

40



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE DE CORRIENTES GASEOSAS: ESTADO DEL ARTE

TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN MANCOMUNADO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA INGENIERO QUÍMICO PRESENTAN: JULIA ALEJANDRA CASTRO GONZÁLEZ CARLOS RODRIGO RIVAS PENNEY



292343



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F.

2001



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.

Jurado Asignado:


Presidente
Vocal
Secretario
1er Suplente
2do. Suplente

Prof. María del Carmen Durán Domínguez
Prof. José Luis López Martínez
Prof. Alfonso Durán Moreno
Prof. Landy Irene Ramírez Burgos
Prof. José Sabino Sámano Castillo

Sitio donde se desarrolló el tema:

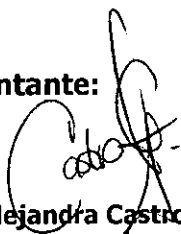
Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema:



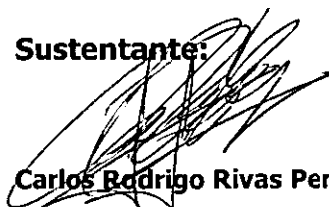
Dr. Alfonso Durán Moreno

Sustentante:



Julia Alejandra Castro González

Sustentante:



Carlos Rodrigo Rivas Penney

Agradecimientos,

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de ser parte de una generación de Ingenieros Químicos. Por dejarme vivir en ella y con ella "la gran aventura".

Gracias mamá, gracias papá por haber estado conmigo en esto y siempre, por tener la actitud y la palabra adecuada para no dejarme vencer. Les quiero con todo mi corazón.

Gracias Alfonso por la dirección, el esfuerzo, la experiencia y el conocimiento compartidos, gracias también por tu amistad.

Gracias Rodrigo por no parar y por ser un gran amigo.

Julia

Mayo, 2001

Dedicatorias,

A mis padres, Rocío y Carlos, ejemplos únicos e inigualables padres y amigos, que cada día me llenan de amor y a quienes nunca terminaré de agradecer tanta dedicación, apoyo, comprensión y confianza.

A mi hermano Carlos quién le da alegría y música a cada día.

A mis abuelas, Isabel y Julia, grandes mujeres y pilares de mis dos queridas familias.

A todