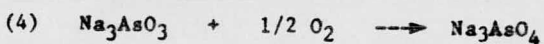
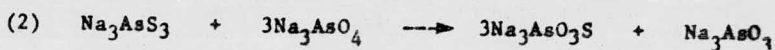
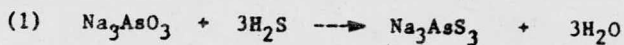
Fig.1.21. Diagrama de flujo de BuMines Citrate (22)

U N A M
Facultad de Quimica
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S

GIAMMARCO VETROCKE

-Aplicación: para recuperación continua de ácido sulfhídrico de gases de síntesis.

-Descripción: en este proceso se lava el gas amargo con una solución alcalina de arsenitos y arsenatos. El álcali que se utiliza generalmente por ser económico es carbonato sódico o potásico. Las reacciones que ocurren son:



El gas entra a la parte baja de la columna de absorción a presiones de 75 atm, dependiendo de las condiciones del gas. La solución de Vetrocke absorbe a contracorriente el H_2S hasta un nivel de 0.5 ppm o menor. La reacción de absorción (1) da como producto el tioarsenito de sodio, el cual tiene una presión de vapor baja y permite mediante absorción a contra-corriente obtener un gas con alto grado de pureza.

El tioarsenito formado se convierte lentamente a monotioarsenato y arsenito mediante la reacción (2). Esta reacción se efectúa a la salida de la columna de absorción y en la columna de oxidación. El monotioarsenito formado tiene una presión de vapor mas baja aun. El monotioarsenato, siendo mas soluble, ayuda a mantener en solución al azufre.

La solución que sale de la columna de absorción pasa a una columna de oxidación alimentada con aire mediante un ventilador; la columna se encuentra abierta

al exterior por la parte superior. Bajo las condiciones oxidantes el mono-tioar-senato se descompone en arsenito y azufre. El azufre se recupera en el domo como espuma, se filtra a vacío y se lava.

La reacción de oxidación (4) reestablece también la solución original de Vetrocoke oxidando parte del arsenito en arsenato. (Ref. 23). Ver fig.1.22.

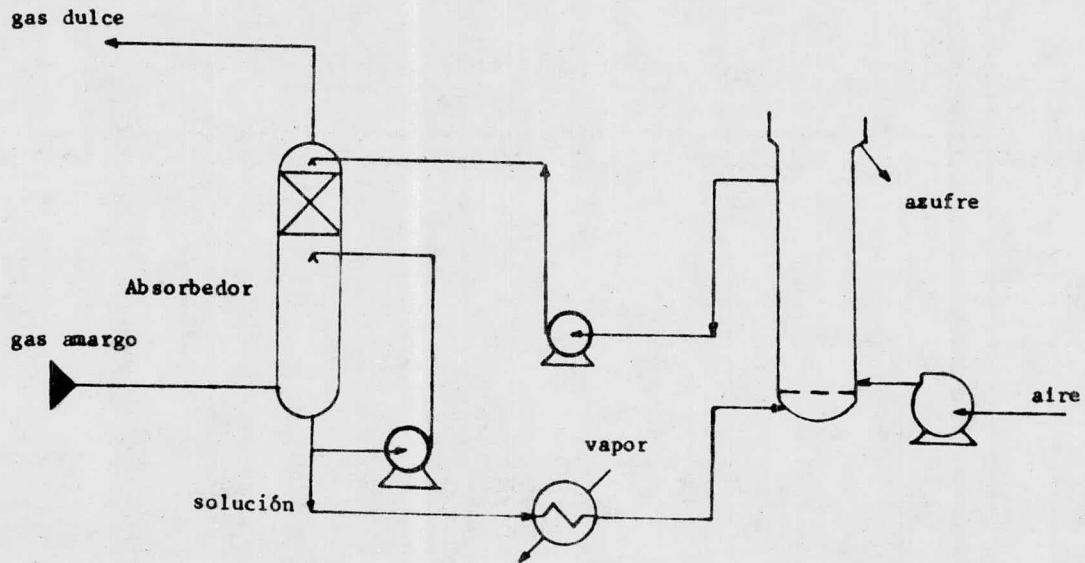


Fig.1.22. Diagrama de flujo para Ciammarco-Vetrocoke (23)

UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

STRETFORD

-Aplicación: para el endulzamiento de gases amargos hasta niveles de 1 ppm de H_2S obteniéndose azufre elemental con una pureza del 99%.

-Descripción: El gas se lava con una solución acuosa conteniendo carbonato de sodio, vanadiato de sodio y ácido disulfónico antraquinona. La solución alcanza un equilibrio con el dióxido de carbono presente en el gas y sólo pequeñas cantidades de CO_2 son absorbidas en este proceso. Por lo tanto, el proceso representa una alternativa mas económica para el endulzamiento de gases con CO_2 con menos pérdidas que los procesos basados en aminas.

En la torre de lavado, el gas fluye a contracorriente del licor regenerado. El ácido sulfhídrico se disuelve en la solución alcalina hasta el nivel deseado. El hidrosulfuro formado reacciona con el vanadio en estado de oxidación +5, oxidándose hasta azufre cero.

El licor es regenerado con aire de un ventilador, y el vanadio reducido es reoxidado a la valencia 5 mediante un mecanismo en que el ácido antraquinon-disulfónico actúa como portador de oxígeno.

El azufre se separa por flotación, la espuma producida puede ser filtrada en plantas con pequeña capacidad, o centrifugada en plantas de mas capacidad, lo cual resulta mas económico. (Ref. 23) Ver fig.1.23.

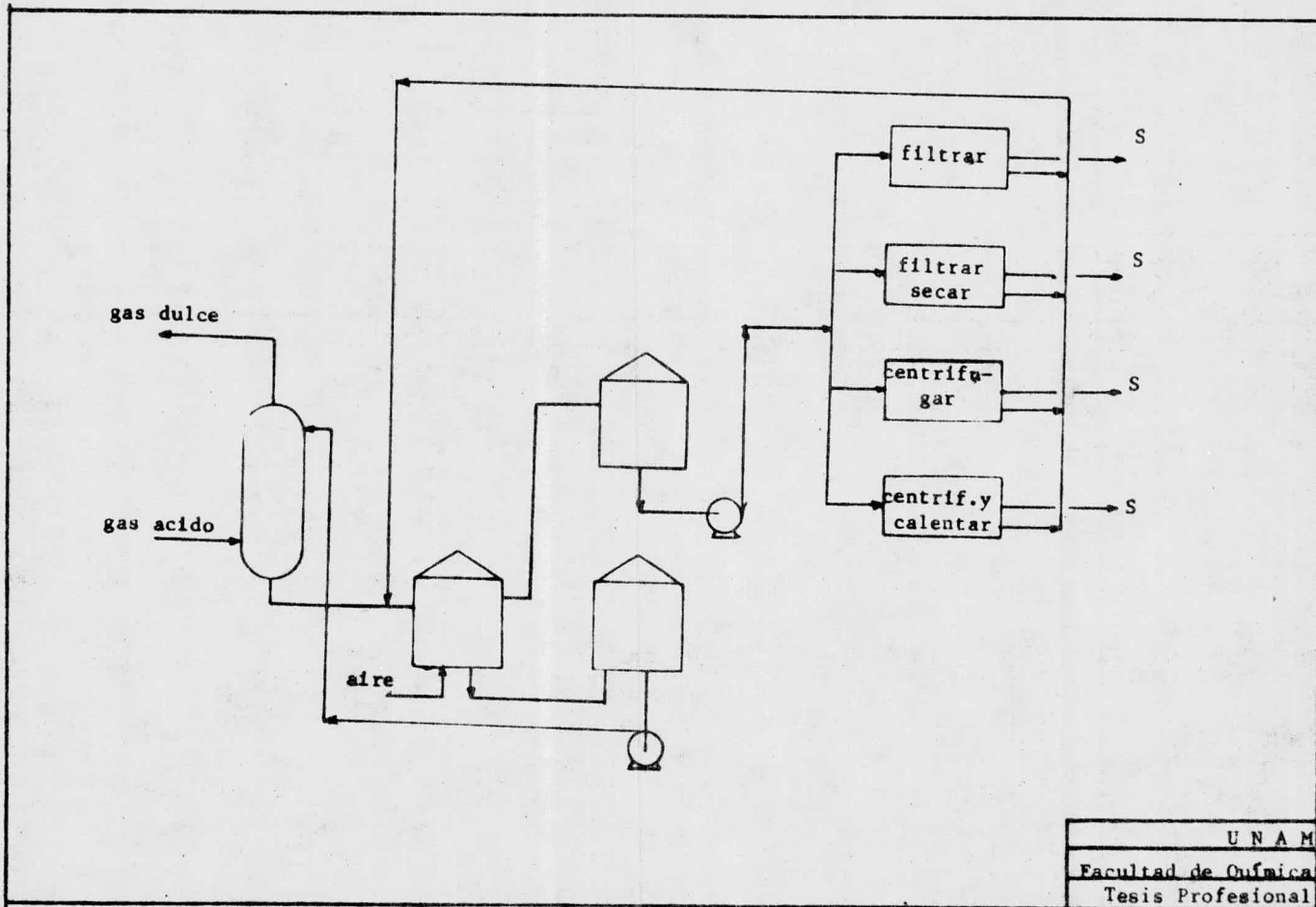


Fig.1.23. Diagrama de flujo de Stretford (23)

U N A M
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S

TAKAHAX

-Aplicación: para recuperación de 99.9% de ácido sulfhídrico a partir de corrientes con baja concentración de H_2S y/o alto contenido de CO_2 en relación al H_2S .

-Descripción: una solución alcalina (pH=8.5) que contiene sodio 1,4-naftaquinona, 2-sulfonato como catalizador de la reacción de óxido-reducción entra en contacto con el gas amargo en una torre de absorción.

El H_2S reacciona con el carbonato de sodio para formar bisulfuro de sodio y bicarbonato de sodio. El bisulfuro es oxidado con ayuda del catalizador para precipitar azufre finamente dividido (2 micras), mientras que el sulfonato de naftaquinona se reduce a sulfonato de naftahidroquinona.

La solución es bombeada al regenerador donde se alimenta aire por la parte inferior, de manera a oxidar el sulfato de nafta-hidroquinona a su forma original de naftaquinona para reciclaje.

El azufre producido se separa del sistema en un filtro, con bastante facilidad gracias al tamaño de partícula obtenido.

La solución de carbonato se convierte parcialmente en CO_2 , el cual es eliminado con aire del regenerador, siempre y cuando la concentración en el gas sea igual o menor a 30%.

El ácido sulfhídrico no se libera en el regenerador, por lo que la corriente gaseosa que sale por los domos puede ventearse a la atmósfera (Ref. 23)

Ver fig. 1.24 .

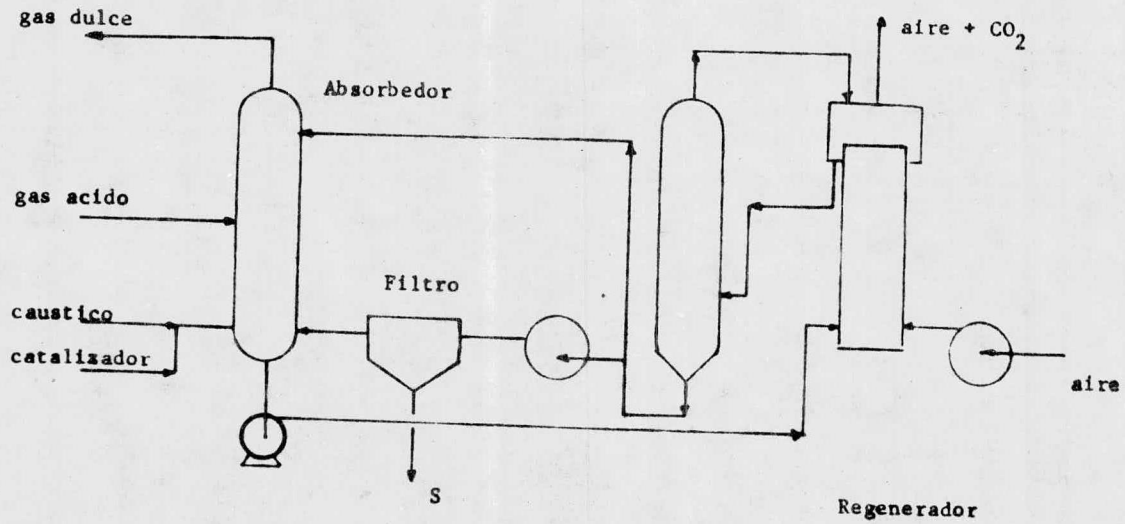


Fig.1.24. Diagrama de flujo para Takahax (23)

UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

-Aplicación: para gases de salida de unidades Claus, produciendo S.

-Descripción: es un proceso sofisticado que consiste de dos etapas clave: 1) absorción y concentración de SO_2 y 2) reducción del SO_2 a elemento S.

El gas de alimentación entra en contacto con sulfito de sodio (Na_2SO_3) en el absorbedor y libera el gas limpio. La solución que sale por los fondos, enriquecida en bisulfito (NaHSO_3) se descarga en un tanque para purgarse y se bombea luego a la sección de regeneración. Vapor de baja presión se usa para calentar el evaporador y separar el $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. El sulfito de sodio precipita conforme es formado.

La corriente gaseosa es enfriada para condensar la mayor parte de vapor de H_2O y se mezcla a parte de los cristales de Na_2SO_3 para disolverlos y poder ser reciclados, liberando al mismo tiempo el SO_2 .

El SO_2 concentrado es ahora precalentado y comprimido, añadiéndosele gas natural en la proporción correcta. La mezcla gaseosa atraviesa otro calentador donde se eleva su temperatura por encima del punto de rocío del S, que se formará en el sistema primario de reducción catalítica. El S formado se condensa y se envía a un pozo.

En caso de tener H_2S disponible como es el caso de las refinerías, este circuito de reducción no es necesario y las corrientes de SO_2 y H_2S se pueden alimentar directamente a un convertidor de dos etapas tipo Claus. En cada paso ocurre una reacción exotérmica para dar H_2O y S, el cual se condensa y se envía al pozo. El gas restante se incinera y se recircula al scrubber (Ref.22)
Ver fig. 1.25.

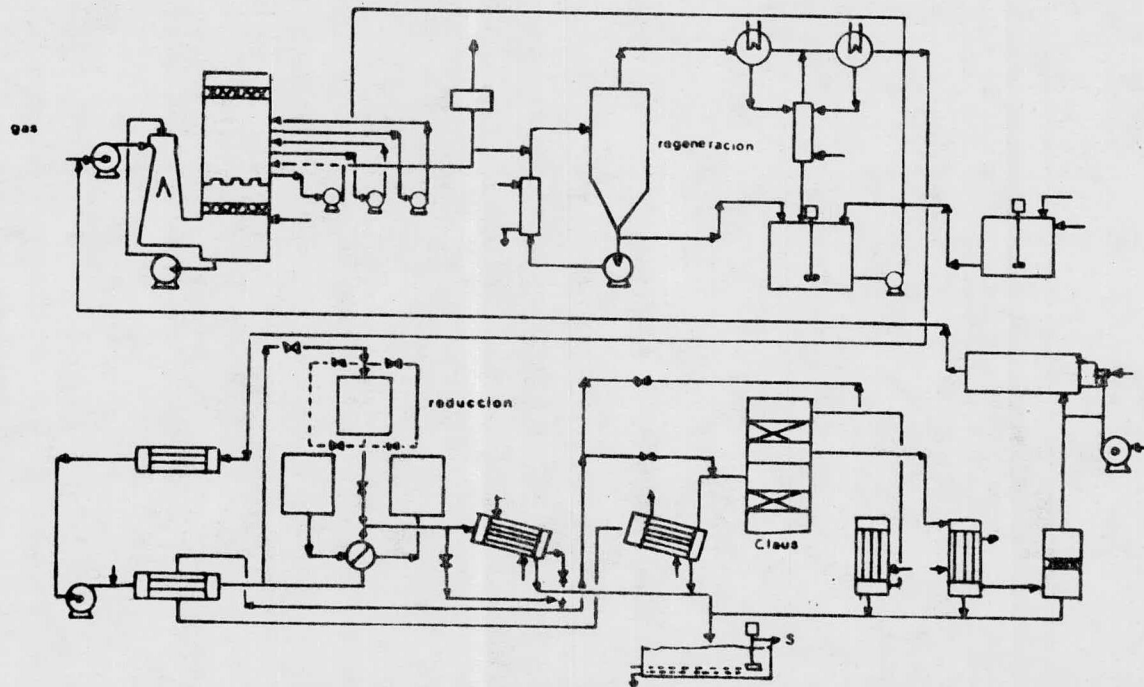


Fig.1.25. Diagrama de flujo para Wellman-Lord (22)

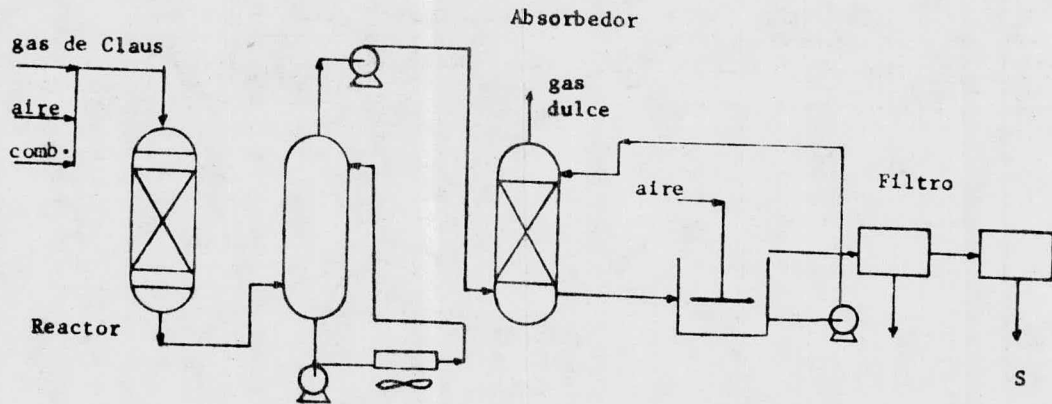
U N A M
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S

-Aplicación: purificación de los gases de salida de plantas de azufre y obtención del mismo cuando se combina con el proceso Stretford.

-Descripción: en la primera parte de este proceso, todos los compuestos sulfurados de los gases de salida (SO_2 , S, COS, CS_2) se convierten a ácido sulfhídrico. El gas se calienta hasta la temperatura de reacción (290-400 °C) con los gases de combustión calientes producidos por la combustión de un combustible. Esta combustión puede llevarse a cabo con una deficiencia de aire si el gas de salida no contiene suficiente hidrógeno y monóxido de carbono para reducir los compuestos hasta H_2S .

La mezcla ya calentada se pasa a través de un lecho catalítico en el cual todos los compuestos sulfurados se convierten a H_2S por hidrogenación e hidrólisis .

La corriente gaseosa así hidrogenada, se enfría por contacto directo con una solución buffer ligeramente alcalina antes de entrar a la siguiente parte, que sería recuperación del ácido sulfhídrico y conversión del mismo en azufre. Referirse a la descripción del proceso Stretford. Ver fig. 1.26 .(Ref.13,23)



U N A M
Facultad de Quimica
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

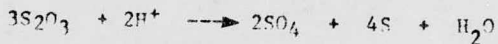
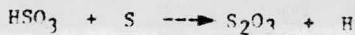
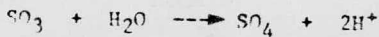
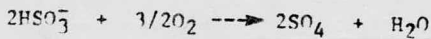
Fig.1.26. Diagrama de flujo de Beavon (23)

AQUACLAUS

-Aplicación: recuperación de S, como producto del gas de salida del Claus aumentando la η de éste de 10 - 15%.

-Descripción: el gas incinerado pudiendo contener H_2S , COS , CS_2 y SO_2 es enfriado primeramente, después se pasa a una torre de absorción donde se pone en contacto con la solución Aquaclaus, fosfato sodico acuoso.

El solvente enriquecido se pone en contacto con H_2S y se pasa a un reactor donde los componentes sulfurados y principalmente el bisulfito se convierten en elemento S. Este es recuperado en dos stripers como líquido, separándose del solvente, el cual se somete parcialmente a un tratamiento para recuperar el sulfato de sodio hidratado que se forma según las siguientes reacciones:



El ácido sulfuroso se forma debido a la absorción de SO_2 en la fase líquida, al momento de poner en contacto la corriente gas y líquido en la torre de absorción. (Ref. 24). Ver fig.1.27.

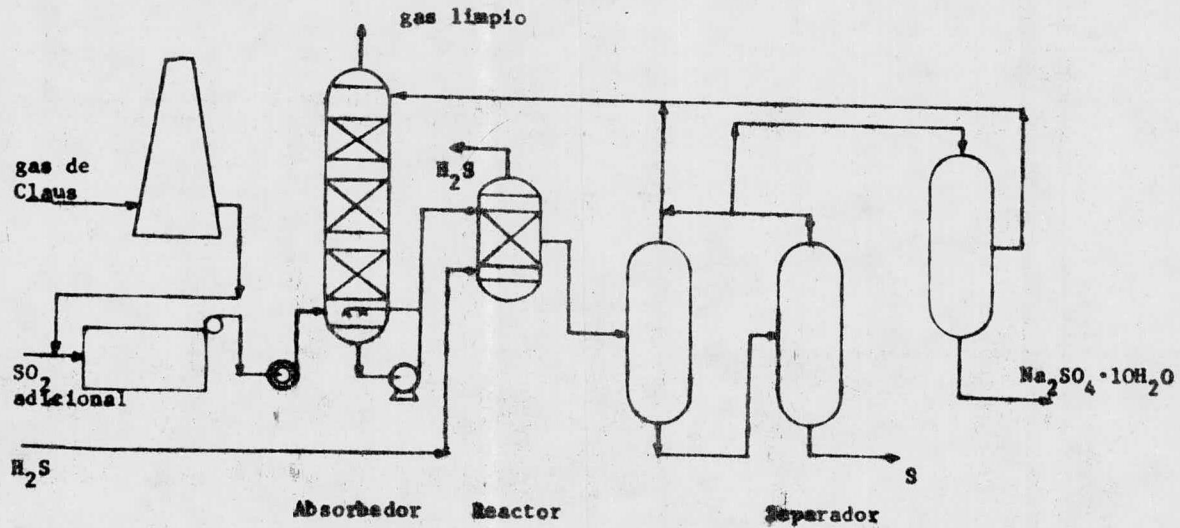


Fig.1.27. Diagrama de flujo de Aquaclaus (24)

UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

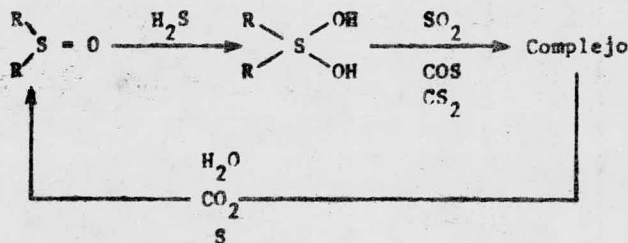
ASR Sulfoxide

-Aplicación: método para capturar con una eficiencia de 99.9% compuestos azufrados y hacerlos reaccionar de acuerdo a la ecuación de Claus.

-Descripción: una corriente gaseosa , pudiendo contener COS y CS₂ ademas de H₂S y SO₂ se reduce en un solo paso a contra corriente con la solución de sulfóxido. En el proceso se usa un sulfoxido orgánico como catalizador líquido para la reacción de Claus.

El agua producida se puede flashear ya que hierve a una temperatura considerablemente menor a la del sulfóxido y el azufre producido se separa fácilmente en forma cristalina.

En la química del proceso se forma inicialmente un compuesto entre el sulfuxido y el H₂S el cual se vuelve un complejo con el resto de los compuestos sulfurados; el intercambio electrónico requerido para la reacción de óxido-reducción se produce liberándose H₂O, CO₂ y S. (Ref.25). Ver fig.1.29.



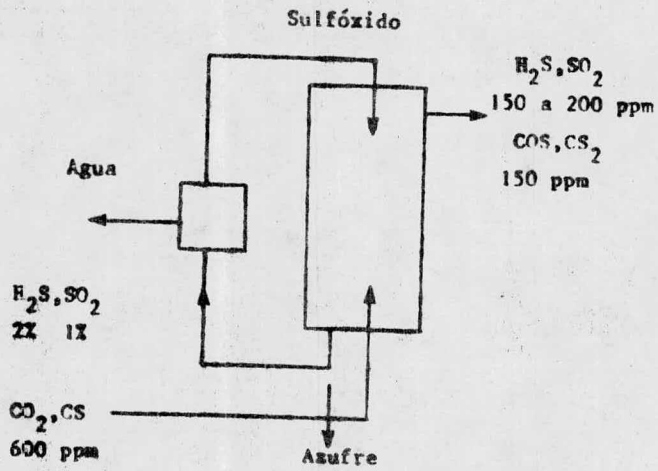


Fig.1.28. Diagrama de flujo de ASR Sulfoxide (25)

UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

TRENCOR M

-Aplicación: absorción basada en equilibrios físicos para desulfurización de gases de combustión.

-Descripción: los gases de salida a procesar son primeramente puestos en contacto con un metal noble para catalizar la conversión de compuestos sulfurados a H_2S . Luego son alimentados a un absorbedor para recuperación de H_2S .

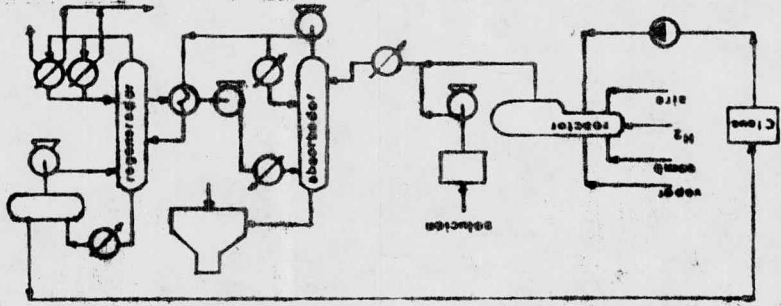
La corriente gaseosa se hace reaccionar a $288^{\circ}C$ aproximadamente con un reactor de una etapa para obtener el S como H_2S . La corriente enriquecida se pone en contacto en un absorbedor convencional con solución regenerada.

La solución rica ahora en H_2S se calienta en un intercambio con la solución caliente regenerada antes de pasar al regenerador. La solución regenerada se enfría mas en un soloaire antes de entrar al absorbedor.

El H_2S que sale del stripper junto con vapor producido en el regenerador, se enfría para separar el agua, que se recíclara al regenerador.

La insignificante cantidad de H_2S contenido en el gas de salida del absorbedor, se oxida a SO_2 y se descarga en una chimenea. (Ref. 26) Ver fig.1.29.

Fig. 1.29. Diagrama de flujo de Trencoer M (26)



SCOT (Shell's Claus Off-gas Treating Process)

-Aplicación: recuperación de los compuestos residuales presentes en el efluente gaseoso de Claus, para recircularlos en el mismo con una eficiencia global de 99.8%

-Descripción: el proceso consiste esencialmente de 2 partes: una sección de reducción y una de absorción con amina. En la sección de reducción todos los compuestos de azufre en la alimentación se convierten completamente a H_2S con hidrógeno o con una mezcla de hidrógeno y mono-óxido de carbono sobre un catalizador de cobalto/molibdeno en alúmina a una temperatura de $300^{\circ}C$.

A la salida del reactor el gas es enfriado y el agua se condensa. El gas frío que contiene normalmente 3% en volumen de H_2S y hasta 20% de CO_2 es lavado a contracorriente con una alkanolamina en una columna de absorción.

La corriente de los domos contiene ahora tan solo 300 ppmv de H_2S por lo que se incinera en el mismo incinerador del Claus. El diseño de dicha columna es tal que el 100% de H_2S es absorbido mientras que solo 10-40% de CO_2 lo es también. La solución aminosa es liberada del H_2S en un stripper, el gas conteniendo H_2S y SO_2 es recirculado a la entrada de la unidad Claus. (Ref.27) Ver fig.1.30.

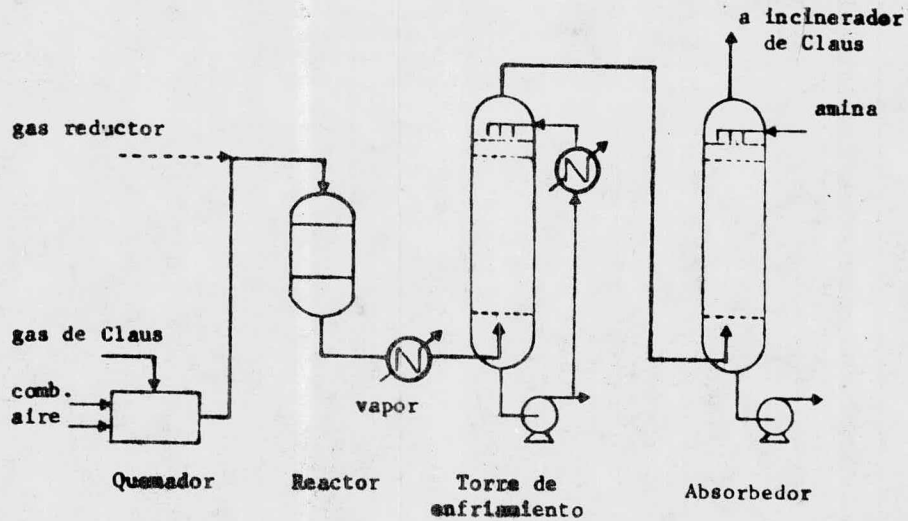


Fig.1.30. Diagrama de flujo de SCOT (13)

UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S.

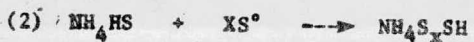
SULFOX (UOP)

-Aplicación: para la máxima recuperación de azufre a partir del H_2S contenido en gases de refinería.

-Descripción: Una solución de NH_4HS acuosa es utilizada para absorber el H_2S de los gases de la refinería, lavándose posteriormente el amoníaco del mismo con agua purificada. La solución rica se combina con agua amarga, se calienta, mezclada con aire y se hace pasar a través de un catalizador, el que dirige selectivamente la oxidación, para dar azufre principalmente;

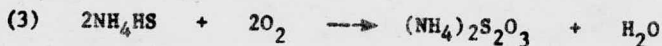


La proporción de sulfuro que se oxida en azufre se controla por el flujo de aire. En presencia de amoníaco y suficiente sulfuro, el azufre formado permanece en solución como poliazufre de acuerdo a la siguiente reacción:

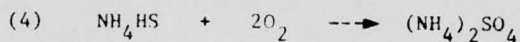


Después del primer reactor, el producto líquido se calienta por encima del punto de licuefacción, bajo suficiente presión para impedir la formación de vapor de agua; luego se pasa a un segundo reactor, donde es mezclado con mas aire para que se lleve a cabo la reacción de oxidación del HS contenido en el NH_4S_xSH conforme a la reacción (1). Cuando ya no queda suficiente HS para solubilizar el S como polisulfuro, éste se separa en otra fase y es recapturado.

En ambos reactores, parte del HS se oxida hasta tiosulfato de acuerdo a:



Incluso, una parte muy pequeña se oxida aun mas:



A la salida del segundo reactor; se pasa la solución por un reductor, donde se lleva a cabo la siguiente reacción:

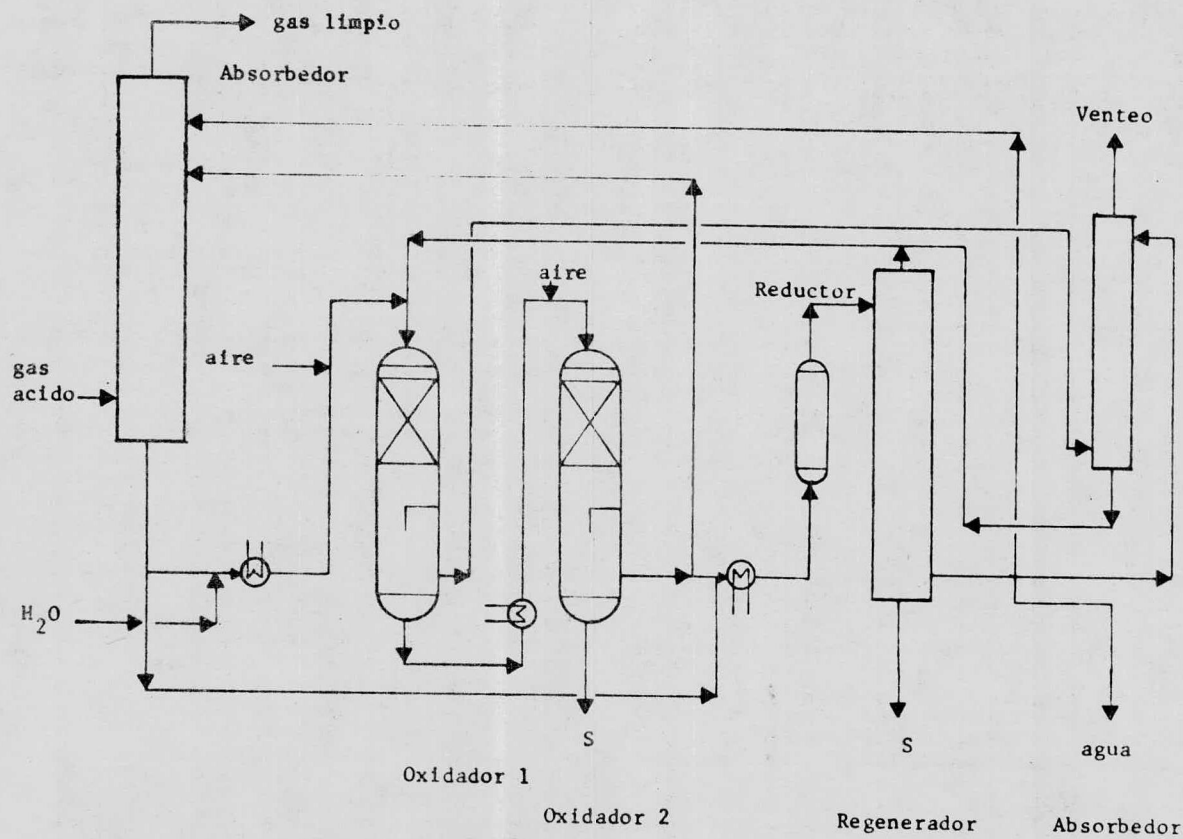


esta reacción aunque no necesita de catalizador, requiere de un exceso de sulfuro para asegurar la reducción completa del tiosulfato. De nuevo se formará polisulfuro como en la reacción (2).

El azufre puede ser recuperado en el stripper, cuya temperatura en los fondos se mantiene por encima de la temperatura de licuefacción del azufre, gracias a la aplicación de suficiente presión.

El azufre y el agua se recuperan separadamente de los fondos. El H_2S y el NH_2 extraídos se devuelven al reactor de oxidación.

Los gases de los reactores se liberan del NH_3 libre en un absorbedor mediante la recirculación de agua del fondo del stripper. (Ref.28) Ver fig.1.32.



U N A M
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S

Fig.1.31. Diagrama de flujo de Sulfox (28)

II FACTORES LIMITANTES DE LOS PROCESOS

Para comprender realmente los factores limitantes de la conversión de compuestos sulfurados, a azufre (O), conviene analizar primeramente, la curva de equilibrio termodinámica para la reacción de Claus, la cual fue calculada hace aproximadamente 20 años. Ver fig.2.1 .

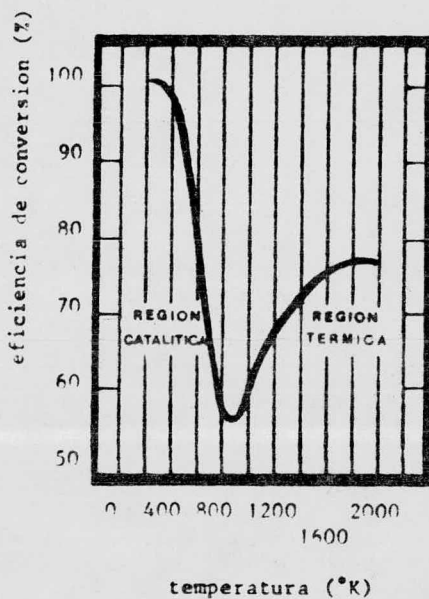


Fig.2.1. Curva del equilibrio termodinámico para la reacción Claus (29)

Como se puede ver, en la ausencia de catalizador, la reacción llega al equilibrio cerca de los 560°C, solo el 50% del H_2S presente se ha convertido en azufre. Si subimos la temperatura a 1300 °C, solo se completa el 75% de conversión.

Sin embargo, si la temperatura se reduce por debajo de 560°C , el equilibrio favorece la formación de S, encontrándose que a temperaturas cercanas a la ambiente, la conversión es casi completa, o lo sería, de no ser por que se encuentra cinéticamente inhibida.

Es por esto que, se necesita de un catalizador para hacer que la reacción proceda a temperaturas lo suficientemente bajas, y la conversión obtenida sea alta.

Desgraciadamente, una sola etapa catalítica no basta, ya que para obtener un rendimiento alto, se necesitaría trabajar por debajo de la temperatura de rocío del azufre, lo cual evidentemente provocaría que éste, condensara en el catalizador, reduciendo rápidamente su eficiencia y aumentando la resistencia al paso del flujo gaseoso.

Deben usarse por lo tanto, múltiples etapas, separando entre cada una de ellas el azufre producido, de esta manera, la concentración de azufre entrando al siguiente reactor sera mínima, y debido a que la corriente gaseosa está también menos concentrada en H_2S y SO_2 , la concentración de azufre, que puede ser formada, es progresivamente menor: su punto de rocío disminuye y el reactor puede operarse a temperaturas mas bajas.

La conversión, también varía en función de la presión, siendo suprimida si la presión aumenta en la región térmica, mientras que lo contrario es cierto en la region catalítica, es decir, que aumentando la presión, aumentará la conversión. (Refs.29,9)

Las variables importantes, que van a limitarnos un proceso son: tamaño de la planta, composición del gas alimentado, número de reactores, temperatura del

efluente del último condensador y método para deshacerse del gas de salida (con o sin proceso de desulfurización).

De estas variables, la que mas efecto tiene sobre la eficiencia y costo de un proceso es la composición del gas alimentado. Muchas condiciones no usuales son resultado de la naturaleza de la corriente alimentada.

Estas condiciones no usuales son principalmente:

- Concentraciones altas de amoniaco
- Concentraciones altas de hidrocarburos
- Alto contenido de vapor de agua
- Presencia de dióxido de carbono
- Cantidad de aire alimentada
- Altas temperaturas

•Amoniaco

Las fuentes de amoniaco en una refinería pueden provenir del amoniaco usado para el control de problemas de corrosión, en tratamiento de crudo; de hidrotratadoras e hidrocrackers debido a la conversión de compuestos nitrogenados en amoniaco (al mismo tiempo, los compuestos sulfurados se convierten a ácido sulfhídrico).

El límite que se ha fijado al contenido de amoniaco es 3% en mol, aunque en presencia de dióxido de carbono (aproximadamente 30%) el límite debe ser disminuido hasta 500 - 1 000 ppmv.

Dado que la formación de sulfuros de amonia es reversible a 70°C., es conveniente mantener la corriente gaseosa por encima de esta temperatura, para mantener el NH_3 y H_2S en estado gaseoso. (Ref. 7)

La presencia de NH_3 afecta adversamente la reacción de Claus. Primeramente consume oxígeno en la cámara de combustión, por lo que tiene además un efecto diluyente, ya que produce nitrógeno y agua de acuerdo a la siguiente reacción:

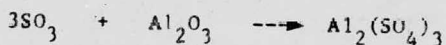


Parte del amoníaco pasa sin quemarse cuando se encuentra en gran cantidad. Esto causa deposición de sólidos y obstrucción en la cámara del quemador, tubos y condensadores, disminuyendo la transferencia de calor.

Estos sólidos pueden ser: hidrosulfuro de amoníaco, polisulfuros de amoníaco, carbonatos y carbamatos de amoníaco y sulfato de amoníaco. El amoníaco que se combina con otros compuestos, pasará hasta el catalizador, desactivándolo gradualmente y aumentando la caída de presión. (Ref. 29)

Aunque en general la combustión del amoníaco da nitrógeno y agua, bajo determinadas condiciones se forman cantidades de NO , NO_2 , N_2O_4 , etc. Cualquier cantidad de NO_2 formado, causa serios problemas de corrosión.

El problema se complica ya que, la presencia de NO aun en pequeñas cantidades cataliza la oxidación de SO_2 en SO_3 . La formación de SO_3 causa dos problemas característicos: corrosión debido a la síntesis de H_2SO_4 en zonas frías y la desactivación definitiva del catalizador (sulfatación) según la reacción:



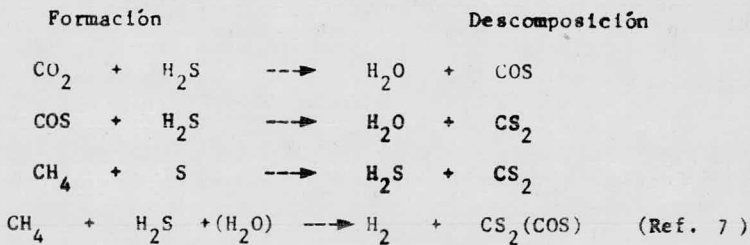
Cuando las cantidades de NO_x formado son apreciables, severos problemas de contaminación se presentan. Otra consideración es el alza de temperatura generada en el horno de reacción por la combustión del amoníaco.

En resumen, cuando el contenido de NH_3 este por encima del límite fijado, éste debiera ser retirado anticipadamente, con algun método especial. (Ref. 30)

•Hidrocarburos

Los hidrocarburos causan verdaderamente grandes y variadas dificultades. Primero porque actúan como diluyentes por los productos de su combustión, luego porque consumen oxígeno adicional y finalmente, porque favorecen la formación de compuestos como COS y CS₂.

Este tipo de contenido en la alimentación afecta la eficiencia de la planta debido a las reacciones indeseadas que provocan la formación de compuestos sulfurados, los cuales son difíciles de convertir a elemento azufre, algunas reacciones de éstos:



Dependiendo de la fuente del gas ácido y las condiciones de operación corriente arriba el nivel de COS y CS₂ llega a ser de hasta 5 000 ppm, aunque en general se encuentran en el rango de 600 - 1 500 ppm.

La hidrólisis de ambos componentes es el método preferido para controlarlos y se presume que es lo lento de esta hidrólisis, combinada con lo corto del tiempo de residencia en las zonas de reacción lo que provoca un no equilibrio, cinéticamente controlado, de altos niveles de COS y CS₂ en los gases de salida. La emisión de azufre a la atmósfera, puede aumentar un 63% como resultado de la formación de y no hidrólisis de estos compuestos. (Ref. 6)

Variaciones en la cantidad y pesos moleculares de los hidrocarburos cambia la cantidad de oxígeno requerido, provocando que el H₂S y el SO₂ no se encuen-

tren en relación estequiométrica. Ya sea mucho o poco aire, la eficiencia en la conversión disminuye, causando severos problemas de operación.

La presencia de ellos aumenta la temperatura en el horno de 1 300 a 1 480 grados C. la temperatura de flama de los quemadores y la temperatura de salida del horno llega a 1 450 - 1 510 °C. Si además hay NH_3 presente, el efecto combinado de ambos sobre la temperatura (excede 1 650°C) es suficiente para que halla fallas en los ladrillos refractarios y en los tubos y placas de la caldera.

La enorme carga térmica que se obtiene en la caldera (mayor en un 71%) se debe a la producción de calor adicional por la combustión de los hidrocarburos.

Si lo que tenemos son hidrocarburos pesados (numero de carbonos mayor de 5), aun en pequeñas cantidades (0.5-0.7% mol), se forma coke excesivamente, el cual da un azufre producto negro u oscuro difícil de vender en el mercado, se deposita además en el catalizador, desactivándolo y aumentando la caída de presión por la resistencia al flujo.

Fenoles y otros hidrocarburos aromáticos, alkanolaminas, etc. producen carbón con las consecuencias antes mencionadas. Las alkanolaminas desactivan irreversiblemente el catalizador si llegan como tales al reactor.

Generalmente, los hidrocarburos se pueden mantener a niveles bajos escogiendo procesos selectivos de endulzamiento, y/o absorbiéndolos en carbon activado anticipadamente. Es evidente que esto aumenta en sí el costo de inversión.

• Vapor de agua

En las unidades tipo Claus, se han hecho muchas y variadas mejoras. Aun quedan sin embargo muchos cambios por hacer, que aumentarán la eficiencia de recuperación. Pero existen límites prácticos a tales adiciones, tales como operación cuidadosa e instrumentos mas precisos de los que ahora se utilizan. El completar la reacción de Claus al 100% en plantas comerciales es imposible, ya que siempre hay suficiente vapor de agua presente a la entrada para limitar la conversión.

El vapor de agua en la alimentación actua tambien como diluyente y verdadero inerte, ademas de ser un producto de la reacción, como acabamos de mencionar, es evidente que el equilibrio y la presión parcial efectiva de los reactivos seran afectadas.

Su presencia causa 30% de aumento en las emisiones de azufre al aire, aunque cuando se encuentra al 10%, la conversión solo baja en 2%, por lo que resultaria anti-económico deshidratar el gas prealablemente.

• Dióxido de carbono

De la misma manera que el agua es un inerte y actua como diluyente, el dióxido de carbono disminuye las concentraciones reales de los reactivos en la corriente de proceso.

Debido a que a altas temperaturas el CO_2 se disocia en oxígeno y monóxido de carbono, y puesto que este último puede reaccionar con el azufre para formar COS , CS y CS_2 la formación de estos aumentará rápidamente conforme aumente la cantidad de CO_2 presente en la alimentación.

Aumenta hasta en un 52% las emisiones de azufre hacia la atmósfera, aunque no tiene un efecto tan marcado en las dimensiones del equipo y servicios utilizados.

Como un 1.8% de, por ejemplo 2.4% de pérdida en el rendimiento global de una planta, puede atribuirse a pérdidas en la forma de COS y CS₂ (Ref. 7, 29)

• Aire

La concentración de los componentes en los gases de salida es el resultado de procedimientos químicos que son tradicionales en el manejo de corrientes que contienen azufre. Para convertir el H₂S en azufre se utiliza el oxidante mas barato disponible, el aire.

Esto da como resultado una dilución masiva al final del proceso. El agua producida se acarrea como vapor, y el aire lleva cuatro partes de nitrógeno, por una de oxígeno. Como resultado un 10% de H₂S que no se haya convertido en la sección de reacción térmica, aparece ahora como 2% y todavía menor a la salida de los gases de chimenea 0.2%

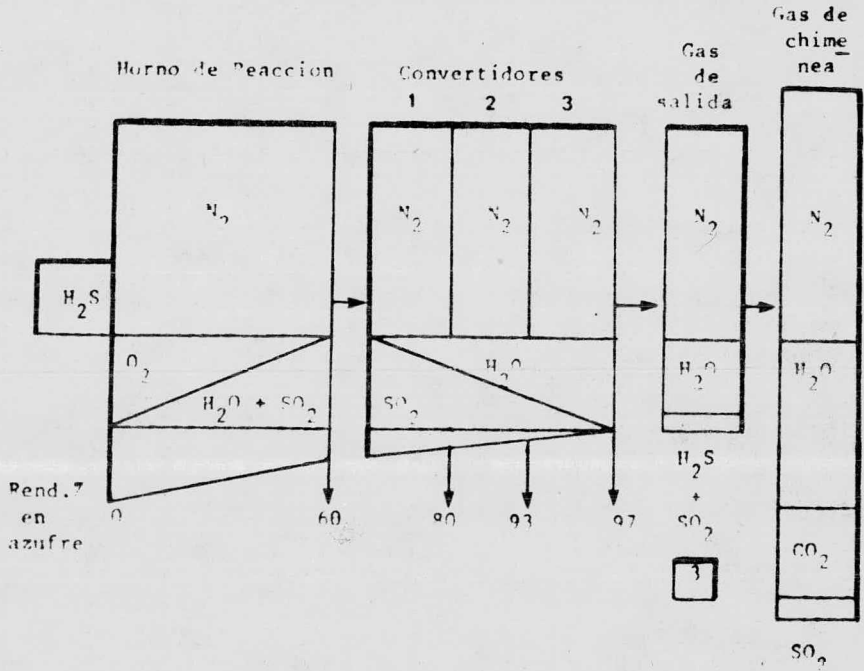
Estos factores de dilución son de importancia trascendental, ya que -- encontrar procesos capaces de actuar efectivamente con corrientes voluminosas y baja concentración de reactivos, es un problema. Ver fig. 2.2.

Sin embargo, la dilución resultante de usar aire como oxidante resulta con un proposito útil: reduce el aumento de temperatura en los reactores térmico y catalíticos.

Sabemos que por mucho el azufre proveniente de gases de refinería presenta típicamente los estados de oxidación -2 y +4. Sin embargo, en unidades tí-

po Claus, pequeñas cantidades de $\text{SO}_3 + 6$, se forman cuando el horno de reacción opera del lado de alto contenido de oxígeno, dentro de los límites estequiométricos.

Fig.2.2. EL PROBLEMA DE LA CONCENTRACION (2)



Pend. 7 en azufre

A altas temperaturas en el horno, se ha observado que el SO_2 es mas abundante que el H_2S , esto sugiere que el azufre compite exitosamente por oxígeno. Puesto que el CO_2 libera oxígeno, el rendimiento esperado sera menor, conforme aumenta el contenido de CO_2 .

Mientras que esta pérdida puede ser evitada, disminuyendo la cantidad de aire, en práctica no es realizable, puesto que los hornos de Claus funcionan a temperaturas adiabáticas. Se ha comprobado que el mejor resultado cuando se opera bajo condiciones adiabáticas, se obtiene utilizando la cantidad estequiométrica de aire.

De los factores limitantes mas importante es la relación de H_2S/SO_2 . Dicha relación debe mantenerse entre 1.9 y 2.1 si se quiere que la conversión sea -- máxima. Aunque la composición en la alimentación varía ampliamente, unidades modernas mantienen cromatógrafos y monitores espectrofotométricos, permitiendo el reglaje automático del aire, para la mantención de la razón H_2S/SO_2 .

•Temperatura

Ya hemos mencionado la influencia de la temperatura en las diferencias de la relación H_2S/SO_2 , así como la formación de compuestos indeseables (COS y -- CS_2 .

La incineración o los gases de combustión, salen a temperaturas cercanas de los $540^{\circ}C$; mientras que los gases de cola de un Claus, se encuentran comunemente a $160^{\circ}C$ aproximadamente.

La temperatura del gas de proceso del cual se obtendra el azufre, necesita corresponder a la temperatura de entrada del proceso elegido, para evitar desperdicio de energía.

•Otras condiciones

Pueden existir casos en que el H_2S no se encuentre en cantidades significativas (gases de chimenea) como habíamos explicado, en la descripción del pro

blema de dilución. Entonces, algunos procesos necesitarán síntesis de dicho componente a partir de agentes reductores de azufre o SO_2 . Desgraciadamente es menos conveniente sintetizar el ácido sulfhídrico faltante, de lo que es proveer el SO_2 por combustión que se requiere.

Es común también, la presencia de azufre (0) en forma de vapor en la corriente de proceso, aunque este es más bien un problema mecánico que químico, pues el azufre, siendo uno de los productos deseados, cuando se encuentra presente como reactivo, tiende a reducir la conversión. (Ref. 8)

Por otro lado, la importancia de que el producto final se encuentre libre de cualquier impureza o contaminación (Arsénico por ejemplo) es considerable, especialmente en vista de la finalidad de dicho producto, como alimentación a alguna planta de ácido sulfúrico y subsecuentemente fabricación de fertilizantes.

La pérdida de reactivos, aun que no sea función de la composición en la alimentación, debe considerarse. Dicha pérdida se asocia principalmente con los métodos de solución a baja temperatura y alta eficiencia, ya que durante la separación del producto y de la solución, si la operación no es cuidadosa, se obtiene como resultado, pérdidas de reactivo.

Los procesos en fase gaseosa y catálisis heterogénea tienen también sus problemas, pero éstos en general están asociados con problemas de operación del lecho catalítico, por lo que son más fáciles de detectar y solucionar.

Pérdidas debido a reacciones laterales y procesamiento físico de espumas, lodos y soluciones deben considerarse.

Otros factores a considerar finalmente son la corrosión, pérdidas de reactivo (arriba mencionados), etapas múltiples, productos de desperdicio se-

cundarios, ~~dimensionamiento~~ de equipo y operación. Sintetizando, las impurezas son ~~responsables~~ de lo siguiente:

- ~~Conversion~~ reducida debido a la disminución de la presión parcial efectiva de los reactivos activos.

- ~~Requerimiento~~ de equipos mas grandes, tubería y volumen de catalizador mayor y aumento en la carga térmica de caldera y condensadores.

- Aumento en las emisiones de SO_2 , debido al aumento de volumen del gas de salida.

- Uso de mayor cantidad de combustible en el incinerador y recalentamiento del gas de salida debido al aumento de aire para la combustión, y por la presencia de inertes.

-Costos de operación mas altos para la energía eléctrica necesaria a los sopladores de aire para la combustión.

Para captar mejor los factores que van a limitar un proceso, vamos a revisar varios procesos en general, para que enumerando sus ventajas y desventajas, detectemos sus puntos débiles y sus características favorables.

Para empezar, vamos a analizar los procesos que utilizan absorbedores químicos, sólidos o líquidos. La principal ventaja de estos procesos es que la velocidad de reacción es rápida y la alta capacidad de absorción del absorbedor. Sin embargo las desventajas son: 1) dificultad de regeneración de la solución absorbente (los mismos factores que dan la velocidad de reacción y la gran capacidad, se oponen a la regeneración); 2) el costo de separar el absorbente de la corriente gaseosa para reintroducirlo y 3) la pérdida de actividad del absorbente, despues de varios ciclos de operación. (Ref. 31)

Entre los procesos que utilizan absorbentes sólidos, tenemos por ejemplo el que absorbe el SO_2 de los gases como sulfito, los cationes disponibles van a depender de la temperatura, la concentración de SO_2 permisible a la salida y qué tanto se acerca la formación de éstos al equilibrio.

La regeneración de los sulfitos formados con estas reacciones es posible calentando 100 a 200°C por encima de la temperatura a la cual se formaron. Sin embargo, este procedimiento no es adecuado, los sulfatos formados no se regeneran y se van acumulando. Para regenerar dichos sulfatos y evitar pérdidas, hay que aumentar 500 - 800°C la temperatura, lo que obviamente crea problemas ~~químicos~~ ^{TEC} y económicos.

Debido a que estaríamos interesados a regenerar estos sulfatos, es interesante oxidar desde el principio el SO_2 hasta SO_4 , de este modo, ^{CATIONES MAS} débiles y en menor cantidad se usan para absorber el SO_2 , haciendo la regeneración mas sencilla, pues dichos cationes requieren aumento de temperatura sólo de 250 - 400°C.

Los procesos de absorción en fase líquida, deben aplicarse después del precalentador de aire, pues se requiere enfriamiento como a 55°C para establecer una fase acuosa.

El mantener un pH de 5 mínimo y de preferencia por encima de 6, facilita la obtención de soluciones suficientemente concentradas, gracias a que iones OH^- forman con el H_2S el HSO_3^- .

Deben considerarse varios factores limitantes al elegir el sistema de regeneración apropiado: presencia de sulfatos, solubilidad de sulfitos y sulfatos, reacción de conversión y requerimientos de calor de descomposición, como en el caso de absorción en seco, la cual considera los sulfatos que siempre se forman. (Ref.32)

Otros procesos que nos conviene revisar, son los de extracción o endulzamiento, para alimentar nuestra unidad de H_2S , el cual se ha tenido que obtener con anterioridad.

Entre los muchos métodos que existen, la extracción con mono-etanol-amina (MEA) es aventajosa gracias a su alta reactividad, bajo costo, buena estabilidad química, bajo contenido de hidrocarburos en el gas ácido producido y en general en lo bajo de la inversión comparada con otros métodos.

Sin embargo, se degrada irreversiblemente con COS , CS_2 y O_2 ; las pérdidas por vaporización no son despreciables; es incapaz de recuperar los mercaptanos; pierde selectividad del H_2S en presencia del CO_2 y comparando sus costos de operación con otros, es mas cara. En pocas palabras, es la mejor opción cuando se trata de gases ácidos conteniendo 4 - 15% mol de H_2S y presión parcial del mismo hasta 6.5 atm.

Como alternativa y de hecho, lo que se utiliza en refinerías es la dietanol-amina (DEA), puesto que resiste la degradación por COS y CS_2 , y siendo mas pesada tiene menores pérdidas por evaporización.

Por otro lado, es menos reactiva, mas cara, y se requiere mayor cantidad para absorber la misma cantidad que comparada con la MEA.

La tercera alternativa es el uso de diglicol-amina con las siguientes ventajas: no se degrada irreversiblemente con COS o CS_2 , el gasto de solvente es pequeño, las pérdidas por vaporización son menores que MEA, consume menos servicios auxiliares, su punto de solidificación es menor ($-40^\circ C$) por lo que puede ser utilizado en climas fríos; tiene como desventajas que es mas caro y solo se puede obtener de un proveedor (Jefferson Chemical Co)(Ref.12)

Ademas de los procesos de extracción arriba mencionados, existen los que utilizan solventes físicos, o solventes orgánicos; la absorción es directamente proporcional a la presión parcial del gas ácido.

Son muy convenientes para gases muy ácidos pues utilizan poco solvente, el equipo es menor y mas barato y el consumo unitario de servicios es menor. Su gran inconveniente es la afinidad por hidrocarburos pesados (C_5^+), en especial aromáticos y olefinas lo cual hemos visto, tiene un resultado fatal en la operación de las plantas de azufre, por último el costo es elevado.

Por último, sabemos que para el perfecto funcionamiento de muchos de los procesos considerados, el catalizador juega un papel muy importante: su condicionamiento y actividad determinan el comportamiento de la planta.

Todos los catalizadores dependen ampliamente del numero de sitios catalíticos activos para adsorber y poner en contacto los reactivos, de acuerdo a la orientación favorable, que producirá la reacción deseada. (Ref 33)

Para aumentar la actividad del catalizador, hay que sacrificar la caída de presión, que sera mayor en un catalizador irregular por ejemplo, que en uno de forma homogénea, aunque por otro lado el aumento en la eficiencia de conversión, compensa la pérdida en energía. Mas adelante profundizaremos sobre la importancia de los catalizadores en los procesos.

II.A VARIACIONES DE LOS PROCESOS

Podemos comparar los procesos, en particular, de acuerdo a su frente a diversas condiciones. Estas diferentes condiciones serán esas las mismas que se discutieron al principio de este capítulo.

También, durante dicha comparación, reenumeraremos varios de los factores que intervienen en los mismos procesos, a saber las opciones que se eligieron en el diseño de cada uno, así como el alcance de los mismos.

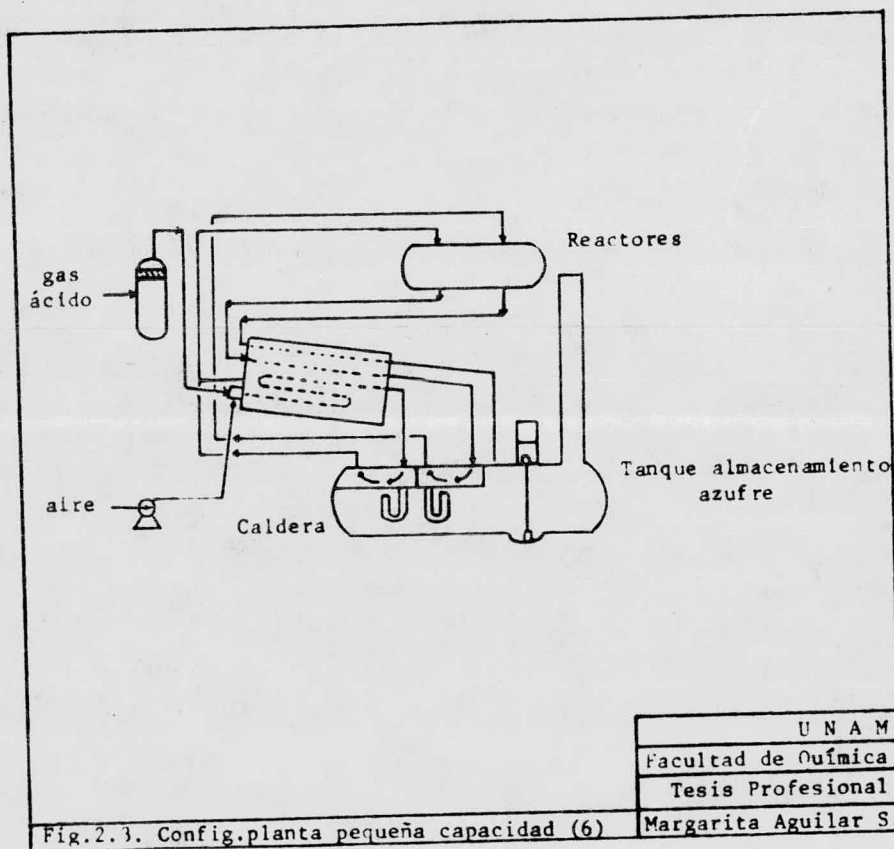
Finalmente, veremos problemas intrínsecos en el manejo de los procesos, simplicidad o complejidad de los diseños y la respuesta al control.

Claus

Este proceso es aplicable a corrientes de gas que pueden contener H_2S desde 15-100% mol, como ya habíamos dicho, con capacidades de producción de 5-1500 ton/día. De acuerdo a la capacidad de la planta se deberán hacer variaciones en el diseño: para plantas pequeñas (menor 50 LT/D) se muestra un diagrama en la fig. 2.3-5. del proceso típico; si se trata de una planta mediana hay que hacer ya algunas diferencias como se muestra en la figura (50-150 LT/D), es decir, la caldera se encuentra en una carcasa y los condensadores en otra, las presiones del vapor generado serían en la primera de 100-150 psig y en la segunda de 40-60 psig; si seguimos aumentando la capacidad, ya no es posible combinar todos los condensadores en una carcasa. En la última figura de esta serie, se muestra un diseño que ha sido patentado por Amoco. (Ref. 6)

Se ha reportado que trabajando con relaciones de O_2/H_2S menores a la estequiométrica (0.5) el rendimiento en azufre aumenta, ya que esto evita la oxida-

ción del mismo, una vez formado. Para llevarlo a la práctica, se requiere pre-
proprecalentamiento de los gases antes de entrar al horno. (Ref. 34)



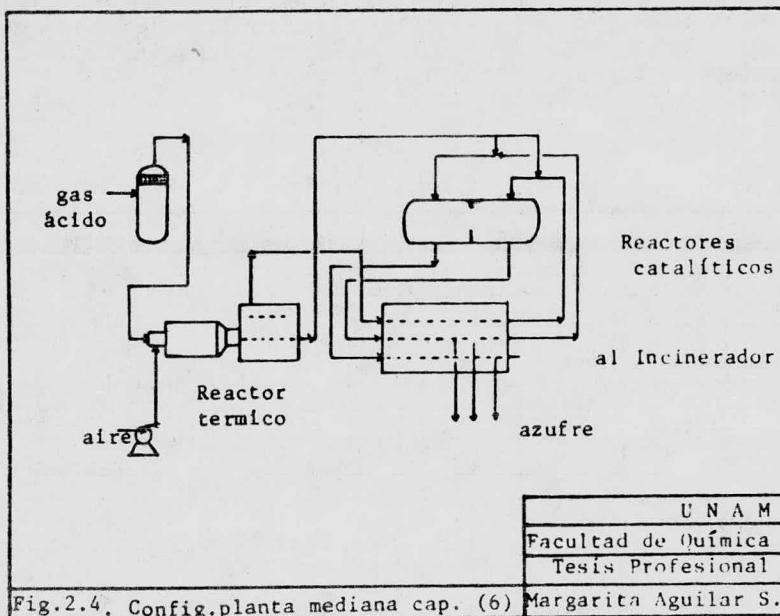


Fig.2.4. Config.planta mediana cap. (6) Margarita Aguilar S.

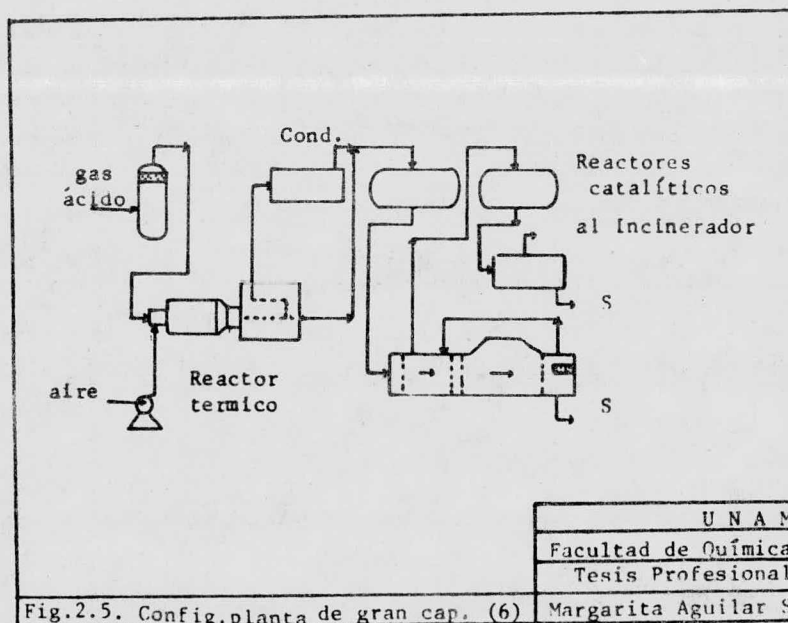


Fig.2.5. Config.planta de gran cap. (6) Margarita Aguilar S.

Se han desarrollado plantas paquete para recuperación económica de azufre, cuando la capacidad es pequeña. Estas plantas utilizan la caldera tipo Webb, la cual combina el horno, caldera y condensadores en un recipiente. Es de lo mas conveniente para capacidades de 50 LT/D o menor. (Ref. 5)

Las calderas convencionales y los condensadores generan vapor comunmente. Hace tiempo se construyo una planta que aprovecha el calor con una solución de MEA. Asimismo, dichas calderas son horizontales, de tubos, con los gases fluyendo del lado de los tubos y agua en la coraza, aunque tambien se han usado en posición vertical. (Ref. 5)

Si se utiliza una caldera de dos pasos, los gases se enfrían como a 540 - 650 °C en el primer paso y hasta 290°C en el segundo. La fuente de gases calientes cuando se usa como método de recalentamiento el bypass caliente, es la salida del primer paso de la caldera.

Existen varios métodos de recalentamiento del gas; como mencionamos. Este recalentamiento es necesario ya que después de la formación de azufre, el gas saliendo del condensador estará a 160 - 200°C y requerirá calentarse hasta 240°C antes de entrar al siguiente reactor.

Normalmente para este recalentamiento, se utiliza el bypass de gas caliente entre el primer reactor y cualquiera de los otros métodos para los reactores subsiguientes. En algunas plantas de 2 etapas, se utiliza el bypass caliente para el primer y segundo reactores, que resulta ser para ellas, la configuración mas efectiva y económica.

En teoría, un bypass caliente o los metodos que utilizan quemadores auxiliares, aunque son económicos, deberan ser reemplazados por recalentamiento indirecto, ya que estamos forzados a disminuir la concentración de azufre en los gases de salida.

Aunque el método de quemadores en línea, es más eficiente que el de by-pass de gases calientes, requiere varios quemadores de ácido separados, los cuales tendrán que ser mantenidos y controlados. Este necesitará controladores de flujo en cada quemador, para seguir siendo eficiente y flexible.

Obviamente esto aumenta el costo de inversión considerablemente. El método intercambiador gas-gas es el más eficiente, pero también el más caro. En el caso en que estos se utilicen, es necesario balancear la carga térmica, ya que debido a que el calor neto producido en el segundo reactor, es menor al necesario para aumentar la temperatura de la alimentación, por lo tanto, el condensador segundo se diseña para tener una temperatura de salida más alta. Esto hace de este método el más desventajoso en cuanto a falta de flexibilidad para compensar variaciones en el flujo y composición.

Para asegurarnos que el S es separado con la mayor eficiencia posible, la condensación deberá llevarse a cabo a muy baja temperatura, 126-12°C por encima del punto de solidificación del mismo y cada condensador deberá tener una malla eliminadora de vapor de azufre.

Modificaciones que convendría considerar en una unidad:

1. Combinar superficies de condensación
2. Combinar cámaras catalíticas en un solo recipiente, con separaciones internas
3. Analizar el comportamiento de la planta a diferentes capacidades de operación
4. Puesto que un cuarto reactor casi no puede justificarse en un Claus, si se busca aumentar la eficiencia, considerar otra unidad tratadora de gases de salida del Claus, e inclusive la supresión del tercer reactor.

Redox Catalítico

Se trata de un proceso llevado a cabo en fase gaseosa principalmente, en el cual se obtiene la conversión directa al elemento S. Su eficiencia es muy alta, el catalizador que usa no ha sido especificado. Tiene la ventaja de que puede regenerar el catalizador con un agente reductor; por otro lado no sirve para tratamiento de gases de combustión.

Redox CO/SO₂

Es también un método que convierte directamente el SO₂ a S. Este método - en particular opera a temperaturas muy altas lo que favorece su uso para tratamiento de efluentes calientes. Se lleva a cabo en fase gaseosa, reemplazando el CO al reductor H₂S en la reacción de Claus. El catalizador es una alúmina activada con cobre, y la temperatura a la que se opera es de 400°C.

Una de sus mayores desventajas es que este proceso genera COS como subproducto, durante la reacción.

Sulfreen

Es otro proceso llevado a cabo en fase gaseosa, también con conversión directa del SO₂ al S. El catalizador que provee este proceso para la conversión eficiente de la reacción clásica es carbon activado.

Este proceso opera en el rango de temperaturas de 125 a 150°C, por lo que se puede alimentar de gases de salida de un Claus. Se recomienda para adicionarse a una unidad de dos etapas. Utilizando esta configuración se obtiene un rendimiento global de 97.8%.

Alumina Alcalina

Es un ejemplo de proceso que recorre un camino indirecto en la escala de óxido-reducción, pues transforma todo el SO_2 en H_2S para alimentarlo después a una unidad de Claus. Este proceso necesita concentrar el gas e hidrogenación catalítica para convertirlo en sulfuro de hidrógeno. Por esto se relaciona con procesos como el Alkazid y Beavon.

En este proceso, la temperatura del absorbedor depende de la temperatura de los gases de combustión que salen del economizador, variando de 360 a 290°C . La presión de operación será la misma de la del horno, mas la del absorbedor, o sea del orden de $6 \text{ cm H}_2\text{O}$.

Este tiene varias ventajas, por ej.: al entrar el SO_2 sin reducir la temperatura del gas, se aumenta la eficiencia de recuperación de calor (sobreponiéndose a procesos como IFP o Sulfreen, de absorción en fase líquida, los cuales enfrían demasiado el gas); además la caída de presión, es baja y es flexible a la velocidad de paso del gas y tamaño de partículas del catalizador, por último los materiales que utiliza para su construcción, son acero al carbon.

Las desventajas que presenta son: dificultad de aplicarse a plantas existentes, ya que la unidad se debe insertar entre el economizador y el precalentador de aire; la disponibilidad del absorbente de obstruirse con el polvo; la dificultad de hacer circular grandes cantidades de absorbente sólido a altas temperaturas y el costo del agente reductor y del absorbente.

Westvaco

Se parece al proceso Sulfreen, pero en este el lecho es fluidizado. Su rango de temperaturas de operación va de $65 - 150^\circ\text{C}$.

Para controlar la temperatura se esprea agua directamente en el catalizador. Dada la alta velocidad de transferencia de calor, el agua se evapora rápidamente, enfriando simultáneamente el gas y el catalizador.

Resox

La temperatura de operación varía teóricamente de 600 a 820°C, sin embargo esto solo sucede en la entrada del gas del reactor. Variaciones de $\pm 25^\circ\text{C}$ son fácilmente tolerables.

El aire inyectado con el SO_2 quema parte del carbon como control de temperatura y en algunos casos, quema aun una cantidad de carbon para dar calor al lecho catalítico.

Una gran desventaja es la formación de compuestos como COS y CS_2 .

CBA

La base para la operación de este proceso, es reducir la temperatura del efluente del tercer reactor de una unidad Claus convencional, a 140°C , lo que aumenta la eficiencia a 99%.

No solo se desplaza el equilibrio a la menor temperatura, sino que tambien se promueve la reacción, debido a que se retira el azufre del gas absorbiéndose en el catalizador.

SFGD

Este proceso cuando fue diseñado, se hizo con las siguientes características: utilización de un absorbente en seco, capaz de capturar y regenerar SO_2 a la misma temperatura aproximadamente, el óxido de cobre (CuO) en sí misma cumple esta función, con lo que se obtiene simplicidad y confiabilidad, evitando en --

friamiento y/o calentamiento del gas; un diseño del reactor de manera que los reactivos pasen sobre la superficie del absorbedor, mas que pasar a traves - del mismo.

Dichas características, obligan a colocar el equipo de preferencia entre el economizador y el precalentador de aire (como es el caso de Alumina Alcalina) para encontrarse cerca de 400°C; además se provee de un soplador para superar las caidas de presión en los reactores, el cual opera 5% mas de flujo gaseoso, para asegurar la recirculación de parte del gas, tratándolo completamente al mismo tiempo que se aísla el equipo de desulfurización del rehervidor.

Cambios en la alimentación no afectan mucho a este proceso, pues pueden ser controlados cambiando la duración del ciclo. Tampoco tiene problemas con desperdicios. Sin embargo, la instalación necesaria para construir este proceso puede ser mas costosa que algun método de absorción en fase líquida, aunque los costos de operación son menores.

Allied Chemical

Se propone una temperatura de operación de 815-1300 °C en el primer reactor. La temperatura esperada del gas purificado despues de haberlo comprimido, sera menor de 315 °C.

El efecto neto de calor en el primer reactor, es exotérmico, por lo que se aprovecha esta energía, para aumentar la temperatura del gas de entrada. El hecho de que el efluente del reactor sea muy reductor y que contenga vapo-

res sulfurados, lo hace altamente corrosivo en el rango de temperaturas elevado.
crado.

Aunque el alto contenido de oxígeno en una corriente le resulta desfavorable, este proceso dicese ser adaptable a alimentaciones conteniendo hasta un 100% de SO_2 . Por lo tanto, si el contenido de oxígeno es muy alto y/o el SO_2 es bajo, el proceso puede unirse con aquellos que concentran la corriente en SO_2 y disminuyen el contenido de O_2 , como el proceso Wellman-Lord.

Carbonato Fundido

El proceso de carbonato fundido, consiste en la reducción del azufre desde +4 hasta -2. Posteriormente, la oxidación de S -2 a SO_2 , se lleva a cabo utilizando un portador de oxígeno.

Se realiza la reducción de un sulfuro del metal (sodio) al sulfuro correspondiente. El método de Atomic International con el de Garrett, difieren en el gas de reducción utilizado, el primero utiliza gas reformado y el otro coque. En ambos casos, el H_2S resultante, se alimenta a un Claus.

La temperatura de operación es del orden de $430^{\circ}C$, por lo que podrá alimentarse de gases de chimenea.

Este proceso reclama tener una eficiencia de 75% cuando en la corriente hay 0.2% de SO_2 , lo que nos daría un efluente al final de 500 ppm de SO_2 .

Una de las desventajas de este proceso, es que es muy susceptible a las condiciones ambientales, debido al tamaño relativamente grande de absorbedor, de tipo atomizador, que requiere estricto control de temperatura, lo que aumenta su costo con el uso de aislantes y protección ambiental. (Ref. 19)

Es un proceso en el cual se lleva la reacción de Claus, en fase líquida, usando una sal metálica como catalizador y un solvente orgánico de alto peso molecular.

Opera en un rango de temperatura de 130-150°C, por lo que conviene adiccionarlo a la salida de una unidad Claus. Aunque es un proceso en solución, requiere muy poco enfriamiento comparado con otros.

Reclama descomponer el COS y CS₂ de manera indirecta y no, en el último paso de conversión. Por ello, se recomienda que el primer reactor del Claus se opere a una temperatura más alta de lo normal, con algún catalizador efectivo que hidrolize el COS y CS₂. La pérdida en eficiencia se verá compensada con la adición del proceso IFP.

La eficiencia global de esta combinación es del orden de 99.3%.

La formación de sulfatos, resulta ser un problema muy serio. La regeneración de estos debe realizarse para que el proceso funcione económicamente, y el calentamiento, no es la solución adecuada, ya que ocurren reacciones que destruyen gradualmente el solvente.

Este proceso tiene diversas aplicaciones como se muestra en la Tabla 2.1. Como ventajas es su flexibilidad: se obtienen resultados satisfactorios cuando funciona al 30% de su capacidad y solo un 6% de reducción en la eficiencia, cuando se opera 30% sobre la capacidad máxima; bajo consumo energético.

Como desventajas, podemos mencionar que sufre altas caídas de presión a través del absorbedor, requiere recalentadores del gas y utiliza soluciones absorbentes que son muy voluminosas para almacenamiento antes de la regeneración. También requiere de un gasificador, lo que aumenta la complejidad y costo.

TABLA 2.1. Tres aplicaciones del proceso IFF a los gases de una unidad Claus
(Ref. 20)

		Tratamiento gas despues de:		
		Primer Reactor	Segundo Reactor	Tercer Reactor
Composicion del gas				
% mol	H ₂ S	1.48	0.59	0.34
	SO ₂	0.74	0.29	0.17
	S	1.26	0.14	0.13
	H ₂ O	28.58	29.96	30.25
	Misc.	67.94	69.02	69.11
Condiciones				
Temperatura	°C	125	125	125
Presion	psig	0.5	0.5	0.5
Flujo	kgmol/h	122.05	120.14	119.97
Azufre recobrado				
Reaccion	%	95	90	80
Cantidad	kgmol/h	98	32	17
Gas del incinerador				
H ₂ S + SO ₂	ppm	1100	900	1000

Townsend

Su característica principal, es que realiza la reacción de Claus en solventes orgánicos acuosos. La cantidad de solvente circulado, es considerablemente menor, que la que se utiliza en otros diseños comparables con amina.

Una variación del Townsend, es el proceso Shell Deal, el cual utiliza una solución acuosa de Sulfolane, para absorber el H_2S del gas. Y al igual que el proceso Townsend una parte del H_2S es quemada hasta SO_2 , para luego hacerlos reaccionar. (Ref. 5)

La formación de sulfatos en este proceso, presenta los mismos problemas que se mencionaron para el IFP.

BuMines Citrate

Aunque a primera instancia, este proceso no parece estar tan relacionado con la reacción de Claus, es de hecho la reacción redox entre H_2S y SO_2 en solución, donde se ha reemplazado el catalizador bauxita, por un complejo de citrato con SO_2 . Este requerirá también generación de H_2S si el gas de proceso contiene solo SO_2 .

Este proceso requiere enfriamiento inicial de la corriente gaseosa hasta $50^\circ C$. Este proceso es comparable al Giammarco-Vetrocoke y Stretford. La diferencia es que en este proceso, el azufre se recupera por calentamiento a $55^\circ C$ y 2.4 atm, para licuar el azufre fuera de la fase acuosa.

Opera en un rango de conversión de 90 - 95% cuando trata corrientes con 2% de SO_2 , lo que da efluentes de 1 000 - 2 000 ppm. Entre sus ventajas podemos mencionar: la precipitación se realiza fuera del absorbedor, la solución tiene gran capacidad para manejar sobrecarga de SO_2 o H_2S durante corto tiempo, que la misma actúa como buffer.

Giannarco-Vetrocoke

El uso de portadores de oxígeno (en este caso inorgánicos), son la base de muchos procesos. Estos acarreadores de oxígeno, llevan a la reacción de H_2S a azufre. El G-V utiliza la combinación arsenito/arsenato. Compañero del G-V es el Thylox.

Estos procesos requieren alguna forma de enfriamiento del gas alimentado antes de entrar. El G-V dicese ser eficiente en rangos de 20 a 150 °C.; así como ser capaz de descomponer los compuestos sulfurados indeseables parcialmente, aunque el mecanismo de como lo hace no esta claro.

Es uno de los pocos procesos que dan niveles menores a 250 ppm. Su mas grande desventaja, es el hecho de que utiliza una solución de carbonato de potasio activado con compuestos arsenosos.

Son de lo mas adecuado para gases ácidos que contengan de 1-100 gramos/100 SCF y cuando la producción máxima de azufre sea 10-15 TPD. Por otro lado, no van a absorber nada del CO_2 que puede haber presente.

Stretford

En este proceso tambien la base es el uso de portadores de oxígeno orgánicos. Además es una variación del proceso Takahax. Son clásicos estos procesos de múltiples reacciones redox combinadas. El sistema combinado de portador de oxígeno que utilizan es el de vanadio en ácido disulfónico antraquinón, que es tambien portador de oxígeno. La diferencia con el Takahax es que usa naftaquinona - en vez de antraquinona.

Requiere el Stretford, temperaturas bajas de operación, ya que por encima de 40 °C, reacciones laterales indeseables empiezan a ocurrir. La pérdida de reactivos, es otro problema ligado a este proceso. La oxidación a tiosulfato debido a su sensibilidad respecto de la temperatura. Cuando se esta operando a 40 °C.

la concentración de tiosulfato se mantiene alrededor de 0.1 - 0.2%. Sin embargo, a partir de 70°C, el tiosulfato sube a 3%. Asimismo, para separar el producto en este proceso, se usa un filtro, el cual debe ser muy eficiente, ya que no solo determina la calidad del producto, sino que también la pérdida de solución y de sal de sodio (altamente hidrosolubles).

El Stretford, es otro de los procesos que logran nivel de SO_2 menor de 250 ppm. Este tiene además otras ventajas: es muy flexible, insensible a variaciones en la presión, por lo que puede operar desde algunas pulgadas de presión - hasta 1000.

La variación en la temperatura a todo lo largo del proceso, se mantiene entre la ambiente y 45 °C.

En el Takahax, el azufre producido queda en la solución en forma coloidal, no tiende a depositarse en el fondo, aglomerarse o pegarse, o sea, que no provoca obstrucción de equipo y tuberías.

Entre sus ventajas tiene que no se requiere calentamiento. La operación es de lo más simple y la instrumentación mínima. La planta puede ser fácilmente diseñada para operar sola. El costo de inversión es bajo pues el área requerida es pequeña, y el diseño simple.

Además que el consumo de catalizador es mínimo, pues es muy barato, ya que se obtiene como subproducto en la fabricación del anhídrido ftálico a partir de naftaleno.

Como en el caso del G-V, son procesos recomendados en plantas con producción de azufre del orden de 10-15 ton/día.

Wellman-Lord

El proceso no es en sí, un método de conversión, sino una técnica para la concentración de SO_2 diluido, preveyendo así una alimentación conveniente a una unidad Claus. El corazón del Wellman-Lord consiste en la separación del SO_2 como cristal del bisulfito del metal (sodio) y la subsecuente descomposición térmica.

Una de las principales causas de pérdida de sosa cáustica de hasta una tonelada por día, en una unidad manejando 100 000 SCFM se debe a la oxidación de sulfito a sulfato. (Ref. 2)

Este es también un proceso que deja en el efluente, niveles de 250 y menos ppm de SO_2 . Su consumo energético es muy elevado del orden de 50 000 BTU/lb de azufre producido. Al igual que el IFP, requiere un gasificador aumentando costo y complejidad.

Inclusive en este proceso, se corre el riesgo de formar un tiosulfato, pues el catión sodio es muy electropositivo, y al mismo tiempo el compuesto formado sería soluble, por lo tanto, difícil de cristalizar, lo que baja la eficiencia del proceso.

Alkazid, Beavon y Cleanair

Son básicamente compuestos de concentración e hidrogenación catalítica a H_2S Para la subsecuente oxidación a azufre en una unidad Claus.

En el proceso Alkazid, la corriente gaseosa se enriquece mediante tratamiento con una solución aminada. Una modificación de éste, usa una alkanolamina para el paso de concentración (ADIP).

En el Beavon el H_2S se alimenta directamente al Stretford. En el Cleanair, también se utiliza el Stretford para el paso final de oxidación a azufre. Sin em

bargo, la unidad corriente arriba es esencialmente el proceso Claus. El contenido de H_2S se mantiene por encima de los requerimientos estequiométricos, respecto del SO_2 , de modo que todo el dióxido de azufre es virtualmente recuperado antes de que el exceso pase al Stretford.

El Beavon, Alkazid y Cleanair, dicen descomponer los compuestos como el COS y CS_2 , como en el caso del IFP, de una manera indirecta. En el Beavon y Alkazid, se reducen catalíticamente debido al uso del Co/Mo. todos los compuestos sulfurados, hasta H_2S . El catalizador de Co/Mo se ha encontrado que hidroliza al COS y CS_2 en CO_2 y H_2O , por lo que si estos no pudieran ser reducidos, serían hidrolizados.

El catalizador para ello, se coloca en la parte baja del primer convertidor, protegiéndolo con alúmina de contaminaciones precoces y logrando por ende la conversión temprana del COS y CS_2 . Se requiere asimismo, que la temperatura de entrada sea mas alta de lo normal, lo que afecta un poco el equilibrio de la reacción de Claus, la cual sera recompensada en los reactores corriente abajo.

Las ventajas del proceso Beavon, es que presenta bajas caídas de presión, de 2-3 psi; todas las presiones de operación, son cercanas a la atmosférica; la temperatura de operación es de 280 - 400 °C para el reactor de hidrogenación y de 20 - 50 °C para la sección Stretford.

Aquaclaus

Cuando se usa una unidad Aquaclaus, junto a una unidad Claus, la capacidad de esta aumenta grandemente, por otro lado, al sistema Aquaclaus se le pueden alimentar mezclas conteniendo COS, CS_2 , H_2S y SO_2 siempre y cuando se provea el

incinerador para su oxidación.

En este proceso, la solución de absorción ha probado ser muy estable y susceptible a envenenamiento. Trazas de compuestos como el COS y CS₂ e hidrocarburos no tienen efectos adversos. La cantidad total de sulfato que se llega a formar es de 2-3% del SO₂ alimentado.

El proceso no es sensible a variaciones en la composición o flujo de la corriente de alimentación. La eficiencia de recuperación es mayor de 99%, por lo que en la corriente de salida habrán menos de 100 ppm de azufre. Una desventaja es la formación de sulfato de sodio, que puede ser vendido como producto secundario: 42 lb/ton de azufre producido.

ASR Sulfoxide

Dice este proceso ser capaz de convertir el sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono en azufre y CO₂. La formación de sulfatos es una de sus desventajas, ya que la regeneración de los mismos, afecta la composición química del solvente.

Trencor M

Este proceso, tiene la facilidad de ser versátil en cuanto a la composición de la alimentación, pues puede cambiar la relación entre el solvente y la corriente gaseosa. La reacción de conversión es dependiente de la temperatura, pero se acerca al 100% bajo condiciones normales de espacio velocidad (mayor de 2000) y con exceso de hidrógeno disponible, 20% mas del teórico.

SCOT

Se puede comparar el SCOT con métodos de absorción del tipo de MEA y DEA, teniendo el primero la ventaja de no ser inhibido en presencia de CO₂, además

efectivo en la recuperación de COS, el cual no degrada la solución. El consumo de vapor por otro lado, se encuentra que es menor.

Un proceso gemelo es el Sulfinol, también desarrollado por Shell, el cual usa una mezcla de solventes que lo hacen comportarse como absorbedor físico y químico a la vez. Tiene buena afinidad por los compuestos ácidos a presiones bajas y medias y extremada afinidad por compuestos ácidos a altas presiones parciales.

Normalmente debe utilizarse en corrientes con hidrocarburos ligeros. Es más eficiente, cuando la relación entre el H_2S/CO_2 es de 1:1 o mayor y la presión parcial del gas ácido, excede 7.5 atm. En general puede separar hasta niveles especificados los compuestos sulfurados.

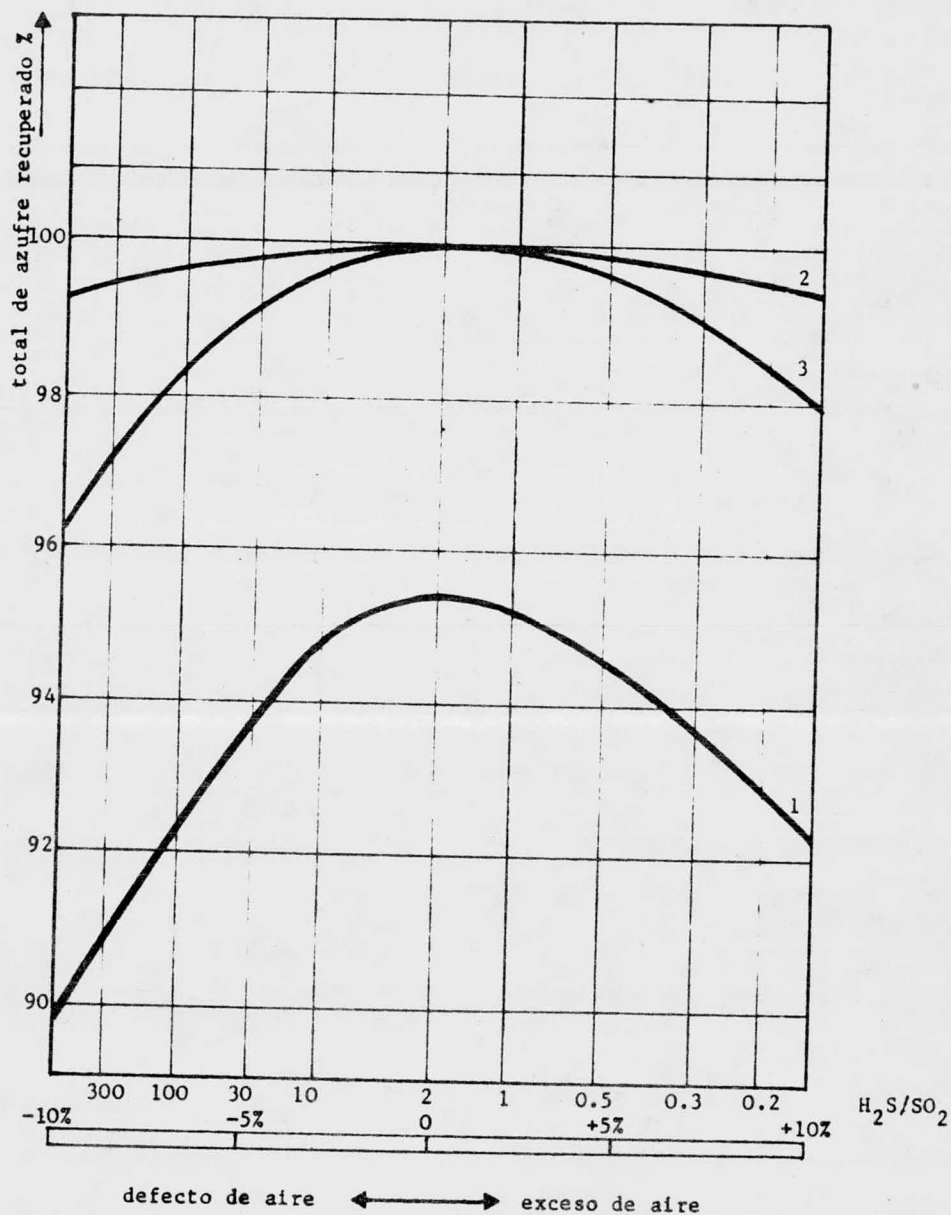
El proceso SCOT es eficiente en casos en que el contenido de CO_2 no sea muy alto, además la inversión inicial es baja, es comparable en consumo unitario de servicios y su tecnología es familiar. Pero si la corriente a tratar contiene demasiado CO_2 , procesos como el Wellman-Lord o Beavon resultarán más adecuados.

Para ver la variación en la conversión de Claus cuando se encuentra adición de un SCOT, referirse a la fig. 2.6.

OP Sulfox

No tiene problemas en presencia de amoníaco, hidrocarburos, hidrógeno e inertes, la pérdida en rendimiento es de 0.1-0.5%. El gas de salida nunca contendrá cantidades inconvenientes de azufre, y el agua de desperdicios es de calidad aceptable. Puede tratar corrientes gaseosas o acuosas contaminadas, esencialmente no crea desperdicios, el S es de excelente calidad, el NH_3 se puede recuperar como subproducto y reciclarse en la refinería.

Fig. 2.6. Recuperación teórica de azufre para diferentes configuraciones (27)



1. Claus con dos pasos catalíticos
2. Claus con dos pasos catalíticos y el proceso SCOT acoplado flexible
3. Claus con dos pasos catalíticos y el proceso SCOT acoplado óptimo

II.B PROBLEMAS DE OPERACION

En esta sección final del capítulo, trataremos de los problemas que se presentan en general, durante la operación de una planta típica de azufre, así como de los problemas que llegan a tener las diversas categorías de procesos, provocados por el diseño de los mismos y, por último, se propondrán algunas soluciones factibles.

Sabemos, desde el principio de la operación de una planta, que ésta no llegara nunca al rendimiento teórico, debido a los siguientes factores:

- Disminución de la actividad del catalizador.
- Reacciones secundarias.
- Pérdidas de vapor de azufre, en la salida de los condensadores.
- La relación aire/H₂S nunca se logra continuamente, aun usando los aparatos mas sofisticados, debido a las variaciones en la composición y flujo no predecibles.

Una planta cuidadosamente operada se encontrara normalmente 0.5-1% por debajo del rendimiento teórico, inmediatamente despues del arranque y entonces irá bajando debido a la desactivación del catalizador.

*Factores básicos para la buena operación de una planta:

1) Arranque de la planta.- el apresurarse para el arranque puede resultar mas costoso a la larga, de lo que se pierde por esperar. Es importantísimo proceder lentamente al secado del material refractario en el tren de equipo, arrancar poco tiempo despues de haber secado y mantener la planta andando.

Si la planta arrancara estando húmeda, la formación de vapor rompería las uniones refractarias. Se recomienda secar el material refractario a una velocidad

dad de 20°C/Hr para los primeros 250°C y a 40°C/Hr para las temperaturas superiores, utilizando gases de combustión no amargos.

Antes de introducir el gas ácido, para tratamiento a la planta, deben tomarse todas las precauciones posibles, para evitar, descubrir y reparar -- fugas. Además de los peligros para la salud y de explosión que se podrían presentar por cualquier fuga, el problema es mas serio si para reparar, hay que soldar.

2) Variables que hay que controlar.- la mas importante es la relación de H_2S/SO_2 , la cual como ya se ha dicho, debe ser de 2:1; la temperatura de condensación del azufre y la temperatura del gas de alimentación al reactor.

Si debe tomarse una decisión en cuanto a esta relación, es mejor operar con exceso de aire, es decir H_2S/SO_2 menor de 2, porque el efecto en la conversión, sera menor de cuando se tiene deficiencia de aire.

La importancia de esta relacion puede apreciarse en la fig. 2.7. como función del aire para combustión. La ecuación que se usó para describir los parámetros mostrados en la misma, es la siguiente:

$$R_{TG} = \frac{R_I - 2}{1 - (1/3)(P)(R_I + 1)} + 2$$

donde R_I = relación inicial de H_2S/SO_2

R_{TG} = relación el gas de salida de H_2S/SO_2

P = fracción de H_2S convertida a azufre. (Ref. 35)

Hay que procurar que el gas entre a la planta de azufre, bastante frío, alrededor de 50°C, y con el menor contenido posible de hidrocarburos. Si el contenido de H_2S en la alimentación disminuye mucho o esta muy diluido, puede ser muy

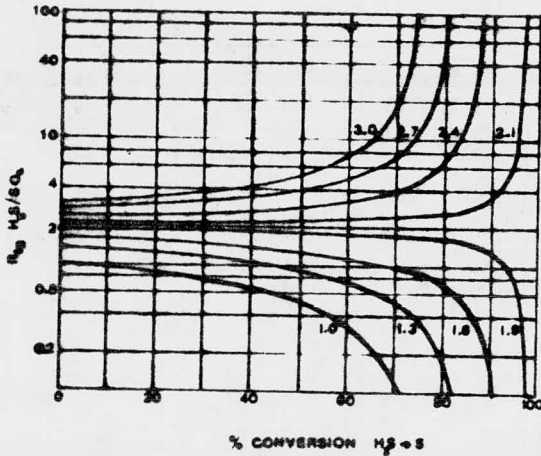


Fig. 2.7. Por ciento de conversión a azufre en función de la relación de H_2S/SO_2 . (35)

difícil o imposible de sostener una flama en la zona de reacción térmica. Este problema puede solucionarse de varias formas:

- i Precalear el gas ácido y/o el aire.
- ii Bypassar parte del gas ácido alrededor del quemador principal.
- iii Quemar S para proveer el SO_2 necesario a la reacción.

Si usamos un Claus OT y tenemos mas de 30% CO_2 también la combustión de flama con aire estequiométrico se vuelve inestable.

Si mantenemos la temperatura de salida del primer reactor sobre 315 °C lo que puede hacerse fácilmente con un recalentador del tipo quemadores en línea, los compuestos COS y CS_2 se hidrolizarán parcialmente usando el catalizador adecuado. Estos compuestos se hidrolizan cerca de la temperatura de ro-

cío del azufre, desde el punto de vista termodinámico, aunque las energías de activación son tan altas, que una vez formados estos productos, son difíciles de descomponer.

La presencia de 5% de en exceso de hidrocarburos teóricos (CH_4), aumenta los requerimientos de aire tanto como 35% y la cantidad de gas hasta en un -- 27%. (Ref. 7)

Deficiencias de control en el primer condensador (por ejemplo, si el recalentamiento es tipo bypass de gas caliente) puede causar temperaturas cerca nas al punto de rocío en la corriente hacia el segundo convertidor.

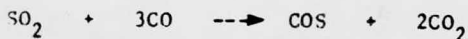
La fluctuación de volumen en la alimentación causaría dificultades en el control del recalentamiento, en la cámara de combustión y tubos de los condensadores.

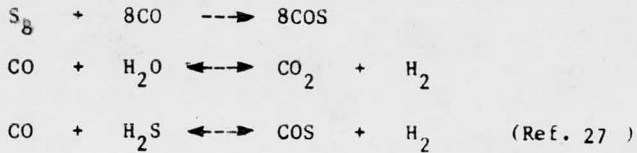
Cuando el equipo esta sobre diseñado, la eficiencia global baja. En los sistemas en que dos condensadores se encuentran en la misma carcasa, el control que se tiene es deficiente sobre la temperatura de salida del segundo condensador.

La velocidad de transferencia de calor en los condensadores de azufre deberá ser controlada para evitar el enfriamiento demasiado violento, de la corriente gaseosa, lo que resulta en la formación de un vapor de azufre, el cual va a ser arrastrado por dicha corriente.

3) Agentes reductores.- además del hidrógeno, se recomienda utilizar CO a bajas temperaturas y C a muy altas temperaturas, desde el punto de vista termodinámico.

Si se utiliza CO como agente reductor, pueden ocurrir además las siguientes reacciones:





•Amoniaco:

Cuando no se recupera el amoniaco paralelamente a la entrada de la planta se quema todo en presencia, primero de un exceso de aire, para crear una atmósfera oxidante y segundo a una temperatura lo suficientemente alta, para lograr la conversión total del NH_3 en N_2 y H_2O sin formación de NO_x .

Cuando tratamos el gas en un scrubber, hay que tener cuidado de no dejar escapar partículas microscópicas de amoniaco, las cuales crean problemas a nivel de la chimenea.

•Dióxido de carbono:

Si la alimentación contiene de 8-10% mol de dióxido de carbono, o mas, el primer convertidor debe operarse mas caliente que los subsecuentes reactores, para maximizar la conversión de COS y CS_2 a S. Si es posible, la temperatura de salida del último condensador, debe estar a 140-145°C, para estar por encima del punto de solidificación del azufre, pero asegurar que el mismo está condensado.

Para el proceso Trencor M, por ejemplo, debe cuidarse el contenido de CO_2 y en caso que, este sea muy alto, sería recomendable hacer un pretratamiento, de lo cual se obtendrían las siguientes ventajas:

- a) La alimentación para la unidad productora de S es adecuada.
- b) Se reduce el tamaño de la planta productora.

- c) Se logra un mejor rendimiento de azufre.
- d) El tratamiento necesario al gas de salida es menor.
- e) Las pérdidas como compuestos sulfurados se reducen.

•Procesos con conversión catalítica:

Se ha creído que un lecho catalítico ancho, sería conveniente durante la operación, ya que la deposición de carbon que ocurre frecuentemente, envenenara parte del lecho. Sin embargo este exceso de catalizador, no es recomendable porque la contaminación ocurre en la parte superior (10-15 cm desde el extremo superior). Estas capas, aunque inactivas estarán calientes, debido a la transmisión de calor del resto del lecho, lo que calentara el gas entrante por encima de la temperatura óptima de operación.

Esta temperatura óptima de operación es 246°C. A la mitad del lecho, esta temperatura ha aumentado por encima de su valor recomendado, y el gas en este punto, es mas rico en azufre que el gas entrante. Estos dos factores tienden a reducir la conversión a través del lecho, por esto, la actividad de la parte baja del reactor no es muy efectiva, por lo que es interesante tener dos reactores, en vez de uno grande.

La mayoría de los catalizadores experimentan pérdidas catastróficas de área activa debido a cortas etapas de calentamiento excesivo (540°C); esto ocurre justo antes de un alto de la planta, o durante la regeneración.

El calentamiento, en vez de resultar en la regeneración del catalizador, tiene muchas veces efectos dañinos que provocan la pérdida del catalizador antes del tiempo previsto, por la mala operación durante la regeneración.

Si se opera a bajas temperaturas, con alto contenido de SO_2 y además de SO_3 , el catalizador se contamina por sulfatación. La presencia de material car

onoso, altera la operación de la planta debido a un aumento en la caída de presión a través del lecho, además de una contaminación.

Si un lecho opera 17-28°C por encima de la temperatura normal de operación un tiempo de 24- 36 Hrs. será suficiente para purgar el catalizador del azufre depositado.

Durante operación normal de la planta, la formación excesiva de sulfato es también causada por combustión deficiente en el horno de reacción o en los quemadores de recalentamiento; quemadores defectuosos, exceso de aire, mezclado deficiente, provocan paso de O_2 a los reactores, provocando la contaminación del catalizador.

Para el proceso CBA, el control del O_2 alimentado es determinante. (Ver fig. 2.8). Para plantas con dos reactores (95-96% de recuperación), la eficiencia no será muy sensible al flujo de aire, por ejemplo: con una deficiencia de 4% -

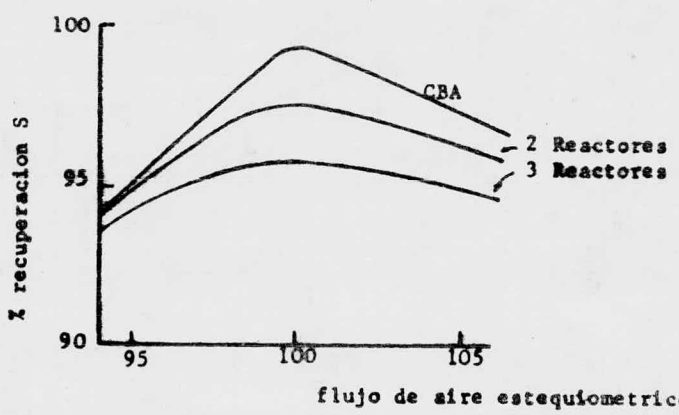


Fig. 2.8. Efecto del flujo de aire en la recuperación de azufre (10)

de aire, la pérdida es de 1%. Pero si nos encontramos a altos niveles de eficiencia (99%), un 1% en deficiencia de aire, provoca una disminución de 1.5 % es evidente que, esta pérdida no puede tolerarse y que el control cuidadoso es inminente.

Conforme aumenta el nivel de conversión del Claus, las pérdidas del COS y CS_2 y vapor de S juegan un papel más significativo. Aumentar la temperatura de el primer reactor, disminuye como sabemos la pérdida por COS y CS_2 , pero tiene un efecto adverso en la producción de S aumentando la pérdida por H_2S y SO_2 .

Un tercer reactor reducirá esta pérdida, pero no tiene efecto en el COS y CS_2 . La pérdida de vapor de azufre, se elimina operando el último condensador a baja temperatura, por lo que conviene mas instalar el reactor del CBA, que eliminará completamente pérdidas de S, pues éste queda absorbido en el catalizador mismo.

En el proceso Haines, la regeneración de los lechos resultó ser imposible debido a la contaminación con hidrocarburos pesados, los cuales no pueden ser tolerados.

En el Allied Chemical, debido a que el oxígeno va a reaccionar con el agente reductor, es necesario mantener la menor cantidad posible del mismo para optimizar el proceso y minimizar el consumo del agente reductor.

Para el proceso Westvaco, el control de la temperatura es un factor determinante para la formación del azufre. La conversión de H_2SO_4 a SO_2 o S al reaccionar con H_2S es muy dependiente de la temperatura, triplicándose cuando se lleva la temperatura de 110 a 145°C. Aunque la velocidad de reacción es mas alta a 145-160 °C hay una evolución prematura del SO_2 , por lo que la temperatura óptima de reacción es 140°C.

*Procesos de absorción líquida:

En procesos basados en la absorción fase líquida, la forma de regeneración mas sencilla es el uso de un stripper con vapor, sin embargo, hay casos en que la cantidad de vapor requerido lo hacen inatractivo y otros métodos de ben considerarse.

El uso de absorbedores con solventes orgánicos tiene como desventaja la enorme pérdida de solvente, debido a las temperaturas que hay que controlar. Los grandes volúmenes de gas para tratamiento acentúan los problemas de vaporización.

En los procesos de absorción con amina, para evitar la formación de tiosulfatos, oxalatos, etc. trata de mantenerse excluido el aire con mucho cuidado. La absorción con amina ocurre de la siguiente forma:



Es evidente que la absorción disminuirá conforme aumente el contenido del CO_2 . Sin embargo, jugando con los tiempos de residencia, ya que la velocidad de absorción del H_2S es mayor que la del CO_2 , se puede efectuar una absorción selectiva. (Ref. 27)

En el proceso Stretford, es necesario mantener la temperatura de operación muy bien controlada, ya que si no, las pérdidas debido a la oxidación hasta tiosulfatos se vuelven muy importantes. El hecho de que el S producido necesite ser filtrado y lavado provoca la generación de enormes cantidades de agua contaminada, la cual deberá purificarse antes de reciclarse o descargarse como eflu-

ente. De ahí la importancia de operar bien el filtro y todo el equipo dependiente del mismo.

En el BuMines Citrate, es necesario tratar el gas para evitar la presencia de H_2SO_4 . Dicho ácido dado que es mas fuerte que el ácido cítrico o los ácidos sulfurosos formados debiera ser consistentemente controlado mediante pH.

*Procesos con absorción en seco:

En los procesos que utilizan absorción en seco, para regenerar los sulfatos formados, hay que tomar en cuenta ciertos detalles.- regeneración con cationes como calcio, es posible; pero cationes mas alcalinos, sodio por ejemplo, se requerirá una temperatura de 1800 °C para tener una presión parcial de una atm. en equilibrio con el sulfito de sodio, pero en general el sulfato se reducirá a sulfuro, como punto final de la reacción.

En el proceso G-V la función doble de la torre oxidante limita las variaciones posibles del flujo de aire, ya que el proceso de flotación se desequilibrará y que un flujo constante de solución hacia el absorbedor solo es posible si el flujo de aire no varía.

Resumiendo, todos los problemas de operación que deben de haberse previsto son los siguientes:

- Vapor a presiones excepcionalmente altas o excepcionalmente bajas
- Temperatura del agua a la caldera diferente a la normal
- Presión en la alimentación demasiado baja o en la salida demasiado alta
- Clima extremosamente frío o demasiado caliente
- Localización de la planta muy remota, o urbana.

III BALANCES DE MATERIA Y ENERGIA

Para realizar el balance general de materia y energía, de cualquiera de los procesos mencionados, es necesario fijar ciertas condiciones, que serán función de las bases de diseño del proceso.

Consideraciones de diseño:

- 1) Composición del gas ácido de alimentación
- 2) Combustión del gas ácido
- 3) Tiempo de residencia en el horno de los gases de combustión
- 4) Temperatura de alimentación del gas a los reactores
- 5) Esquema óptimo de recalentamiento
- 6) Espacio masa velocidad en los reactores
- 7) Temperatura de condensación del azufre
- 8) Separación del azufre arrastrado por los gases

Algunas de las condiciones típicas de plantas productoras de azufre son las siguientes: temperatura del horno, que variará de 1000-1350°C dependiendo de la concentración de H_2S en el gas. Estas temperaturas se encuentran dentro de la region térmica, por lo tanto, hay algo de conversión a azufre. Ver fig. 2.1 ; - la presión es a lo largo de la planta del orden de 0.4 atm o menor; la temperatura de flama en la cámara de combustión del orden de 900-1200°C; la temperatura - de entrada a los reactores entre 200-260°C y la temperatura de salida tan alta - como 430°C; el efluente se enfriará hasta 130°C para la condensación. (Ref. 36)

A continuación, damos un ejemplo de bases de diseño, para un caso hipotético de tratamiento de gas ácido.

Suponga un sistema basado en las siguientes condiciones:

1. Flujo del gas ácido = 50 MMscfd

Condiciones de flujo = 500 psig y 110°F.

2. Composición del gas ácido

<u>Compuesto</u>	<u>% mol</u>
H ₂ S	5.30
CO ₂	1.70
N ₂	1.10
C ₁ H ₄	91.55
C ₂ H ₆	0.35
COS	0
CS ₂	0
RSH	0
	<u>100.00</u>

3. Presión parcial de ácido sulfhídrico = 36 psia

4. Relación H₂S/CO₂ = 3.1/1

5. Suponer que se utiliza MEA al 15% en peso, con carga neta de 3 scf/gal de solución. Por lo tanto, el flujo de MEA es 810 gpm

6. Azufre equivalente en el gas ácido = 100 LTPD. Por lo que se utiliza una unidad tipo Claus

7. Suponer que el vapor para el stripper es = 1.10 lb/gal = 1.1x810x60 = 53,460 lb/hr

8. Estimar que la planta de azufre produce vapor = 25,730 lb/hr

9. Suponer que el stripper opera a 8 psig y 105°F

Composición del gas que se alimenta a la unidad Claus

<u>Composición</u>	<u>% mol</u>
H ₂ S	71.0
CO ₂	22.8
C ₁ H ₄	1.2
H ₂ O	<u>5.0</u>
	100.0

10. Especificación del máximo de azufre permisible en los gases de salida:

$$H_2S = 0.25 \text{ granos de } H_2S/100 \text{ scf}$$

$$CO_2 = 0.5 \% \text{ mol}$$

$$S_{\text{tot.}} = 1.0 \text{ grano}/100 \text{ scf}$$

$$H_2O = 7 \text{ lbs } H_2O/MMscf$$

11. Rendimiento global del Claus deseado = 95.96% (sin post-tratamiento)

12. SO₂ máximo permisible en el efluente gaseoso del Claus = 500 ppmv. Por lo tanto, un proceso de post-tratamiento sera necesario.

13. El azufre sera transportado en barco o pipa en forma líquida; se construirá un pozo de almacenamiento de S líquido con capacidad para 500 toneladas líquidas, pero otra forma de manejo del S debera preverse.

En seguida, se han incluido varios ejemplos de balance de materia y energía para algunos de los procesos. Principalmente varios casos de unidades tipo Claus, que son los mas representativos, así como combinaciones de estas con procesos de post-tratamiento de gases de salida, con el objeto de disminuir las emisiones de azufre a la atmósfera, y de aumentar la eficiencia de conversión global de la misma.

EJEMPLO 3.1

Materia Prima

1. Bases de diseño:

La materia prima para la unidad de recuperación de azufre esta contenida en cuatro corrientes de gas obtenidos de dos unidades de extracción de sulfuro de hidrógeno operadas en paralelo. Cada unidad de extracción produce una corriente pobre en H_2S conocida como la corriente "A", y una corriente rica en H_2S conocida como la corriente "B". Las corrientes "A" de cada unidad son combinadas y entran la unidad de recuperación aproximadamente a 15 psig y 115°F. Las corrientes "B" tambien son combinadas y entran a la unidad de recuperación bajo las mismas condiciones.

La corriente "A" es saturada con agua bajo las condiciones de 115°F y 27 psig, mientras que el gas "B" es saturado a 115°F y 28 psig.

Composición de la Corriente de Alimentación

Componente	Corriente "A"			Corriente "B"		
	M/H	lb/H	Mol.fr.	M/H	lb./H	Mol.fr.
CO ₂	1,717.7	75,580	0.8200	200.9	8,340	0.5690
H ₂ S	267.2	9,110	.1280	133.4	4,550	.3790
C ₁	3.8	60	.0017	0.6	10	.0017
C ₂	3.7	110	.0017	.7	20	.0017
C ₃	5.4	240	.0025	.9	40	.0025
C ₄	7.2	420	.0034	1.2	70	.0034
C ₅	7.3	525	.0034	1.2	90	.0034
C ₆	9.1	785	.0043	1.5	130	.0043
H ₂ O	73.9	1,330	.0350	12.2	220	.0350
	<u>2,095.3</u>	<u>88,160</u>	<u>1.0000</u>	<u>352.6</u>	<u>13,970</u>	<u>1.0000</u>

MSCF/D de la corriente "A" = 19,060 y de "B" = 3,210

Horno

1. Bases de Diseño:

La corriente de gas "B" es mezclada con aire en el quemador localizado en la parte anterior del horno en donde ocurre la combustión del H_2S e hidrocarburos. La reacción genera suficiente calor para precalentar la corriente de gas "A" entrante mas el aire adicional requerido para la combustión de los hidrocarburos - contenidos en la corriente de gas "A". El total del aire requerido es suficiente para dar una relación de 2/1 de H_2S a SO_2 por volumen en los gases que salen del horno y es controlado manualmente manteniendo esta misma relación en los gases - de salida de la chimenea. Por lo menos 110% del aire requerido para quemar la corriente de gas "B" es suministrada en el horno mientras que el restante entra al mismo horno.

Contenido de vapor de agua base aire bajo condiciones normales de entrada al soplador de 75°F y 45% de humedad relativa.

H_2S Total del gas alimentado	=	400.6	M/P
O_2 para combustión de H_2S para dar la relación 2/1 de H_2S a SO_2	=	200.3	M/H
O_2 para combustión de hidrocarburos en la corriente de gas "A"	=	240.8	M/H
O_2 para combustión de hidrocarburos en la corriente de gas "B"	=	40.1	M/H
O_2 total requerido	=	481.2	M/H
Equivalente de aire	=	2,291.6	M/H
O_2 suministrado al quemador	=	1.1 (40.1 + 200.3)	
		264.4	M/H
Aire suministrado al quemador	=	994.6	M/H
		9,047.0	MSCF/D (base seca)
Aire suministrado al mismo horno	=	1,297.0	M/H

= 11,800.0 MSCF/D (base seca)
 Presion del vapor de agua 75°F = 0.43 PSIA
 Contenido en vapor de agua del
 aire saturado = 0.43 (2,291.6)/(14.7-0.43)
 = 69.0 M/H
 Contenido de vapor de agua del aire
 entrante a 45% de humedad relativa = 31.1 M/H
 = 560.0 lb/H

Composición del aire que entra:

Componente	M/H	lb/H
N ₂	1,810.40	50,690
O ₂	481.20	15,400
H ₂ O	31.10	560
	<u>2,322.70</u>	<u>66,650</u>

MSCF/D del aire = 21,130

Balance de Materia :

Componente	Gas "A"		Gas "B"		Aire con Gas "A"		Aire con Gas "B"		Productos	
	M/H	lb/H	M/H	lb/H	M/H	lb/H	M/H	lb/H	M/H	lb/H
H ₂ S	267.2	9,110	133.4	4,550	-	-	-	-	120.3	4,100
CO ₂	1,717.7	75,580	200.9	8,840	-	-	-	-	2,091.5	92,020
C ₁	3.8	60	0.6	10	-	-	-	-	-	-
C ₂	3.7	110	.7	20	-	-	-	-	-	-
C ₃	5.4	240	.9	40	-	-	-	-	-	-
C ₄	7.2	420	1.2	70	-	-	-	-	-	-
C ₅	7.3	525	1.2	90	-	-	-	-	-	-
C ₆	9.1	785	1.5	130	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	73.9	1,330	12.2	220	17.6	320	13.5	240	613.5	11,050
O ₂	-	-	-	-	216.8	6,940	264.4	8,460	-	-
N ₂	-	-	-	-	1,080.2	30,250	730.2	20,440	1,810.4	50,690
SO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	60.2	3,860
S ₂ (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	110.2	7,060
	<u>2,095.3</u>	<u>88,160</u>	<u>352.6</u>	<u>13,970</u>	<u>1,314.6</u>	<u>37,510</u>	<u>1,008.1</u>	<u>29,140</u>	<u>4,806.1</u>	<u>168,780</u>

Balace de Energía:

Bases- entalpia de las corrientes gaseosas = 0 Btu/lb 0°F

Calor entrando en el gas "A" 115°F

$$C_e \text{ a } \bar{t} = 0.186 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F.}$$

$$H_v = 88,160(0.186)(115 - 0) \\ = 1,885,000 \text{ Btu/H}$$

Calor entrando en el Gas "B" 115 °F.

$$C_e \text{ a } \bar{t} = 0.222 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F.}$$

$$H_v = 13,970(0.222)(115 - 0) \\ = 357,000 \text{ Btu/H}$$

Calor entrando en el aire total 115 °F.

$$C_e \text{ a } \bar{t} = 0.245 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F.}$$

$$H_v = 66,650(0.245)(115 - 0) \\ = 1,878,000 \text{ Btu/H}$$

Calor total entrando = 4,120,000 Btu/H

Calor liberado en el horno por oxidación de hidrocarburos y H_2S y por la reacción de H_2S con SO_2 = 78,180,000 Btu/H

Contenido calorífico de los gases saliendo del horno = 78,180,000 + 4,120,000
= 82,300,000 Btu/H

Se supone que los gases que salen del horno, estan a 1770°F.

$$C_e \text{ a } \bar{t} = 0.275 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F.}$$

$$H_v = 168,780(0.275)(1770 - 0) \\ = 82,150,000 \text{ Btu/H}$$

Ya que la entalpia de vapor checa, la temperatura de salida supuesta es correcta.

Gas de Recalentamiento

La conversión de H_2S a azufre elemental a través de una reacción con SO_2 se efectúa principalmente en dos convertidores catalíticos en serie, cada uno de los cuales es seguida de condensadores de azufre.

Una pequeña corriente, alcanzando aproximadamente 7.25% en peso del efluente gaseoso del horno a 1770°F, es utilizada para recalentar el gas de salida del Condensador N°1 a temperatura de reacción. La mayor porción del gas pasa a una caldera.

1. Balance de Materia:

Componente	Gas alimentado a la caldera		Gas de recalentamiento	
	M/H	lb/H	M/H	lb/H
H_2S	111.6	3,800	8.7	300
CO_2	1,939.9	85,350	151.6	6,670
H_2O	569.0	10,250	44.5	800
N_2	1,679.1	47,010	131.3	3,680
SO_2	55.8	3,580	4.4	280
$S_2(g)$	102.3	6,550	7.9	510
	<u>4,457.7</u>	<u>156,540</u>	<u>348.4</u>	<u>12,240</u>

MSCF/D del gas alimentado a la caldera = 40,550

MSCF/D del gas de recalentamiento = 3,170

2. Balance de energía:

Contenido calorífico del efluente gaseoso 1770°F = 82,300,000 Btu/H

Contenido calorífico del gas de recalentamiento 1770°F

= 82,300,000(0.0725)

= 5,967,000 Btu/H

Contenido calorífico del gas alimentado a la caldera 1770°F

= 82,300,000-5,967,000

= 76,333,000 Btu/H

Caldera

1. Bases de diseño:

La porción principal del efluente gaseoso entra a la caldera en donde la sensibilidad calorífica del gas, mas el calor de reacción debido a la combinación de moléculas de S_2 en S_6 y S_8 , es usado para generar vapor saturado desde 80 psig hasta 275 psig. Para operar a 275 psig, una temperatura de salida del gas de $540^\circ F$ es esperada. Una temperatura final del gas de $450^\circ F$ entrando al convertidor N°1 se obtiene por espreadores de agua en la salida de la línea de gas.

Para la temperatura de operación de todo el equipo que sucede a la caldera, el vapor de azufre existe principalmente como S_6 y S_8 con cantidades mas pequeñas de S_2 . Esta mezcla se muestra como S_7 por conveniencia.

2. Balance de energía:

Calor de reacción de S_2 a S_7	= 4,293,000 Btu/H
Contenido calorífico del gas hacia la caldera $1770^\circ F$	= 76,333,000 Btu/H
Calor total disponible	= 80,626,000 Btu/H
Contenido calorífico del gas saliendo de la caldera $540^\circ F$	

$$\begin{aligned} C_e. a \bar{t} &= 0.248 \text{ Btu/lb } ^\circ F \\ H_v &= 156,540(0.248)(540 - 0) \\ &= 20,964,000 \text{ Btu/H} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor sensible y calor de reacción en la caldera} \\ &= 80,626,000 - 20,964,000 \\ &= 60,270,000 \text{ Btu/H} \end{aligned}$$

Suponga agua de reposición a $280^\circ F$ para la caldera generando un vapor de 275 psig.

$$\begin{aligned}
 H_v & 414^\circ\text{F} = 1,202.6 \text{ Btu/lb} \\
 H_l & 280^\circ\text{F} = \underline{249.0 \text{ Btu/lb}} \\
 dH & = 953.6 \text{ Btu/lb}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 275 \text{ psig de vapor} & = 60,270,000/953.6 \\
 & = 63,200 \text{ lb/H}
 \end{aligned}$$

El contenido calorífico del gas 450°F

$$\begin{aligned}
 \text{Ce. a } \bar{t} & = 0.243 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F} \\
 H_v & = 156,540(0.243)(450 - 0) \\
 & = 17,126,000 \text{ Btu/H}
 \end{aligned}$$

Carga térmica de los espreadores de agua

$$\begin{aligned}
 & = 20,964,000 - 17,126,000 \\
 & = 3,838,000 \text{ Btu/H}
 \end{aligned}$$

Suponga agua de caldera para los espreadores a 280°F y 3 psia de presión de vapor

$$\begin{aligned}
 H_v & 450^\circ\text{F} = 1,264.7 \text{ Btu/lb} \\
 H_l & 280^\circ\text{F} = \underline{249.0 \text{ Btu/lb}} \\
 dH & = 1,015.0 \text{ Btu/lb}
 \end{aligned}$$

Agua para esprear requerida

$$\begin{aligned}
 & = 3,838,000/1,015.7 \\
 & = 3,780 \text{ lb/H} \\
 & = 7 \text{ GPM}
 \end{aligned}$$

La carga de las boquillas de las espreadoras representa la condición máxima. En operación, se anticipa que poca o ninguna agua sera requerida. Despréciela en los cálculos subsecuentes.

Cheque la presión parcial del vapor 18.1 psia de presión total.

$$\begin{aligned}
 \text{Gas entrando} & = 3,815.6 \text{ M/H} \\
 \text{Agua entrando} & = 569.0 \text{ M/H} \\
 \text{Agua agregada} & = 210.0 \text{ M/H}
 \end{aligned}$$

P_{H_2O}

$$= 779.0(18.1)/4,594.6$$

= 3.1 psia la cual checa el valor supuesto.

3. Balance de Materia:

Componente	Gas a la caldera 1770°F		Gas desde la caldera 540°F	
	M/H	lb/H	M/H	lb/H
H ₂ O	111.6	3,800	111.6	3,800
CO ₂	1,939.9	85,350	1,939.9	85,350
H ₂ O	569.0	10,250	569.0	10,250
N ₂	1,679.1	47,010	1,679.1	47,010
SO ₂	55.8	3,580	55.8	3,580
S ₂ (g)	102.3	6,550	-	-
S ₇ (g)	-	-	29.2	6,550
	4,457.7	156,540	4,384.6	156,540

MSCF/D del gas entrando = 40,550

MSCF/D del gas saliendo = 39,880

Reactor N° 1

1. Bases de diseño:

El reactor N° 1 es un recipiente horizontal con un diámetro de 10'-0" X 65'-0". El gas entra por un extremo a 450°F, pasa descendiendo a través de un lecho catalítico de cuatro pies saliendo por el extremo opuesto. El catalizador es Porocel 4 X 8 mesh.

2. Balance de Energía:

Contenido calorífico del gas 450°F = 17,126,000 Btu/H

Calor liberado por la reacción de

H₂S con SO₂ = 1,941,000 Btu/H

Contenido calorífico del gas de salida

= 19,067,000 Btu/H

Temperatura del gas de salida:

Ce. a \bar{t} = 0.0244 Btu/lb °F

Temperatura de salida = 19,067,000 / (0.0244) (156,540)

= 500°F

3. Balance de Materia:

Componente	Gas al Reactor N°1 450°F		Gas desde el Reactor N°1 500°F	
	M/H	lb/H	M/H	lb/H
H ₂ S	111.6	3,800	22.3	760
CO ₂	1,930.9	85,350	1,930.9	85,350
H ₂ O	560.0	10,250	658.6	11,960
N ₂	1,670.1	47,010	1,679.1	47,010
SO ₂	55.8	3,580	11.1	710
S ₇ (g)	29.2	6,550	48.3	10,950
	<u>4,284.6</u>	<u>156,540</u>	<u>4,359.3</u>	<u>156,540</u>

MSCF/D del gas entrando = 30,880 MSCF/D del gas saliendo = 30,660

Condensador N° 1

1. Bases de Diseño:

El gas de salida del Reactor N° 1 es dividido y alimentado a dos torres verticales de condensación con diámetro interno de 14'-0" X 40'-9" y en perlas, en donde la totalidad de la corriente de gas es enfriada hasta 270°F por contacto directo con el reflujo del azufre líquido. Cada torre consiste de una triple espiral. Un lecho de 2'-0" de coke metalurgico 2 X 4 mesh es instalado en la parte superior de las torres para ayudar a retirar las gotitas de azufre arrastradas. La cantidad del reflujo de azufre se basa en la producción de un reflujo líquido mas la corriente producto del fondo de la torre a 277°F.

2. Balance de Energía (bases para ambas unidades):

Entalpia del azufre líquido = 0 Btu/lb 250°F

Entalpia del gas = 0 Btu/lb 0°F

Contenido calorífico del gas entrando 500°F
= 19,067,000 Btu/H

Calor latente del azufre en condensación 270°F
= 149.5(9,020 + 1,710)
= 1,604,000 Btu/H

Contenido calorífico del gas mas el azufre líquido arrastrado 270°F
= 9,697,000 Btu/H

Calor removido = 10,974,000 Btu/H

Parte del calor es removido calentando el reflujo de 250°F a 277°F y otra parte calentando el producto de azufre de 270°F a 277°F.

Producto de azufre = 9,020 lb/H

Ce. del azufre liquido entre 277°F y 270°F
= 0.233 Btu/lb °F

Reflujo de azufre

$$= x \text{ lb/H}$$

Ce. del azufre liquido entre 277°F y 250°F

$$= 0.231 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F}$$

$$x(0.231)(277 - 250) + 9,020(0.233)(277 - 270) = 10,974,000$$

Reflujo de azufre

$$= 1,796,460 \text{ lb/H}$$

$$= 1,946 \text{ GPM (d.r. } 250^\circ\text{F} = 1.805)$$

$$= 978 \text{ GPM por torre}$$

3. Balance de Materia (bases para ambas unidades)

Componente	Gas entrando 500°F		Reflujo entrando 250°F		Gas saliendo 270°F		Reflujo y producto saliendo 277°F	
	M/H	lb/H	M/H	lb/H	M/H	lb/H	M/H	lb/H
H ₂ S	22.3	760	-	-	22.3	760	-	-
CO ₂	1,939.9	85,350	-	-	1,939.9	85,350	-	-
H ₂ O	658.6	11,860	-	-	658.6	11,860	-	-
N ₂	1,679.1	47,010	-	-	1,679.1	47,010	-	-
SO ₂	11.1	710	-	-	11.1	710	-	-
S ₇ (g)	48.3	10,350	-	-	0.5	120	-	-
	<u>4,359.3</u>	<u>156,540</u>	-	-	<u>4,311.5</u>	<u>145,810</u>	-	-
S ₇ (l)	-	-	7,816.9	1,756,460	7.6	1,710	7,857.1	1,765,480
Total	<u>4,359.3</u>	<u>156,540</u>	<u>7,816.9</u>	<u>1,756,460</u>	<u>4,319.1</u>	<u>147,520</u>	<u>7,857.1</u>	<u>1,765,480</u>

MSCF/D del gas = 39,660

d.r. del líquido
250°F = 1.805

MSCF/D del gas = 39,220

d.r. del líquido
270°F = 1.798

d.r. del líquido
277°F = 1.796

Reactor N° 2

1. Bases de diseño:

El Reactor N°2 consiste en un recipiente horizontal, con diámetro interno de 10'-0" X 65'-0", con gas entrando por un extremo, pasa descendiendo a través de un lecho catalítico de cuatro pies, y saliendo por el extremo opuesto. El catalizador es Porocel 4 X 8 mesh.

2a. Balance de energía para encontrar la temperatura de entrada:

$$\begin{aligned} \text{Calor de contacto del gas mas azufre líquido arrastrado } & 270^{\circ}\text{F} \\ & = 9,697,000 \text{ Btu/H} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Contenido calorífico del gas de recalentamiento } & 1770^{\circ}\text{F} \\ & = 5,967,000 \text{ Btu/H} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor de reacción de } \text{S}_2 \text{ a } \text{S}_7 \\ & = 335,000 \text{ Btu/H} \end{aligned}$$

$$\text{Calor total entrando} = 15,999,000 \text{ Btu/H}$$

temperatura del gas entrando:

$$\bar{C}_e = 0.250 \text{ Btu/lb } ^{\circ}\text{F}$$

$$\begin{aligned} \text{Temperatura de entrada} & = 15,999,000/159,760(0.250) \\ & = 400^{\circ}\text{F} \end{aligned}$$

2b. Balance de energía para encontrar la temperatura de salida:

$$\begin{aligned} \text{Contenido calorífico del gas entrando } & 400^{\circ}\text{F} \\ & = 15,999,000 \text{ Btu/H} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor liberado por la reacción de } \text{H}_2\text{S} \text{ con } \text{SO}_2 \\ & = 337,000 \text{ Btu/H} \end{aligned}$$

$$\text{Calor total saliendo} = 16,336,000 \text{ Btu/H}$$

Temperatura del gas saliendo:

$$\bar{C}_e = 0.246 \text{ Btu/lb } ^{\circ}\text{F}$$

$$\begin{aligned} \text{Temperatura de salida} & = 16,336,000/159,760(0.246) \\ & = 415^{\circ}\text{F} \end{aligned}$$

3. Balance de Materia:

Componente	Gas del Condensador N°1 270°F		Gas de recalentamiento a 1770°F		Gas entrando al Re- actor N°2 400°F		Gas saliendo del Reactor N°2 415°F	
	M/H	lb/H	M/H	lb/H	M/H	lb/H	M/H	lb/H
H ₂ S	22.3	760	8.7	300	31.0	1,060	15.5	530
CO ₂	1,939.9	85,350	151.6	6,670	2,091.5	92,020	2,091.5	92,020
H ₂ O	658.6	11,860	44.5	800	703.1	12,660	718.6	12,940
N ₂	1,679.1	47,010	131.3	3,680	1,810.4	50,690	1,810.4	50,690
SO ₂	11.1	710	4.4	280	15.5	990	7.8	500
S ₇ (g)	0.5	120	-	-	16.0	2,340	13.7	3,080
S ₂ (g)	-	-	7.9	510	-	-	-	-
	<u>4,311.5</u>	<u>145,810</u>	<u>348.4</u>	<u>12,240</u>	<u>4,667.5</u>	<u>159,760</u>	<u>4,657.5</u>	<u>159,760</u>
S ₇ (l)	7.6	1,710	-	-	-	-	-	-
Total	<u>4,319.1</u>	<u>147,520</u>	<u>348.4</u>	<u>12,240</u>	<u>4,667.5</u>	<u>159,760</u>	<u>4,657.5</u>	<u>159,760</u>

MSCF/D del gas entrando = 42,460

MSCF/D del gas de salida
= 42,360

Condensador N° 2

1. Bases de Diseño:

El gas de salida del Reactor N°2 es dividido y alimentado a dos torres de condensación en paralelo con diámetro interno de 14'-0" X 34'-9" en donde toda la corriente de gas es enfriada a 270°F por contacto directo con el reflujo de azufre líquido. Cada torre consiste de una triple espiral. No hay lechos de coque en los condensadores N°2. La cantidad de reflujo de azufre se basa en la producción de un reflujo líquido mas corrientes producto del fondo de la torre a 277°F.

2. Balance de Energía:

Entalpia del azufre líquido = 0 Btu/lb 250°F

Entalpia del gas = 0 Btu/lb 0°F

Contenido calorífico del gas entrando 415°F
= 16,336,000 Btu/H

Calor latente del azufre en condensación 270°F
= 149.5(1,120 + 1,840)
= 442,200 Btu/H

Contenido calorífico del gas mas el azufre líquido arrastrado 270°F
= 10,300,000 Btu/H

Calor removido = 6,478,000 Btu/H

Otra parte del calor es removido por calentamiento del reflujo de 250°F a 277°F y otra parte calentando el producto azufre de 270°F a 277°F.

Producto azufre = 1,120 lb/H

Ce. Del azufre líquido entre 270°F y 277°F
= 0.233 Btu/lb °F

Reflujo de azufre = x lb/H

Ce. del azufre líquido entre 250°F y 277°F

$$\begin{aligned}
 &= 0.231 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F} \\
 x(0.231)(277 - 250) + 1,120(0.233)(277 - 270) &= 6,478,000 \\
 \text{Reflujo de azufre} &= 1,037,880 \text{ lb/H} \\
 &= 1,150 \text{ GPM (d.r. } 250^\circ\text{F} = 1.805) \\
 &= 575 \text{ GPM por torre}
 \end{aligned}$$

3. Balance de Materia (bases para ambas unidades):

Componente	Gas entrando 415°F		Reflujo entrando 250°F		Gas saliendo 270°F		Reflujo y producto saliendo 277°F	
	M/H	lb/H	M/H	lb/H	M/H	lb/H	M/H	lb/H
H ₂ S	15.5	530	-	-	15.5	530	-	-
CO ₂	2,091.5	92,020	-	-	2,091.5	92,020	-	-
H ₂ O	718.6	12,940	-	-	718.6	12,940	-	-
N ₂	1,810.4	50,690	-	-	1,810.4	50,690	-	-
SO ₂	7.8	500	-	-	7.8	500	-	-
S ₇ (g)	13.7	3,080	-	-	0.5	120	-	-
	<u>4,657.5</u>	<u>159,760</u>	-	-	<u>4,644.3</u>	<u>156,800</u>	-	-
S ₇ (l)	-	-	4,619.0	1,037,880	8.2	1,840	4,624.0	1,039,000
Total	4,657.5	159,760	4,619.0	1,037,880	4,652.5	158,640	4,624.0	1,039,000

MSCF/D del gas = 42,360

Ce. del líquido
250°F = 1.805

MSCF/D del gas = 42,240

Ce. del líquido
270°F = 1.798

Ce. del líquido
277°F = 1.796

Conversión y Rendimiento

I. Bases de cálculo:

H ₂ S entrando en la corriente "A"	=	267.2 M/H
H ₂ S entrando en la corriente "B"	=	133.4 M/H
Total de H ₂ S entrando	=	<u>400.6 M/H</u>

S ₇ equivalente del H ₂ S	=	57.2 M/H
S ₇ colectado como producto	=	51.7 M/H
Rendimiento esperado del producto S ₇	=	90.4 %

Total de H ₂ S entrando	=	400.6 M/H
H ₂ S partiendo	=	<u>15.5 M/H</u>
H ₂ S convertido	=	385.1 M/H
S ₇ equivalente de H ₂ S	=	55.0 M/H

Rendimiento esperado de conversión a producto S ₇	=	94.1 %
--	---	--------

EJEMPLO 3.2. Porcentaje de recuperación para varias composiciones gaseosas de acuerdo al número de reactores. (Ref. 1)

H ₂ S en la alm. (base seca)	Porcentaje de recuperación estimado		
	2 reactores	3 reactores	4 reactores
%			
20	92.7	93.8	95.0
30	93.1	94.4	95.7
40	93.5	94.8	96.1
50	93.9	95.3	96.5
60	94.4	95.7	96.7
70	94.7	96.1	96.8
80	95.0	96.4	97.0
90	95.3	96.6	97.1

EJEMPLO 3.3. Balance de materia para un reactor catalítico. (Ref. 9)

Composición en moles/día		
Compuesto	Entrada	Salida
H ₂ S	100.713	47.844
CO ₂	761.808	761.808
SO ₂	50.356	23.922
H ₂ O	1809.850	1862.718
O ₂	0.000	0.000
N ₂	3230.738	3230.738
S ₁	0.000	0.000
S ₂	0.036	0.074
S ₆	9.324	14.457
S ₈	25.429	31.484
Total moles/día	5988.256	5973.046
Total lbs/día	171624.240	171624.230
Peso molecular promedio	28.660	28.733
Entalpia (MBtu/hr a 77°F)	716.481	763.015
Temperatura °F	442.000	465.220
Conversion %		82.518

EJEMPLO 3.4 . Balance de azufre para una refinería que trata 200 000 BPD de crudo amargo. En la refinería se produce nafta, combustible de bajo contenido de azufre (0.3%), gases de combustión y S. Las unidades de proceso con que cuenta la refinería incluyen: destilación atmosférica con un desalador de 2 etapas; estabilizador; desulfurización de destilado, nafta y residuo; planta de hidrógeno y 2 plantas productoras de azufre que utilizan el proceso Claus-Beavon; absorción con amina y regeneración.

Ademas, otros procesos de la planta que emiten cantidades considerables, de compuestos sulfurados son: el incinerador de lodos API y las calderas. -

(Ref. 4)

Balance de Azufre

	<u>Entrada</u>	<u>Ton. métricas/año</u>
Petróleo crudo		160,000
	<u>Salida</u>	
Gasóleo No. 4		22,000
Naftas		500
Azufre en el gas combustible quemado		75
Azufre en la combustión de naftas		200
Azufre perdido en el catalizador		20
Azufre en el agua amarga del stripper		145
Azufre en los lodos API		40
Azufre producido		<u>137,000</u>
		Total 160,000

EJEMPLO 3.5 . Composiciones típicas de corrientes gaseosas de unidades Claus-Scot
 (Base: recuperación de azufre en la unidad Claus es 94%) (27)

Composición (% vol)	Entrada Claus	Salida Claus	Salida SCOT	Incinerador SCOT
H ₂ S	89.9	0.85	0.03	< 10 ppm
SO ₂	--	0.42	--	0.02
S ₈	--	0.05	--	--
COS	--	0.05	10 ppm	--
CS ₂	--	0.04	1 ppm	--
CO	--	0.22	--	--
CO ₂	4.6	2.37	3.05	4.42
HC (PM = 30)	0.5	--	--	--
H ₂	--	1.60	0.96	--
H ₂ O	5.0	33.10	7.00	9.84
N ₂	--	61.30	88.96	83.94
O ₂	--	--	--	1.78
Totales	100.0	100.00	100.00	100.00
Temperatura °C	40	140	40	650
Presión, kg/cm² abs.	1.5	1.3	1.0	1.0
Cantidad del gas en relacion molar	1	3.0	2.2	3.5

EJEMPLO 3.6 . Diseño conceptual del proceso Westvaco, para utilización en una unidad Claus (400 TPD). Ver fig. 3.1

Se recupera 98.5% del SO_2 de una corriente gaseosa proveniente de un Claus con gasto de 1.9 MMscfh, que contiene 1.77% de SO_2 . Se produce SO_2 concentrado (90%), el cual se recircula directamente al Claus. Todos los reactores son de lecho fluidizado, semi-batch. Se utilizan espreadores de agua donde se requiere enfriamiento. Gas de la unidad Claus entra al proceso a 1000°F , se diluye con aire, para que el nivel de oxígeno sea 3.5%, y se enfría en 3 pasos hasta 200°F por intercambio con vapor del stripper, generación de vapor en una caldera y enfriamiento con espesas en la parte baja del absorbedor. El gas enfriado, que tiene 15,600 ppm de SO_2 es atraído a través de un soplador a una columna de absorción de tres etapas y lecho fluidizado de 16 pies de diámetro.

El SO_2 es adsorbido como ácido sulfúrico por el carbono activado y el gas limpio a 200°F sale por el ciclón, en los domos de la columna.

El carbono activado cargado de ácido sulfúrico se transporta en un elevador de cubos al generador de SO_2 , el cual es un reactor de 4 etapas catalíticas y 5 pies de diámetro.

El carbono cae por gravedad a contracorriente con una corriente gaseosa de H_2S . Un noveno del ácido sulfúrico se convierte en azufre, formando una mezcla de azufre- H_2SO_4 a 300°F .

Esta mezcla fluye por gravedad a través de un stripper de 2 etapas y 12 - pies de diámetro, y es calentado por una corriente de reciclaje de SO_2 y H_2O ; el S y el H_2SO_4 reaccionan y se convierten a SO_2 . La corriente de reciclaje pasa a través de un soplador y se calienta con el gas entrando a 1000°F antes de ser regresado al stripper de SO_2 .

El carbono activado regenerado fluye a través de una columna de 12 pies de diámetro donde es enfriado con espreadores de agua, antes de regresar al absorbedor. El inerte conteniendo partículas de carbono y el agua evaporada, se pasa primero por un ciclón antes de condensar el agua. (Ref. 14)

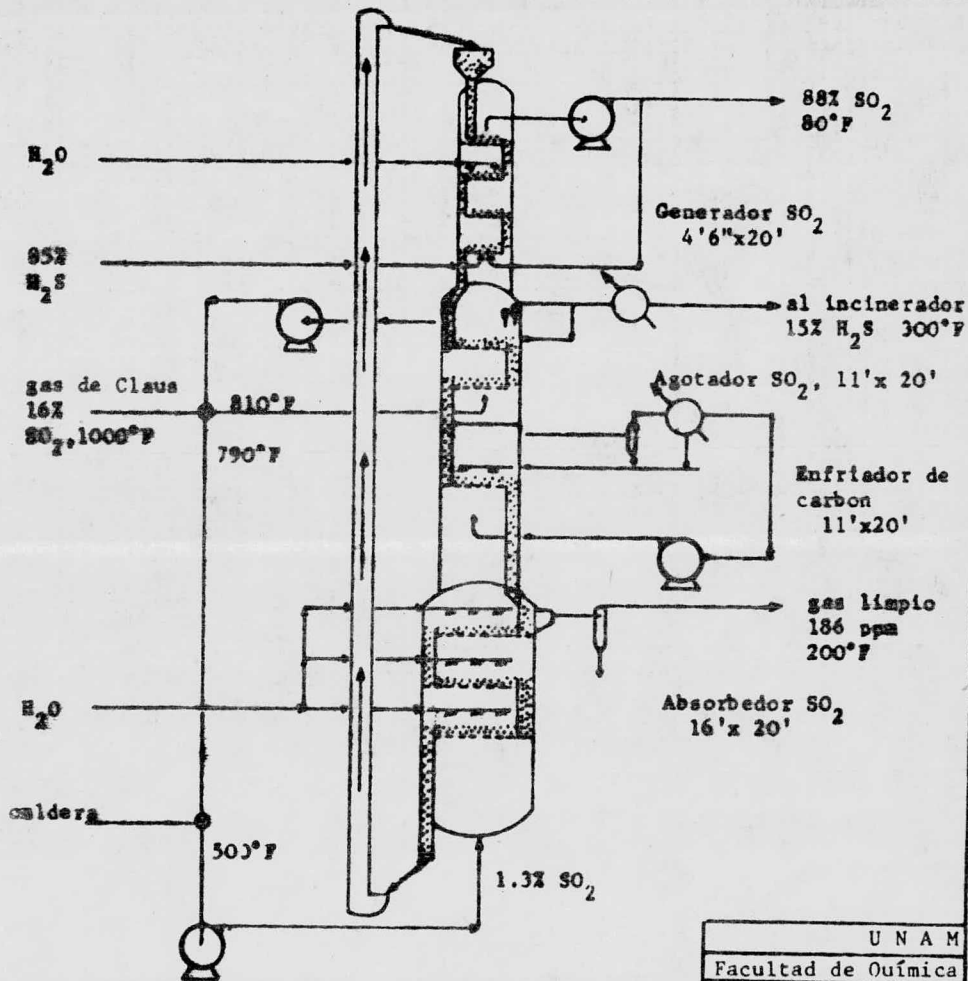


Fig. 3.1. Diagrama para el balance del proceso Westvaco (14)

UNAM
Facultad de Química
Tesis Profesional
Margarita Aguilar S

EJEMPLO 3.7. Proceso Trencor-M. Comportamiento típico de diversas plantas para combinaciones Claus-Trencor-M. (Ref. 2)

Caso	Alimentación (lbmol/hr)				Gas reciclado (lbmol/hr)				Planta de azufre		
	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	H ₂ S	CO ₂	N ₂	H ₂ O	LT/D	% conv.	% ren.
A	90.36	—	1.84	7.80	5.20	1.77	0.10	0.60	31.01	94.5	99.9
B	90.36	10.04	2.04	8.67	5.70	3.54	0.11	0.79	31.00	94.0	99.9
C	90.36	30.12	2.45	10.60	6.70	5.68	0.13	1.06	31.00	93.0	99.9
D	90.36	54.22	2.94	12.48	7.70	7.56	0.15	1.30	31.00	98.1	99.8
E	90.36	90.36	3.68	15.60	9.10	10.63	0.18	1.68	31.00	90.7	99.8
F	90.36	271.08	7.36	31.20	12.90	21.89	0.26	2.96	30.97	87.3	99.7

IV ESPECIFICACIONES DE EQUIPO Y MATERIALES DE CONSTRUCCION

IV.A DISEÑO DE EQUIPO

La recuperación de azufre a partir de gas ácido, requiere una evaluación del diseño de los equipos que van a intervenir en el proceso, en particular para toda nueva planta.

Un breve análisis de las características principales más adecuadas, de equipos que son determinantes en los procesos, se discute adelante.

•Caldera: la caldera puede ser del tipo carcasa y tubos, diseñada para operar a presión del lado del gas y de manera que prevenga la migración de vapor a partes más frías de la carcasa, para prevenir condensación y corrosión.

•Condensadores: la tendencia en su diseño, es hacerlos similares al de un generador de vapor de baja, para evitar un enfriamiento demasiado rápido del gas y en consecuencia depósito de azufre en los tubos del mismo.

También se usan preferentemente en posición horizontal, con una sección construida para liberar el vapor como parte de la carcasa. Esto asegura, que todos los tubos están cubiertos de agua, lo que elimina efectivamente problemas de corrosión.

El uso de condensadores verticales no es recomendable pues, estos son propensos a problemas de corrosión debido a la formación de bolsas de vapor en la parte superior. (Ref. 5)

•Absorbedores: los procesos que utilizan absorción en fase líquida no son convenientes para tratar grandes cantidades de gas muy amargo, debido a que el tamaño del recipiente de regeneración varía directamente proporcional a la cantidad de azufre producida, además de que la capacidad de solución de los solven-

tes, es a veces baja, por lo que se requerirán enormes recipientes para manejar altas cargas de solvente.

En el diseño de los absorbedores, los criterios principales a considerar son:

- contenido de azufre de la corriente
- eficiencia de recuperación de SO_2
- tipo de absorbedor, tamaño y capacidad disponible
- mallas eliminadoras de vapor de S arrastrado
- recalentamiento del gas de chimenea
- desecho de desperdicios
- pérdidas energéticas
- materiales de construcción

y las principales variables son:

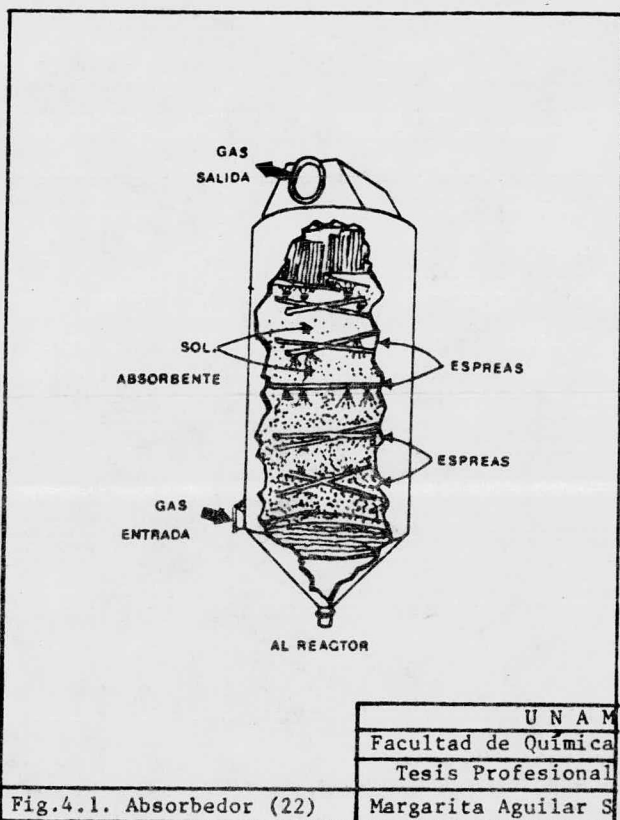
- relación del gas/líquido
- control de pH
- estequiometría de la reacción
- número de etapas
- interfase gas/líquido

Algunos ejemplos de estos equipos, se muestran en la figs. 4.1 y 4.2.

•Procesos en particular:

En el proceso de Alúmina Alcalina, el recipiente de contacto es de lo más sencillo, no contiene baffles ni otros internos. Sin embargo, es necesario equipo especial para alimentar y medir los sólidos, sin aplastarlos ni molerlos.

El reactor del proceso Resox que se usa actualmente consiste en un casca-
 rón completamente lleno de carbon. El carbon es alimentado por arriba y cae -
 por gravedad, saliendo una vez utilizado a través de un alimentador magnético,



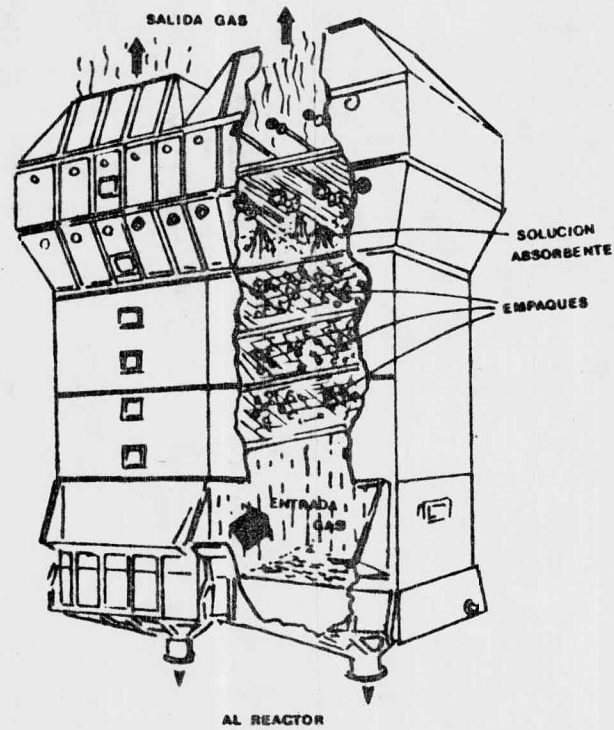


Fig.4.2. Absorbedor (22)

que controle el nivel del lecho.

Ahora se está diseñando un reactor con internos móviles para acomodar el catalizador en paquetes uniformes. El gas que sale por la parte superior del reactor, pasa a través de un condensador inclinado (aprox. 5 grados), similar a los que se utilizan en las unidades Claus.

Por ejemplo, para una planta que maneja un gas (5 000 - 5 500 lb/hr) con alto contenido de SO_2 (40 - 50%), el reactor medirá 8 pies de diámetro externo con una altura de 13 pies. El sistema Resox total ocupará un área de 14 x 25 pies. (Ref. 15)

El reactor del SFGD se diseñó con paso en paralelo. En los internos el material aceptor está contenido en una serie de paquetes acomodados en una configuración paralela. El aceptor está guardado entre las capas de una malla metálica con espacios libres entre los paquetes para permitir el flujo del gas.

De esta forma, el gas fluye a lo largo de la superficie de los paquetes y no a través del material aceptor. La caída de presión no aumenta con el tiempo, debido a restricciones por obstrucción de los pasajes.

La velocidad de transferencia de masa del SO_2 dentro del aceptor es alta, se pueden lograr recuperaciones de más del 90% del SO_2 en un tiempo de residencia menor a 1/3 de seg.

En el proceso CBA, aun y cuando la caída de presión a través del sistema de válvulas es pequeña, estas deberán ser especificadas y revisables, para minimizar fugas de gas a través de las uniones. El arreglo de tuberías deberá ser compacto y el rastreo del vapor sencillo. Aislamiento y trampas, conviene utilizar para evitar coagulación del azufre.

IV.B MATERIALES

Los materiales de construcción mas comunmente utilizados en las unidades Claus, es acero al carbon para la totalidad de la planta, exceptuando 1) acero inoxidable para la línea de bypass caliente, 2) acero inoxidable en las mallas separadoras y 3) concreto resistente al sulfato en el pozo de almacenamiento. Ademas varias piezas son recubiertas de refractario: el horno de reacción, la cámara posterior de la caldera, los internos de los reactores catalificos y la chimenea del incinerador.

Las líneas de flujo principal en una planta están recubiertas de cemento, lo mismo que los reactores de refractario. Los soportes del catalizador son de acero inoxidable. La cámara de combustión, la línea de salida a la caldera, el reactor de la primera etapa están cubiertos de refractario. (Ref. 36)

Frecuentemente en la fabricación de absorbedores y reactores se utilizan materiales de acero inoxidable y aleaciones de acero-níquel. Las aleaciones de níquel protegen contra la corrosión por efectos de tensión, sin embargo el costo aumenta conforme el contenido de níquel aumente.

Los internos de absorbedores pueden estar recubiertos de caucho, o de algún producto sintético como resinas de poliéster, que pueden aplicarse sobre el acero al carbon y soportan temperaturas de hasta 100°C.

Las tuberías de entrada del gas se encuentran aisladas. Ductos de salida del gas tienen frecuentemente algun recubrimiento. Las carcasas de los recalenadores estan recubiertas de material refractario. Si la chimenea del incinerador no se recubre de refractario, puede utilizarse poliéster o algo parecido.

Fallas en el material refractario de plantas productoras de azufre, son resultado generalmente de cualquiera de las siguientes consideraciones:

- 1) Shock térmico debido a un enfriamiento o calentamiento demasiado rápido.
- 2) Temperaturas por encima de los límites normales del material.
- 3) Composición química del material inadecuada, para la atmósfera reductora y naturaleza ácida del proceso. (Ref. 35)

Para la construcción del horno, los ladrillos de carborundio han resultado ser altamente eficaces y resistentes.

El reactor catalítico estará hecho como ya dijimos de acero al carbon y recubierto de material refractario, otra posibilidad para fabricar los soportes del catalizador es con hierro forjado, y la malla que sostiene al catalizador sera de alguna aleación. Para ejemplos de materiales posibles, ver la Tabla 4.1 , para absorbedores.

El proceso Allied Chemical, puesto que considera formación de ácido sulfúrico, la fabricación de equipo con materiales metálicos es muy impráctica. El criterio usado para el manejo de estos gases es el empleo de materiales refractarios a temperaturas mayores de 420°C en contacto directo con los gases, y restringir el empleo de materiales metálicos a temperaturas menores de 420°C .

Aquí es donde descansa la base del proceso: regeneradores de calor empacados con material refractario como unidades de almacenamiento y, utilización de el calor de reacción. Ver la Tabla 4.2 .

TABLA 4.1 . Materiales comunes en la construcción de absorbedores (Ref. 18)

Metales	No-metales
Aceros	FRP
Acero al carbón	Atlac
Corten	Derekane
Fierro forjado	Hetron
Mayari-R	Dion
T - 1	Plásticos polivinilos
Tipo 410	Haveg Resinas Fenolicas
	Polipropileno
Acero inoxidable	Ladrillo
Tipo 304 & ELC	Materiales de recubrimiento
Tipo 316 & ELC	Fibra de vidrio
Tipo 327 & ELC	Caucho
Ebrite	Ladrillo
Carpenter 20-CB-3	Ladrillo refractario
	Teflon
Aleación Níquel	
Hastelloy G	
Incoloy 825	
Hastelloy C	
Inconel 625	
Otros	
Titanio	
Zirconio	
Tantalo	

TABLA 4.2 . Materiales de construcción para el sistema de reactores (Ref. 18 .)

Equipo	Condiciones de exposición (entrada y salida)	Selección
Válvula	315-425 °C	Acero aluminizado hierro fundido
Regeneradores de calor	315-1315°C	Acero c/refractari
Reactor primario	815-1315°C	Acero c/refractari
Válvulas invertidoras flujo	815-1315°C	Acero c/refractari enfriado agua

Los criterios de diseño que se establecieron para la perfecta operación de esta planta son:

1. Dondequiera que sea posible se utilizará material refractario en contacto directo con los gases (conteniendo azufre y reductores) a temperaturas mayores de 420°C.

2. Cuando el uso de materiales metálicos resulta inestable (caso de válvulas) debido a la temperatura, pero que es inevitable, el equipo será enfriado exteriormente con agua, de forma de mantener la temperatura del material por debajo de 420°C.

3. En el diseño de recipientes y chimeneas recubiertos de material refractario, se aplicará aislamiento externo para mantener la temperatura del acero - en el rango en que la resistencia del acero es confiable.

4. Todo el sistema estará soldado, incluyendo las entradas hombre, uniones de válvulas, etc. para evitar fuga de gases conteniendo H_2S .

5. Se elige con mucho cuidado el material refractario para los regeneradores de calor, puesto que el tamaño, forma y composición del mismo debe ser de lo mejor para que la transferencia de calor, la conductividad, la capacidad de cambiar rápidamente de temperatura y la duración sean lo mas adecuado.

Los materiales de construcción del proceso Resox, son estándares, de acero al carbón en todo, excepto en la salida de las cenizas calientes del reactor y parte de la tubería del efluente gaseoso, que es acero inoxidable.

El proceso Takahax usa materiales de acero al carbón, pues la solución que utiliza no es corrosiva, a menos de que haya ácido cianhídrico.

El proceso IFP puede utilizar acero al carbón, pues la solución que utiliza tampoco es corrosiva. El tamaño del reactor en este proceso, será función de la cantidad de gas para procesamiento y de la conversión requerida.

•Corrosión:

La causa principal de ésta, es la solución de gases corrosivos en la humedad, condensada del vapor de proceso. La corrosión puede ocurrir en la cámara de combustión. Productos de la conversión penetran a través de las uniones refractarias del horno y se condensan en la carcasa fría (acero al carbón).

Corrosión, pero en menor grado ocurre en los platos protectores en el pozo de azufre. Además se han reportado también en la línea que alimenta los camiones transportadores, la cual tiene una chaqueta de vapor: en el punto donde esta termina, el material se corroe. Materiales como acero al carbón y acero inoxidable tipo 304 ha fallado. (Ref. 36)

La corrosión puede evitarse en la caldera utilizando tubos de acero inoxidable tipo 316 L, y revistiendo la coraza del condensador con acero inoxidable también.

IV.C CATALIZADORES

Se olvida frecuentemente que el papel principal de un catalizador heterogéneo es proveer la misma superficie activa, para la adsorción de las especies que van a reaccionar. Cuando el SO_2 es adsorbido en el catalizador, se activa para reaccionar con H_2S .

El catalizador de una unidad Claus tiene que cumplir un papel muy exigente. Debe mantenerse activo no solo para la reacción de Claus, sino también para la hidrolización del COS y CS_2 ; es claro de cualquier manera, que está expuesto a muchos peligros durante el funcionamiento normal de la planta.

Un catalizador capaz de catalizar la hidrólisis del COS y CS_2 hasta un nivel dado por cierta temperatura, si es capaz de hacerlo, pero 10 a 20 °C. - por debajo de ésta, logrará una gran diferencia en la eficiencia de conversión de la primera etapa y por lo tanto en la eficiencia global de la planta.

Hace algunos años se introdujeron catalizadores de alúmina activada en forma esférica principalmente, porque parecía que se sulfataban a menor velocidad que normalmente y porque quedaban mas activos en condiciones de sulfatación parcial comparado con catalizadores de bauxita tradicionales.

Sin embargo, pruebas posteriores sugirieron que la bauxita activada en forma de gránulo o pastilla, con una relación alta entre volumen del poro y tamaño de la partícula, es capaz de comportarse igual que la AL_2O_3 activada, con la ventaja de que no se sulfata a niveles peligrosos bajo condiciones normales de operación. (Ref. 29)

Dado que la desactivación es un proceso progresivo, los reactores de una unidad Claus se diseñarán con un margen extra del lecho catalítico requerido - cuando el catalizador es nuevo, y así el equilibrio en las reacciones de conversión, se mantendrá hasta que la desactivación, llegue a un cierto nivel. A par-

tir de entonces, la eficiencia de la conversión bajará rápidamente.

Es evidente que convendría saber cuando va a suceder la completa desactivación, para que el catalizador pueda ser regenerado o sustituido, antes de que esto suceda. La comparación entre la conversión calculada en un reactor dado y la conversión real detectada en la planta pueden dar una buena indicación de la actividad del catalizador. Este método puede utilizarse para detectar el grado de desactivación causado por factores como condensación de azufre, contaminación con carbon y/o envenenamiento.

El catalizador utilizado mas comunmente en el Claus es bauxita 2/4 mesh. En general los lechos tienen profundidades de 3 pies. En plantas que son operadas correctamente, la vida del catalizador sera de 3 a 5 años. Se podrán efectuar procesos de regeneración periódicamente, pero eventualmente habrá que reemplazar el catalizador. Ver Tabla 4.3 .

Existen nuevos catalizadores mejorados (como Kaiser S-201, Rhone-Progil CR) que dicen tener varias ventajas respecto de la bauxita: a) menos polvo, b) menor caída de presión, c) menor densidad aparente, d) mayor resistencia a la formación de sulfato, e) menor susceptibilidad de contaminación, f) mejor conversión de COS y CS₂ a elemento S. Dichos catalizadores son mas costosos que la bauxita, pero sus ventajas pueden pagar a la larga la inversión. (Ref. 12)

La cantidad de sulfato que se puede formar en los catalizadores de alúmina varía directamente proporcional con la actividad del mismo respecto a la reacción de Claus.

Comparando la bauxita con los catalizadores de alúmina sintética, éste resulta mas facilmente desactivado por que tiene compuestos indeseables de hierro y sílice. Ver figs. 4.3 y 4.4.

TABLA 4.3 . Volumen de poro y area para diferentes catalizadores de Claus (37)

Nombre	tama are.tot ño ml/g	Vol.tot ml/g	Poro 40A		diam cm	V/R	
			Area m ² /g	Volumen ml/g			
Porocel	4/8 m	224	0.311	220	0.175	0.5	0.350
Porocel	2/4 m	235	0.270	232	0.142	1.0	0.142
Bauxita 1	3/16"	251	0.359	234	0.153	0.8	0.191
Bauxita 2	5/16"	243	0.356	227	0.149	0.5	0.298
Alum.activada 1	5x8 m	368	0.520	363	0.327	0.5	0.654
Alum.activada 2	5x8 m	275	0.396	262	0.260	0.5	0.520
Alum.activada 3	1/4"	310	0.490	295	0.413	0.9	0.459

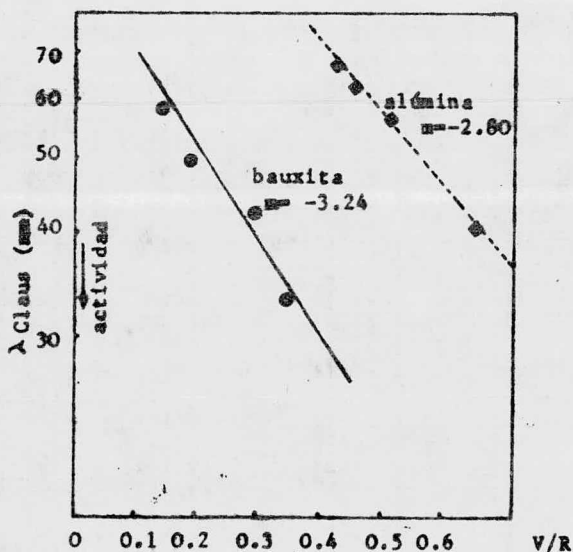


Fig. 4.3. Actividad de la bauxita y la alúmina en la reacción Claus (37)

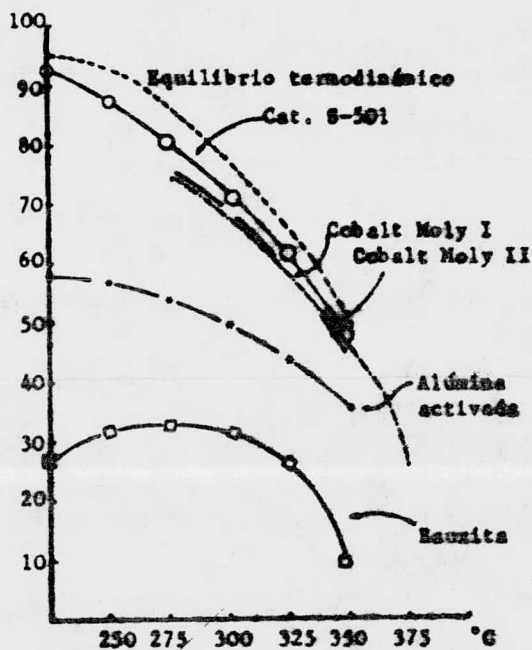


Fig. 4.4. Conversión de H₂S en catalizadores sulfatados (38)

La superficie activa de los catalizadores, puede quedar físicamente bloqueada por el recubrimiento con contaminantes. El recubrimiento excesivo puede deberse a la presencia de hidrocarburos de alto peso molecular, como amina o al cracking térmico, lo que resulta en la polimerización de hidrocarburos - mas ligeros.

Lo mas usual es que el area se bloquee con azufre elemental. La condensación del azufre en el interior del catalizador ocurre ya sea por condensación capilar, o por adsorción en los sitios activos. Esta condensación puede llevarse a cabo incluso a temperaturas por encima del punto de rocío; afortunadamente este bloqueo es reversible.

Otra forma de bloqueo es por la formación de sulfato, el cual ocupará si tios activos, disminuyendo el número de sitios disponibles para la reacción.- Esta sulfatación ocurre por la adsorción del SO_2 (tambien de SO_3) en los io - nes oxígeno o hidroxilo propios del catalizador. Bajo condiciones normales de operación de un Claus y en la ausencia de oxígeno, una sulfatación del orden de 2% en peso, ocurrirá en un catalizador de alúmina activada.

Para mantener lo máximo la vida del catalizador y su actividad, tres ob servaciones, que hay que considerar:

a) Prevenir la pérdida catastrófica de área activa debido a temperaturas excesivas.

b) Prevenir el bloqueo de la superficie, debido a la presencia de hidrocarburos pesados y voluminosos o del S.

c) Prevenir la desactivación de sitios individuales de catalizador debido a la formación de sulfato. (Ref. 33)

Muchos de los catalizadores utilizados actualmente son de alúmina impregnada con algún agente promotor a diversos grados de pureza. Todas estas alúminas son adsorbentes relativamente potentes y de la misma forma que un desecador absorbe agua, ellas absorben azufre.

La acumulación del S comienza típicamente en las primeras pulgadas del lecho, en la región en que el calor exotérmico de la reacción todavía no ha tenido efecto en la temperatura del gas, o en la superficie del catalizador. Conforme empieza a ocurrir la obstrucción, el catalizador pierde actividad y la reacción es forzada a ocurrir un poco mas adentro del catalizador.

A medida que la reacción desciende, también la zona de alta temperatura - desciende, y el recubrimiento de azufre también. Esto se conoce como frente de onda.

La cantidad de catalizador necesario para la conversión, será aproximadamente de 1:2, es decir volumen de catalizador/volumen de H_2S .

El proceso de activación de la bauxita, es por calentamiento a 370-400 °C y calcinación hasta un contenido de agua del 6%.(Ref. 39)

Para poder elegir un catalizador, tenemos que tomar en cuenta los siguientes factores:

- Cuando no se practica la regeneración del catalizador, la bauxita es conveniente, pues es barata.
- La alúmina tiene mayor área y resistencia a la abrasión, pero es mas cara. Después de un intervalo de 2-3 años se puede regenerar, o sino cambiarla directamente a otro reactor corriente arriba.

Cualquiera de los dos catalizadores, se puede conseguir ya sea en polvo, o en forma de esferas o cilindros, estas últimas tienen menor caída de presión.

•Regeneración.- como un método para retirar los depósitos de carbon y aumentar la actividad catalítica, los catalizadores se quemar lo que en la mayoría de los casos esta mal aplicado y además es contraproducente.

Al usar, este método, la mitad de la superficie restante activa, se pierde debido a fenómenos de sinterización por las altas temperaturas, un resultado análogo, si se evitan dichas temperaturas, es la sulfatación excesiva del azufre que se encontraba adsorbido.

Para desulfatar un catalizador así contaminado, se aumenta la temperatura, hasta un máximo de 400 °C, en presencia de H_2S , lo que dara S vapor y agua. La velocidad y grado de desulfatación están en función de la temperatura y la presión parcial del H_2S en la corriente.

El método de desorber el azufre es un baño caliente, sin quemar, comenzando primero a aumentar la temperatura 15 a 30°C antes de extinguir la flama de gas ácido, y despues con el paso de los gases de combustión (libres de O_2) a una temperatura de 320-370°C. Muy lentamente despues, cuando no haya ya condensación de azufre en los condensadores, sustituir estos gases por aire para enfriar hasta la temperatura ambiente. Es recomendable, que estos dos procedimientos, se incorporen a un programa regular de mantenimiento del catalizador.

Diversos procesos:

El proceso SCOT, utiliza como catalizador Co/Mo en alúmina, el cual tiene una actividad muy estable frente a hidrocarburos ligeros, tiene la capacidad de hidrolizar COS y CS_2 sin desactivarse. Para regeneración se puede utilizar el método de calcinación, el que no lo afectara, si se efectúa con cuidado.

El proceso Sulfreen se concibió originalmente con carbón activado como catalizador, pero últimamente se desarrolló un catalizador con alúmina activada - que, tiene una actividad comparable a la del Carbono activado, pero pudiendo ser regenerada a temperaturas menores (360°C en vez de 500°). No tiene la misma tendencia de combinarse irreversiblemente con el S adsorbido a las condiciones de regeneración, no es propenso a gasificarse en contacto con el CO_2 y vapor, puede regenerarse con vapor o gas de salida recalentando, por lo que no necesitará un sistema aparte de N_2 . La introducción de este nuevo catalizador, ha reducido el costo de inversión en un 40%. (Ref. 13)

El proceso Resox utiliza como catalizador Carbono, el cual reduce el SO_2 - directamente a S en presencia de vapor de agua, con velocidades altas de reacción a temperaturas relativamente bajas. El carbono es preparado simplemente aplastándolo o molliéndolo para producir partículas de tamaño pequeño ($1/4$ - $1/2$ ")

Si las partículas se aglomeran, se filtran para evitar caídas de presión excesivas. El tipo de carbono preferido es antracita, pues su bajo contenido de volátiles mantiene un producto de alta calidad y pureza. Carbono del tipo bituminoso, que contiene muchos volátiles, tiene el problema de que estos se condensan junto al azufre; en el caso de que sea inminente usarlo, lo mejor sería evaporar primeramente los volátiles.

En el proceso de Alúmina Alcalina, el catalizador que es la base del mismo es un coprecipitado de óxido de sodio y aluminio. El cual contiene 20% de Na_2O en peso, en partículas semiesféricas de tamaño 10/14 Mesh.

El CuO soportado en alúmina, es el aceptor utilizado en el SFCD por excelencia, ya que se transforma fácilmente en el sulfato con SO_2 en presencia de

oxígeno a 400 °C. El sulfato se descompone después con un agente reductor a la misma temperatura.

El comportamiento del catalizador en el proceso Trencor M, se observa muy bien en la siguiente Tabla. 4.4.

TABLA 4.4. Actividad del catalizador (Ref. 26)

Temperatura reactor °C	% de conversión		
	SO ₂	COS	CS ₂
120	93.0	77.5	0
180	99.5	99.3	43.7
230	99.8	99.3	92.3
315	99.8 +	99.3 +	98.9 +

V SISTEMAS DE CONTROL BASICOS

Cualquier proceso susceptible de cambios en las condiciones de operación, requiere de una forma de control, sensible y exacto, lo que resulta en su beneficio con una operación efectiva.

Las tres variables mas importantes a controlar, que ya habíamos mencionado en una unidad Claus son: a) la relación H_2S/SO_2 , b) la temperatura de entrada al reactor catalítico y c) temperatura de salida del gas de los condensadores. Es recomendable también controlar que la temperatura de entrada al reactor sea lo suficientemente alta para evitar condensación de azufre en el lecho.

La temperatura en los condensadores se controla fácilmente, variando el nivel de agua. Para medir la relación de aire/ H_2S se pueden utilizar simplemente, medidores de orificio convencionales en la alimentación del aire.

S.N.P.A. desarrolló y patentó un esquema nuevo de control para optimizar las operaciones en una planta de azufre. El sistema de muestreo consiste en un pequeño incinerador, que convierte todos los compuestos sulfurados de la muestra en SO_2 , antes de la detección en un analizador infrarrojo.

El resultado del analizador se manda a un sistema electrónico, el cual controla y optimiza la relación másica aire/gas ácido, de manera a minimizar las pérdidas de azufre. Esquemas de control como este, o el uso de cromatógrafos, deberán considerarse en plantas relativamente grandes (300 - 500 LTPD) (Ref. 5)

Para prevenir la sulfatación del catalizador, el controlar que no pase oxígeno al mismo es decisivo. Deberán controlarse en cualquier oportunidad las puntas de los quemadores y la integridad de los baffles de mezclado, el flujo de combustible y el aire deberá registrarse, así como los indicadores, que deberán ser calibrados frecuentemente. Referirse a la fig.1.3.

Considerando sistemas de absorción en fase líquida, hay algunas variables que conviene controlar: el volumen del gas que entra y el volumen de la solución circulada, así como el contenido de SO_2 y el pH.

Dentro del tanque de reacción, el pH, la densidad y el nivel de la mezcla son factores claves. Registrar y controlar la velocidad de flujo en puntos críticos del lado del líquido es esencial, lo mismo que del lado del gas hay que controlar la presión y temperatura, las cuales son tan importantes como el flujo mismo.

En un absorbedor, (ver fig. 5.1) cuatro subsistemas pueden medirse continuamente: tiempo de residencia, temperatura y presión. La presión diferencial y estática se mide mediante transmisores, y se registra directamente en gráficas y cinta magnética. La temperatura es detectada y transmitida a través de un sistema, que conserva la temperatura constante, hasta un examinador que actúa como switch para conectar termopares de varias partes a un amplificador. Un sistema análogo, identificado como convertidor de flujo volumétrico, se usa para calcular el flujo volumétrico por unidad de tiempo.

Los outputs de los analizadores, transmisores y sensores de los sistemas de medición, se alimentan al subsistema de registro/control de datos. Este dispositivo conecta la señal análoga de cada canal en secuencia y el convertidor digital análogo. Datos de este convertidor se alimentan a una cinta magnética, impresor y teletipo, los cuales se encargarán de mandar señales de referencia al controlador. El controlador manda órdenes a distancia de arranque/alto a los instrumentos involucrados. (Ref. 22)

En una planta de absorción de H_2S con amina, los contactores están instrumentados de tal forma que, si el flujo de amina baja o el flujo de gas es exce

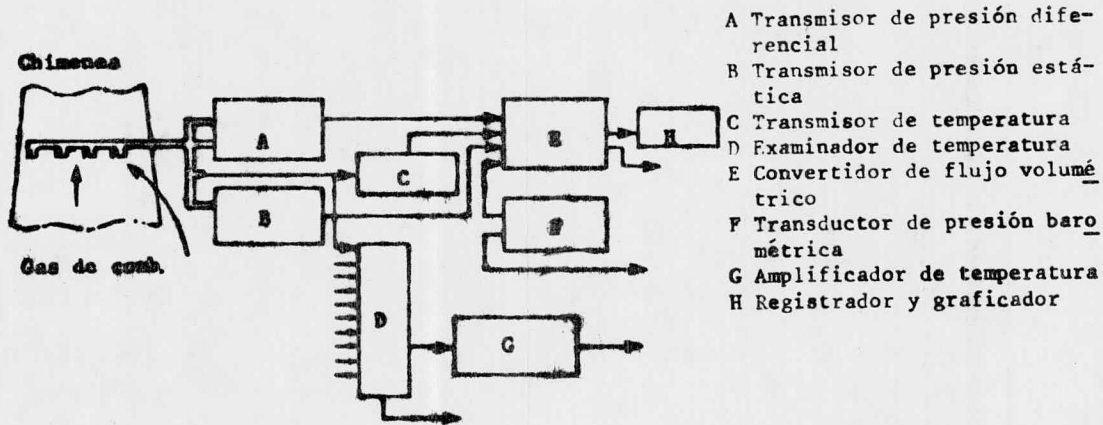


Fig. 5.1 Sistema de control para un absorbedor (22)

sivo a una de las torres, se cierra automáticamente la entrada de gas. También tiene alarmas para espuma o inundación. (Ref. 14)

Cada absorbedor cuenta además con un registrador de presiones diferenciales, equipado con una alarma de alto diferencial, para detectar la caída de presión a través del plato. Esto permite operar los contactores con cargas muy altas, en la seguridad de que la inundación o formación de espuma podrá ser remediada a tiempo.

El tanque flash está también equipado con un clasificador o controlador de interfase para separar los hidrocarburos de la solución aminada.

Diversos procesos:

Control muy preciso del flujo de aire se requiere para el proceso CBA, como ya habíamos mencionado. Un control automático de ciclo cerrado unido a un analizador continuo de los gases de salida, es esencial. El contenido de COS y CS₂ también debe ser monitorizado, para asegurar el mantenimiento de las condiciones perfectas para la hidrólisis de los mismos.

En el proceso Allied Chemical, el arreglo de válvulas mantiene el flujo gaseoso a través del reactor en dirección adecuada. Las cinco válvulas se manejan desde un sistema central de control, el que sincroniza perfectamente sus movimientos, para que cada variación del ciclo se complete en menos de 1 segundo. Ver fig. 1.17 .

En el proceso de BuMines Citrate, el flujo de la solución de citrato, rica en SO₂ es alimentada en la parte baja del absorbedor, esto gracias a un controlador de nivel, que permite el paso de la misma.

El proceso Westvaco utiliza como sabemos, agua espreada directamente como método de enfriamiento, esto permite un mejor control, ya que en cualquier diferencia en la temperatura de salida, que detecte el flujo de agua de enfriamiento sera regulado.

En el proceso IFP, el flujo de la solución se controla por la interfase - gas/líquido en la parte baja de la torre.

VI ECONOMIAS DE ESCALA

Se acepta generalmente que la desulfurización de corrientes gaseosas involucra gastos adicionales, que solo benefician el medio ambiente, pero no mejoran el ROI (Return Over Investment). Ver fig. 6.1 .

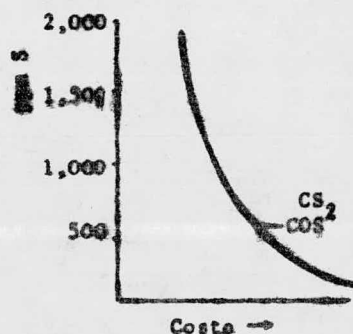


Fig. 6.1 El precio de la desulfurización (2)

Vamos a examinar de una manera cualitativa algunos de los factores que deberán considerarse en la evaluación económica de los procesos:

•Tamaño de la planta.- es obvio que una consideración económica depende del tamaño de la planta. Plantas que resultan atractivas económicamente produciendo -

3 000 TPD de azufre, no lo siguen siendo a un nivel de producción de cincuenta Toneladas por día.

Se ha estimado que el Cleanair, adicionado a un Claus con un 95% de eficiencia y producción de azufre de 1 000 TPD, requiere solo 3 veces la inversión que se necesitaría si teniendo la misma eficiencia, se adicionara a un Claus para producir 50 TPD. Una diferencia de 20 veces el tamaño, provoca solo una diferencia en el costo de 3 veces.

•Contenido de azufre.- la variación en el contenido de S cambia enormemente. Esta variación da como resultado diversos niveles deseados de rendimiento. Algunos sistemas varían poco en el costo como función del cambio en la composición; otros dependen notoriamente.

El proceso Beavon, incluyendo el reactor de Co/Mo y la unidad Stretford, cuesta lo mismo que una planta de S comparable. El proceso IFP dice que una unidad manejando los gases de salida de un Claus, que opera a 96.8%, 94.4% o 86.1% de eficiencia puede en todos los casos, aumentar dicha eficiencia hasta 99.3% con solo una diferencia en el costo de 20% en cada caso.

•Hidrólisis de COS y CS₂.- muy pocos procesos pueden llevarla a cabo; muchas veces para aumentar la eficiencia, se requerirá evitar esta pérdida y pagar el costo involucrado.

•Factores de localización.- éstos tienen mayor influencia en el costo de instalación de la que tiene el costo de la reducción de la emisión de SO₂.

•Requerimientos de energía.- los costos operacionales van a ser principalmente función del consumo energético; estos varían ampliamente de sistema a sistema.

•Otros.- almacenamiento, transporte y costos de mercadeo.

Plantas a partir de 4 TPD de azufre se encuentran disponibles comercialmente y son factibles económicamente. Los costos de inversión en 1974, iban de \$100 000 U.S. para una capacidad de 4 TPD hasta \$630 000 U.S. para una capacidad de 100 TPD. Los costos de operación anuales, son disminuidos por el valor del S recobrado. Sin embargo este valor esta sujeto a las fluctuaciones del mercado. Ver fig. 6.2 .

Aparentamente, todas las refinerías que recuperan azufre operan por encima o en el punto de equilibrio. Para evaluar el impacto económico del control de emisiones de una refinería, EPA desarrolló 2 modelos como ejemplo. Ver Tabla 6.1 . En esta Tabla, puede verse que el impacto económico en pequeñas refinerías, es varias veces el que pueden tener las refinerías nacionales integradas.

En la figura 6.3 se pueden apreciar los costos de operación, por tonelada de azufre producido, teniendo como base que 96% del ácido sulfhídrico se recupera en un proceso de absorción y 90% del mismo se convierte a S.

Como en el capítulo 3, la mejor forma de ilustrar el problema económico, es mediante ejemplos, ya que un método de evaluación, resulta imposible debido a la inflación y diversidad de los procesos involucrados.

EJEMPLO 6.1. Comparación de dos unidades Claus, que difieren en que una opera con 2 convertidores y una eficiencia de 94.2% y la otra con 3 reactores y 97.2% de eficiencia. Ver Tabla 6.2 .

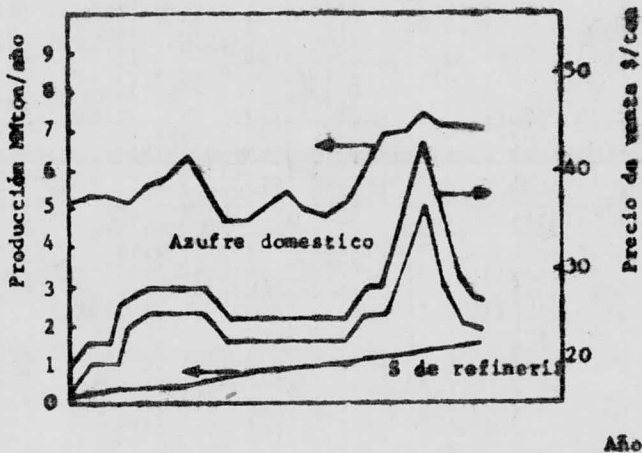


Fig. 6.2. Producción y precio del azufre (11)

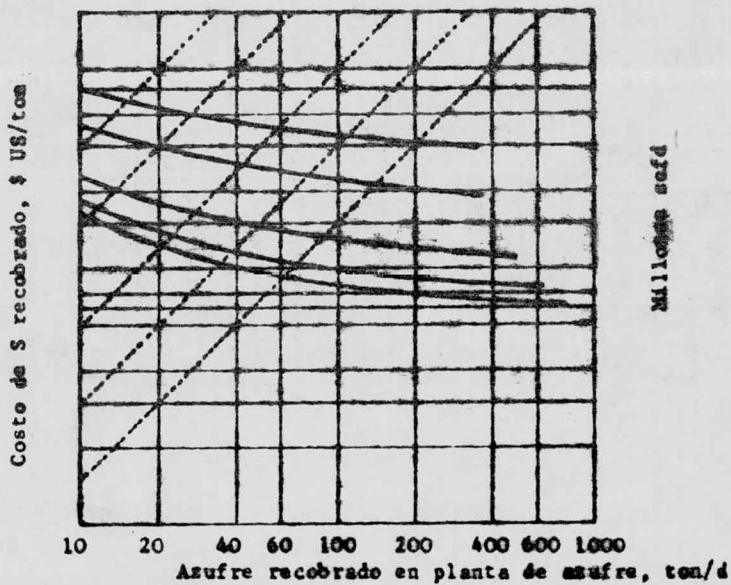


Fig. 6.3. Costo de recuperar el ácido sulfúrico (40)

TABLA 6.1. Impacto Económico para 2 modelos debido a costos de control de emisiones. (Ref. 4)

<u>Descripción del Modelo A</u>				<u>Descripción del Modelo B</u>			
Productor nacional, completamente integrado y operando 10 (diez) refinерías.				Pequeño productor independiente, parcialmente integrado y operando 1 (una) refinерía.			
Capacidad total de refinación de crudo = 877 000 bbl/d				Capacidad total de refinación de crudo = 53 000 bbl/d			
Producción de gasolina a partir del crudo: 52.6%				Producción de gasolina a partir del crudo: 51%			
Utilización de capacidad: 88.6%				Utilización de capacidad: 85%			
Utilidades Brutas: \$7 860 MM U.S.				Utilidades Brutas: \$ 57 MM U.S.			
Utilidades Netas: \$ 640 MM U.S.				Utilidades Netas: \$ 11 MM U.S.			
Elemento	No.	Inversión	Costo Anual	Elemento	No.	Inversión	Costo Anual
Planta de azufre	12	\$7 560000	\$ 756000	Planta de azufre	2	\$ 960000	\$ 9600
Trat.gas salida	20	\$9 800000	\$2740000	Trat.gas salida	2	\$ 740000	\$207000
TOTAL \$ US		17 360000	3 496000	TOTAL \$ US		1 700000	216000
Porciento de Utilidades Brutas			0.05 %	Porciento de Utilidades Brutas			0.38 %
Porciento de Utilidades Netas			0.55 %	Porciento de Utilidades Netas			1.96 %

TABLA 6.2. Costos totales (Ref. 8)

<u>Costos Operacionales</u>	2 Reactores \$ US/año	3 Reactores \$ US/año
Gas combustible (1.6 MMscfd a 18c/1000)	100 000	0
Sustitución de catalizador (cada dos años)	0	2 620
HP adicionales requeridos en el soplador de aire, con 0.6 psi de P adicional (1c/Kwh)	0	3 820
Mantenimiento (3% del costo de la in- versión)	5 520	2 370
Sub-total	<u>\$105 520</u>	<u>\$ 8 810</u>
<u>Costos Fijos</u>		
Impuestos, seguros y depre- ciación (14% del costo de la inversión)	25 760	11 060
Costo Total Anual	<u>\$131 280</u>	<u>\$ 19 870</u>
<u>Contaminación Atmosférica</u>		
Porcentaje de concentración de SO ₂	0.71	0.45
Porcentaje de concentración de H ₂ S	0.00	0.90
Compuestos sulfurados totales LTD	23	11

EJEMPLO 6.2 . Costo de la inversión para tratamiento de gases de salida de unidades Claus de diferentes capacidades. (Ref.20)

		2 Reactores	3 Reactores
Composición del gas de salida			
H ₂ S	% mol	0.72	0.44
SO ₂		0.36	0.22
S		0.15	0.37
H ₂ O		35.10	37.67
N ₂ , CO ₂ , misc.		63.67	61.30
Condiciones:	Temperatura °F	260	260
	Presión psig	0.5	0.5
Flujo:	Lbmol/hr	790	2 367.06
Recuperación de	%	90	82
Azufre:	Producción lb/hr	250	420
Gas al incinerador			
	ppm de H ₂ S y SO ₂	1 100	1 200
Costo de Inversión (L.B.)			
	\$ U.S.	310 000	410 000

Flash: El costo del incremento de recuperación de azufre, aumenta de 10 a 30 veces el costo del Claus convencional.

Recientemente el uso de calderas verticales del tipo coraza y tubos, - pero con el agua del lado de los tubos ha resultado ser económicamente muy - ventajoso, para plantas de gran capacidad (500 LTD)

EJEMPLO 6.3. Costos correspondientes al proceso anteriormente visto, referirse al Ejemplo de Bases de diseño citado en el Capítulo 3 (12)

1. Planta Absorbadora MEA (810 gpm MEA y 50 MMscfd de flujo gaseoso)	\$3 250 000	U.S.
2. Unidad Claus (100 LTD de azufre)	\$1 500 000	U.S.
3. Unidad SCOT (para dicha unidad Claus)	\$1 200 000	U.S.

EJEMPLO 6.4. Costos de Inversión. Alternativa de utilizar o no un post-tratamiento, para los gases de salida. (Ref. 11)

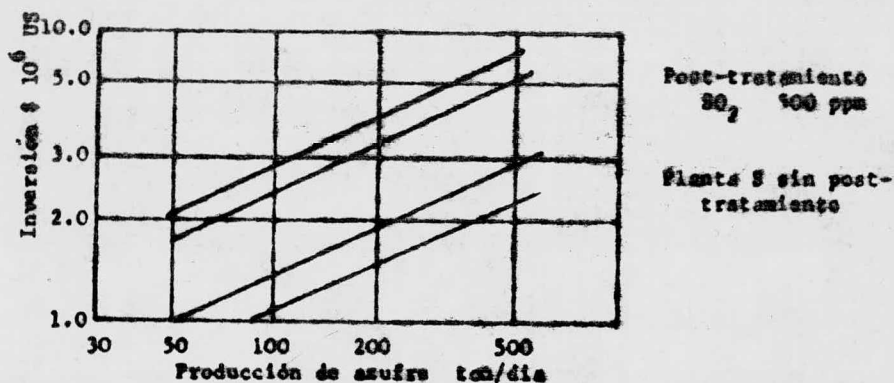


Fig. 6.4. Costo de la inversión (11)

EMPLO 6.5 . Para el proceso Beavon, en 1973, los costos de Inversión para u
 a planta tratadora del gas de salida de un Claus (100 LTD) era de: \$700 000 a
 1 000 000 U.S.; los servicios netos \$100/día. El costo de la combinación de
 Claus-Beavon en 1975 es como sigue: (Ref. 23 y 13)

Capacidad de Claus (ton/día)	Costo de Inversión (\$ MM)
100	1.1
200	1.4
500	2.2
1 000	3.2

Los costos operacionales son aproximadamente \$20 US/ton de azufre.

El costo de adicionar el proceso CBA íntegro a un Claus de 2 etapas es como
 el 50% el valor de la planta de azufre. Los costos de operación serán un poco --
 más de los normales. Para dos capacidades diferentes ver Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Costos totales típico para combinación Claus-CBA. (Ref. 10) (\$ US)

Capacidad de la planta Claus, LTD	100	500
Costo del contrato para CBA, \$1 000	500	1 300
Costos operacionales, \$1 000/año		
Mano de obra	ninguna	ninguna
Mantenimiento, 5% sobre la inversión	25	65
Impuestos locales, seguros, a 2% sobre la inversión	10	26
Energía eléctrica para el sopla- dor, a 1c/Kwh	5	25
Catalizador	<u>2</u>	<u>8</u>
Costos Totales de Operación	52	124

El costo de la combinación Claus-Trencor-M, puede verse en la Tabla 6.4. para niveles menores de 250 ppm. El proceso Trencor representa 60% del costo de la inversión total.

Tabla 6.4. Costos de Inversión para la combinación Claus-Trencor-M. (Ref.26)

Capacidad de la planta Claus, LTD	25	50	250
Costo, \$ MM U.S.	1.26	1.70	4.31

Como resultado de pasadas comparaciones, se ha encontrado que la inversión para el proceso Townsend es considerablemente menor, a la de una planta con sección tratadora de amina, deshidratación y Claus. Con la ventaja de que el primero recupera mas S, aumentando las utilidades de la planta.

Para el proceso Stretford, el costo de una unidad procesando 15MM scfd de gas y reduciendo el contenido de H₂S en el mismo de 200 granos/100 scf a - - - 0.25 granos/100 scf era en 1973 de \$650 000 U.S.

Para el proceso SCOT, los costos totales se muestran en la Tabla 6.5.

TABLA 6.5. Costos totales para 2 variaciones del proceso SCOT. (Ref. 27)

Capacidad de Claus, LTD ⁺ de S	SCOT añadido			SCOT integrado		
	100	200	1 000	100	200	1 000
Costo de Inversión, \$MM US	0.9	1.6	3.6	0.7	1.2	2.8
Costos Operacionales, \$/dia ⁺ (333 días ⁺ / año)						
Costos directos	270	460	1 880	270	460	1 880
Depreciación (17% equipo)	450	770	1 680	370	570	1 280
Totales	720	1 230	3 560	640	1 030	3 160

El costo de inversión para la unidad SCOT corresponde al 100% del costo de la unidad Claus que lo precede, en el tipo añadido. El SCOT integrado cuesta 75% aprox.

Para el proceso IFP, en 1974, una planta procesando 3.7 MMscfd, conteniendo 1.9% mol de $H_2S + SO_2$, con una eficiencia del 80% costaba en Francia, excluyendo costos de licencias e ingeniería: 1.38 MM de F.F.

El proceso Westvaco, comparado con otros similares, ha resultado más barato, según ciertas publicaciones. Los costos son insensibles al grado de recuperación de Azufre, debido a la alta actividad del carbono que utiliza. Costos característicos se muestran en la Tabla 6.6 .

TABLA 6.6 . Costos de Inversión y Operacionales para una unidad combinada con un Claus, de capacidad 400 Ton/día. (Ref. 14)

Azufre recuperado		Inversion \$ US	Costos Operación \$ US/ año
Westvaco	Global		
97.3%	99.9%	760 000	350 000

En la Tabla 6.7, se muestra un resumen de los costos de la aplicación de un SFGD a gases de chimenea de una refinería y gases de salida de un Claus.

El SO_2 recuperado en la unidad SFGD, se une con el ácido sulfhídrico que sale de la refinería, para alimentar a la unidad Claus. Parte del H_2S se convierte a SO_2 y el SO_2 adicional del SFGD, ahorra consumo de energía para el aire de combustión. El gas de salida del Claus se incinera y se envía a la unidad SFGD. (En esta tabla el costo del Claus no se incluye). Se supone que H_2S se encuentra disponible en la refinería. Se exponen 3 casos, suponiendo un crudo con 3.5% de S. Dos de los casos representan el tratamiento de gases de combustión producidos al quemar 150 000 Ton/año de dicho combustible, reduciendo, el contenido de S a 1% y 0.35% respectivamente. El 3er. caso corresponde a 500 000 Ton/año con un nivel de S de 1%. Se producen 29 000 Ton/año de S en los 2 primeros casos y 97 000 en el tercero.

TABLA 6.7 . Aplicación del proceso SFGD a una refinería. (Ref.16)

Casos			
Horas operación = 8 000/año			
<u>Base</u>			
Combustible, Ton/año	150 000	150 000	150 000
Producción S total Ton/año	34 200	35 000	114 000
Δ de S recuperado SFGD Ton/año	5 200	6 000	17 300
% de desulfurización	75	90	75
Equivalente de azufre en combustible, %	1.0	0.35	1.0
<u>Inversión, \$1 000</u>			
Sección del aceptor	3 050	3 200	8 100
Recuperación de SO ₂	<u>1 100</u>	<u>1 250</u>	<u>2 550</u>
Inversión TOTAL	4 150	4 450	10 650
<u>Costos Operacionales, \$10³/año</u>			
Servicios	200	245	660
Hidrógeno, 50c/10 ³ scf	150	210	500
Renovación de aceptor	75	126	267
Mano de obra, mantenimiento	327	345	717
Gastos fijos, 22% inversión	<u>913</u>	<u>979</u>	<u>2 396</u>
Costos de Operación TOTALES	1 655	1 905	4 540
\$/ton de combustible	11.10	12.70	9.08
\$/ton de S adicional	320	318	262
\$/barriles de combustible	1.60	1.80	1.30

Para el proceso de Alúmina Alcalina, en la fig. 6.5 , se puede ver la variación de los costos netos de operación, como función del precio del azufre.

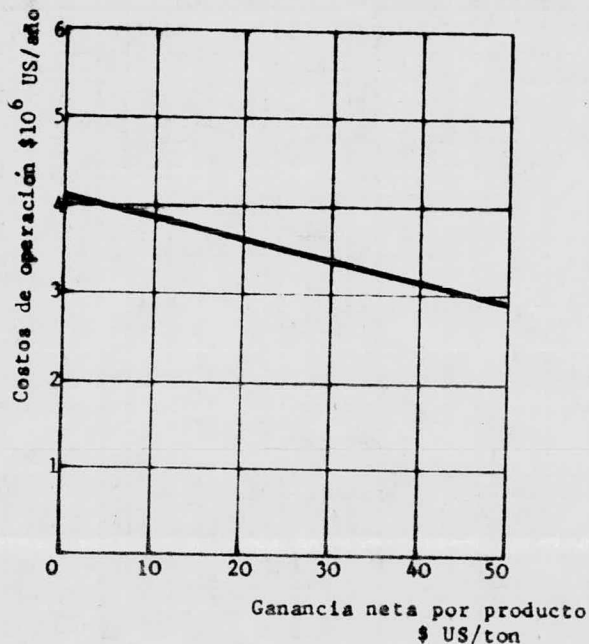


Fig. 6.5. Costos de operación para Alúmina Alcalina (3)

Finalmente, no se trata tanto de saber en que consisten los costos de una inversión, sino de saber, mas bien, como se pueden pagar. Evidentemente, la recuperación de S no es un prospecto alentador, para economías algo cortas de dinero. Muchos ingenieros concedores de este campo, opinan que los problemas técnicos pueden resolverse; lo que presenta un reto es el financiamiento de estos sistemas, sobre todo porque el ROI, no es llamativo.

VII CONSUMO UNITARIO DE SERVICIOS

El consumo unitario de servicios, es algo que esta íntimamente ligado con los balances de materia y energía de una planta. Los servicios que se utilizan en plantas productoras de azufre, son en general los mismos que en las otras - industrias químicas: agua, combustibles, vapor, electricidad y aire de instrumentos. Sin embargo, dependiendo del proceso, se necesitarán agentes químicos como catalizadores, soluciones absorbedoras, etc. los cuales, aunque la mayoría de las veces son regenerables, presentan un costo extra cuando hay que reponerlos.

Para varios de los procesos que hemos analizado, y siguiendo los lineamientos del Capítulo 3 y 6, el consumo de servicios lo presentaremos a manera de ejemplos para casos determinados.

EJEMPLO 7.1. Balance de vapor para el ejemplo 6.3. En la caldera del Claus se genera vapor de 150-300 psig normalmente. Este se usa en una turbina de vapor - (presión de salida del mismo 40 psig), para operar el soplador de aire a la cámara de combustión. El vapor de la salida de la turbina se manda a los rehervidores del stripper de amina, en donde suple 40-50% del requerimiento de vapor. El primer condensador produce también vapor de 45 psig. Los otros condensadores producen un vapor de baja presión, y el último puede producir un vapor de 20 -- psig o sino actuar como precalentador del agua que se utilizará para producir vapor.

EJEMPLO 7.2 . En una planta de absorción con amina se utiliza una solución acuosa al 20% en peso de monoetanolamina, a una relación de 3 moles de MEA/mol de gas ácido. La relación de regeneración de 1.2 lb de vapor/galón de amina. (Ref. 41)

EJEMPLO 7.3 . En el proceso de Alúmina Alcalina, para un gas de chimenea conteniendo de 2000-5000 ppm de azufre, el consumo de absorbente es 2.5lb/1 000 pies cúbicos de gas. (Ref. 42)

EJEMPLO 7.4 . El consumo de una planta Sulfreen con catalizador de alúmina, - manejando 3.73 MMscfh de gas proveniente de una planta de recuperación de azufre con 95% de eficiencia es:

Electricidad	650 Kw
Agua (BFW)	8 gpm
Combustible	0.35 MMscfd

Vapor de 70 psig se produce dentro de L.B.; el gas a la salida contiene 2 000-2 500 ppmv de S. (Ref. 13)

EJEMPLO 7.5 . Servicios para el ejemplo 3.7 que ya vimos, ver Tabla 7.1 .

TABLA 7.1. Consumo de servicios para diversas combinaciones de Claus-Trencor-M

Caso	Combustible gaseoso Mscfd	Hidrógeno Mscfd	Electricidad Kw	Vapor, lb/h	
				Producido	Consumido
A	48.41	71.03	165	10 588	4 750
B	53.20	79.22	169	10 770	5 000
C	61.39	92.87	174	11 130	5 440
D	71.48	106.54	180	11 500	5 900
E	85.82	125.67	190	12 100	6 610
F	148.39	177.57	227	14 030	9 050

EJEMPLO 7.6. El proceso Wellman-Lord consume 50 000 BTU/lb de S producido. El Al (carbonato fundido) 28 000 BTU/lb de S. El proceso IFP consume cantidades de electricidad y calor comparables al Wellman-Lord, sin embargo el consumo de vapor de agua y agente reductor es menor en este último. (Ref. 19)

Nombre	Química del proceso	Alimentación	Catalizador	Productos	Eficiencia	Comentarios	Aplicación
Claus OT	$H_2S + (3/2)O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$	gases de refinería	alúmina	azufre liq.	muy alta	Posible contaminación por hidrocarburos	Conversión de H_2S en S puro
	$2H_2S + SO_2 \rightarrow (3/j)S_j + 2H_2O$	H_2S 35%					
SS	"	"	alúmina	azufre liq.	alta	Menor contaminación con hidrocarburos	"
	"	H_2S 25%					
Sulfreen	$3H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow \frac{3}{j}S_j + 3H_2O$	gases de Claus	alúmina	azufre liq.	2 000 ppmv	Requiere SO_2 y H_2S en alimentación	Recuperación de S de Claus
Alkalized Alumina	$Na_2O + SO_2 \rightarrow Na_2SO_4$ $Na_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow 3H_2O + H_2S + Na_2O$	gases de Claus	alúmina c/ NaO	H_2S y CO_2		Utiliza gas reductor	Concentración de SO_2
Westvaco	$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	gases de Claus	carbono	SO_2 o S	90% SO_2	Simplificable si hay H_2S	Concentración de SO_2
Resox	$C + SO_2 \rightarrow CO_2 + S$	"	antracita o C bitum	azufre liq.	95% SO_2	Contaminación por hidrocarburos	Conversión SO_2 a S liq
CBA	$2H_2S + SO_2 \rightarrow \frac{3}{j}S_j + 2H_2O$	Continua Claus		azufre liq.	99% global	Reacción de Claus a 130°C	Recuperación de S
SFGD	$2CuSO_4 + 6H_2 \rightarrow Cu_2S + SO_2 + 6H_2O$	gases de comb.	CuO en alumina	SO_2	90%	SO_2 y H_2S disponible a Claus	Producción de S
Allied Chemical	$2H_2 + SO_2 \rightarrow 2H_2O + S$	gases de Claus		azufre		Requiere agente reductor	Reducción de SO_2 a azufre
		SO_2 4%					

PROCESOS EN FASE LIQUIDA

Nombre	Química del proceso	Alimentación	Catalizador	Productos	Eficiencia	Comentarios	Aplicación
Molten Salt	$SO_2 + M_2CO_3 \rightarrow M_2SO_3 + CO_2$ $M_2SO_3 + CO_2 + H_2 \rightarrow H_2S + M_2CO_3$	gases de refinería	solución de carbonato fundido	H ₂ S	75%	Requiere agente reductor	Recuperación de SO ₂
IFP 1500 Clauspol	$H_2S + SO_2 \rightarrow S + H_2O$	gases de Claus	sal metálica y poliglicol	azufre	99.3%	Acepta gases mas calientes gracias a solvente de alto PM	Recuperación de SO ₂ , da S
Townsend	$H_2S + SO_2 \rightarrow S + H_2O$	gases ácidos	sol. acuosa trietilen glicol	azufre		Maneja cantidades menores que una planta amina	Concentración y producción de S
BuMines Citrate	$SO_2 + H_2O \rightarrow HSO_3^- + H^+$ $HSO_3^- + H_3Cit^- \rightarrow (HSO_3 \cdot H_3Cit)^-$ $(HSO_3 \cdot H_3Cit)^- \rightarrow 3S + H_2O + H_3Cit$	gases de Claus	sol. citrato de Na y ac. cítrico	azufre	90% SO ₂	Requiere enfriamiento inicial a 50°C	Recuperación de SO ₂
Giammarco Vetrocoke	$3H_2S + KH_2AsO_3 \rightarrow KH_2AsS_3 + 3H_2O$ $KH_2AsS_3 + 2O_2 \rightarrow 3S + 3KH_2AsO_4$	gases de síntesis	sol. alcalina arsenito y arsenato	azufre	0.5 ppm H ₂ S	Acepta gases a alta P, peligroso pues usa As	Recuperación de H ₂ S con par redox
Stretford	$H_2S + Na_2CO_3 \rightarrow NaHS + NaHCO_3$ + $S + Na_2V_2O_5 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaVO_3$	gases ácidos	sol. vanadato y carbonato de Na	azufre	1 ppm H ₂ S	Efectivo en presencia de CO ₂ , insensible a P	Endulzamiento de gas amargo
Lakahax	Par: 1,4-naftaquinona, 2-sulfonato / 1,4-naftahidroquinona, 2-sulfonato	bajo H ₂ S y / o alto CO ₂	sol. alcalina y naftaquinona	azufre	99.9% H ₂ S	Similar a Stretford solo que utiliza otro par	Recuperación de H ₂ S
Wellman-Lord	$SO_2 + H_2O + M_2SO_3 \rightarrow 2MHSO_3$ $2MHSO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O + M_2SO_3$	gases de Claus	sulfito de sodio	SO ₂	200 ppm SO ₂	Descompone COS y CS ₂ , alimentación a Claus	Absorción y concentración de SO ₂
Beavon	Comp. S \rightarrow H ₂ S \rightarrow Stretford	gases de Claus	Co/Mo	H ₂ S	500 ppm S salida	Reduce COS y CS ₂ , similar a Alkazid	Conversión de comp. S a H ₂
Aqua-Claus	Comp. S \rightarrow SO ₂ + H ₂ S \rightarrow S + H ₂ O	gases ácidos	fosfato sódico acuoso	azufre	+ 15%		

PROCESOS EN FASE LIQUIDA (Continuación)

Nombre	Química del proceso	Alimentación	Catalizador	Productos	Eficiencia	Comentarios	Aplicación
Aqua-Claus	$\text{Comp. S} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	gases de Claus	fosfato sódico acuoso	azufre	+ 15% Claus	Requiere de H_2S	Recuperación de comp. S
ASR Sulfoxide	$\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	gases de Claus	solución de sulfóxido	azufre	99.9%	Reduce COS y CS_2 , requiere H_2S	Recuperación de comp. S
Trencor-M	$\text{Comp. S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	gases de combustión	sol. MFA y metal noble	H_2S		También se alimenta de gases de refinería	Absorción de comp. S
SCOT	$\text{Comp. S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	gases de Claus	Co/Mo en alúmina	H_2S	99.8%	Absorción selectiva con amina	Reducción de comp. S
Sulfox UOP	$\text{NH}_4\text{HS} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	gases de refinería		azufre		Contaminación con hidrocarburos	Recuperación de H_2S

VIII CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Después de haber estudiado y revisado cada uno de los procesos y de acuerdo al planteamiento seguido a lo largo de este trabajo, podemos sacar las siguientes conclusiones:

1. Tomando en cuenta la manera en que se clasificaron dichos procesos tenemos - que.-

Para los procesos llevados a cabo en estado gaseoso, encontramos que el Redox Catalítico, Sulfreen, Westvaco y CBA están diseñados para operar a la salida de un Claus o donde la temperatura de los gases es baja, por lo que resultan ser mas económicos, pues no es necesario que la alimentación sea enfriada, no desperdiciando así energía. Su eficiencia está por encima del 90% y en combinación con un Claus se llega hasta 99% de rendimiento.

En este mismo grupo, el Redox CO/SO_2 , Alúmina Alcalina, Resox, SFGD y Allied Chemical se utilizan preferentemente para corrientes gaseosas mas calientes, como gases de combustión. Tienen la ventaja de que se aumenta la eficiencia de recuperación de calor al no reducir la temperatura del gas. Por otro lado, el hecho de que se opere a temperaturas cercanas de los 1 000°C, requiere de mejores materiales de construcción, control mas estricto, obreros mejor capacitados, etc. Todo lo cual aumenta el costo.

En lo que concierne a los procesos en fase líquida principalmente, tenemos que el factor determinante es la solución absorbente o catalizador que se utilice, ya que todos estos procesos requieren enfriamiento de la corriente gaseosa para evitar pérdidas de reactivo por evaporación y/o degradación del mismo. Parecidos son el BuMines Citrate, Giammarco-Vetrocoke, Stretford y sus similares, en que u-

utilizan portadores de oxígeno. Son muy eficientes (mayor de 98%) son simples en su diseño y manejo, pero no muy económicos, pues la regeneración del reactivo no es lo suficientemente efectiva y dado que es muy activo, ocurren reacciones laterales indeseables.

Procesos como el Wellman-Lord, Alkazid, Beavon y Cleanair trabajan en combinación con unidades Claus, pues no son métodos de conversión, sino técnicas de concentración de reactivos. Aumentan también la eficiencia de un Claus, trabajando en conjunto.

2. Las variables importantes que limitan cualquiera de los procesos son.-

Composición del gas alimentado, tamaño de la planta, número de reactores, temperatura del efluente del último condensador y método para disponer del efluente gaseoso.

La variable mas importante es la composición del gas alimentado, de la cual se derivan las siguientes condiciones: concentración alta de amoníaco, concentración alta de hidrocarburos, alto contenido de agua, presencia de CO_2 , cantidad de aire alimentado; las cuales tienen como consecuencia disminuir la eficiencia de operación, aumentar el consumo de energético, contaminar el catalizador y otras mas.

3. Las bases de diseño utilizadas en la realización del balance de materia y energía son para diversos casos:

Composición de la alimentación, combustión del gas, tiempo de residencia en el horno, temperatura de alimentación a los reactores, esquema óptimo de recalentamiento, tiempo de residencia en los reactores, temperatura de condensación del S y separación del mismo arrastrado por los gases.

4. En lo concerniente al equipo, material de construcción y catalizadores encontramos que.-

El diseño es muy simple, las calderas son de tipo carcasa y tubos; lo mismo que los condensadores parecidos a un generador de vapor de baja presión; los absorbedores, en plantas de mediana capacidad, con una malla eliminadora de vapor de S a la salida es suficiente.

El material de construcción por excelencia es acero al carbón, exceptuando algunas partes en que se utiliza acero inoxidable, además del aislamiento.

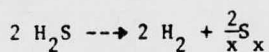
El catalizador mas común es alúmina, el cual es activado con diferentes metales o sales metálicas: Cobalto, Molibdeno, Carbonato de sodio, etc.

5. Las tres variables que es necesario controlar básicamente son.-

La relación de H_2S/SO_2 , la temperatura de entrada al reactor catalítico y la temperatura de salida del gas de los condensadores.

6. El costo de las tecnologías no se puede comparar directamente, simplemente. Hay que considerar también los efectos potenciales en el medio ambiente, por el uso extensivo de estos procesos y variaciones en los estándares de control de emisiones, así como el problema de vender la gran cantidad de producto involucrado, el tipo de energético utilizado, catalizadores y agentes químicos necesarios además de la inversión inicial en equipo e instalaciones.

La alternativa de producir hidrógeno a partir de H_2S , además de azufre, resulta intrigante, por los beneficios que representa, ahora que el interés en el mismo ha aumentado:



Se está investigando sobre la factibilidad de hacer esto a escala comercial. --

(Ref. 43)

Otra alternativa es la cooperación en el procesamiento e intercambio de co-

rrientes entre refinerías y plantas generadoras de energía, o en general combinaciones de instalaciones de desulfurización, lo que significará en algunos casos un ahorro considerable.

7. Los principales servicios utilizados son los clásicos.-

Electricidad, agua, combustible, vapor (parte del cual es producido dentro de límites de batería) y los agentes químicos y catalizadores necesarios.

Por lo anterior se concluye que es imposible recomendar algún proceso como el mejor, que cada proyecto específico se debe analizar en forma casuística, pues la elección de un proceso adecuado dependerá de los requerimientos y posibilidades de cada caso.

Finalmente, puede decirse que la recopilación de datos e información que encierra el presente trabajo resultarán útiles en el estudio preliminar de alternativas factibles, para cualquier proyecto particular dado.

IX BIBLIOGRAFIA

1. Barry Ch.B., 1972. 'Reduce Claus sulfur emission', Hydrocarbon Processing, April: 102-106.
2. Hyne J.B., 1972. 'Methods for desulfurization of effluent gas streams', Oil & Gas Journal, August 28: 64-78.
3. Cortelyou C.G., 1969. 'Commercial processes for SO₂ removal', Chemical Engineering Progress, 65(9): 69-77.
4. Benson G.E., J. Plater-Zyberk, A.A. Matry. 'Methods and Costs of Controlling Sulfur emissions from a petroleum refinery'
5. Goar B.G., 1968. 'Today's sulfur recovery processes', Hydrocarbon Processing 47(9): 248-252.
6. Palm J.W., 1972. 'Sulfur Plant Design', Hydrocarbon Processing, March: 105.
7. Chute A.E., 1977. 'Tailor sulfur plants to unusual conditions', Hydrocarbon Processing, April: 119-124.
8. Valdes A.R., 1964. 'New look at Sulfur Plants, Part 1: Design', Hydrocarbon Processing, 43(3): 104-108.
9. Opekar P.C., B.G. Goar, 1966. 'This computer program optimizes sulfur plant design and operation', Hydrocarbon Processing, 45(6): 181-185.
10. Goddin C.S., E.B. Hunt, J.W. Palm, 1974. 'CBA Process ups Claus recovery', - Hydrocarbon Processing, October: 122-124.
11. Bryant H.S., 1973. 'Environment needs guide refinery sulfur recovery', Oil & Gas Journal, March 26: 70-76.
12. Goar B.G., 1975. 'Sulfur recovery from natural gas involves big investment', Oil & Gas Journal, July 14: 78-85.
13. 'Methods of purifying tail gas', the British Sulfur Corp. LTD: 35-44.

14. Ball F.J., G.N. Brown, J.E. Davis, A.J. Repik, S.L. Torrence, 1972. 'Take S out of waste gases', Hydrocarbon Processing, october: 125-127.
15. Bischoff W.F., P. Steiner, 1975. 'Coal converts SO₂ to S', Chemical Engineering, January 6: 74-75.
16. Conser R.E., R.F. Anderson, 1973. 'New tool combats SO₂ emissions', Oil & Gas Journal, october 29: 81-86.
17. Hunter W.D., 1973. 'Reducing SO₂ in stack gas to elemental sulfur', Power, september: 63-65.
18. Bierbower R.G., J.H. Van Sciver, 1974. 'Allied's SO₂ reduction system', Chemical Engineering Progress, 70(8): 60-65.
19. Weiss L.H., 1976. 'Evaluating sulfur-recovery systems', Power, december: 39-41.
20. Barthel Y., Y. Bistri, A. Deschamps, Ph. Renault, J.C. Simadoux, 1971. 'Treat Claus tail gas', Hydrocarbon Processing, may: 95-97.
21. Notes 1977. 'Stack-gas cleanup process ready for use', Oil & Gas Journal, enero 3: 77-78.
22. Elliott T.C., 1974. 'SO₂ removal from stack gases', Power, september: S1-S24.
23. Notes 1973. 'Process', Hydrocarbon Processing, abril; 107-111.
24. Hayford J.S., 1973. 'Process cleans tail gases', Hydrocarbon Processing, october: 95-96.
25. Notes 1972. 'New process removes sulfur from gas', Oil & Gas Journal, julio 3: 47.
26. Crow J.H., J.C. Baumann, 1974. 'Versatile Process uses selective absorption', Hydrocarbon Processing, October: 131-132.
27. Naber J.E., J.A. Wesselingh, W. Groenendaal, 1973. 'New Shell Process Treats

- Claus Off-gas', Chemical Engineering Progress, 69(12): 29-34.
28. Conser R.E., 1974. 'Management of Sulfur Emissions', National Petroleum Refiners Association AM-74-33.
 29. Notes 1974. 'Some factors affecting the performance of Claus sulphur recovery plants', Sulphur No. 115, Noviembre/Diciembre: 38-42.
 30. Goar B.G., 1974. 'Impure feeds cause Claus plant problems', Hydrocarbon Processing, july: 129-132.
 31. Slack A.V., 1967. 'Air Pollution: The control of SO₂ from Power Stacks. - - Part III - Processes for Recovering SO₂', Chemical Engineering, december 4: 188-196.
 32. Welty A.B., 1971. 'Flue gas desulfurization technology', Hydrocarbon Processing, octubre: 104-108.
 33. Norman W.S., 1976. 'There are ways to smoother operation of sulfur plants', Oil & Gas Journal, november 15: 55-60.
 34. Bennett H.A., A. Meisen, 1973. 'Hydrogen Sulphide - Air Equilibria under - Claus Furnace conditions', The Canadian Journal fo Chemical Engineering, 51 (10): 22-26.
 35. Valdes A.R., 1964. 'New look at sulfur plants, Part 2: Operations', Hydrocarbon Processing, 43(4): 122-124.
 36. Kilmer J.W., M.H. Rahmes, H.L. Lawler, 1956. 'Stanolid fights corrosion in three sulfur recovery plants', Oil & Gas Journal, julio 9: 84-85.
 37. Burns R.A., R.B. Lippert, K. Kerr, 1974. 'Choose catalyst objectively', Hydrocarbon Processing, noviembre: 181-186.
 38. Pearson M.J., 1973. 'Developments in Claus catalysts', Hydrocarbon Processing, febrero: 81-85.

39. Graff R.A., 1960. 'Sulfur recovery from petroleum gases eliminates an air-pollution problem and puts a profit in the till', Oil & Gas Journal, 58(42): 118-121.
40. Questions in Technology, 1968. 'What does it cost to operate Gas-desulfurization plants?', Oil & Gas Journal, agosto 5: 125.
41. Buskel Ch., 1959. 'Proper instrumentation keeps outlet gas sweet at Pincher Creek acid-removal and sulfur-recovery plant', Oil & Gas Journal, 57(49): - 67-70.
42. Field J.H., R.C. Kurtzrock, D.H. McCrea, 1967. 'How to prevent SO₂ emission' Chemical Engineering, june 19: 158-160.
43. Raymont E.D., 1975. 'Make hydrogen from hydrogen sulfide', Hydrocarbon Processing, julio: 139-142.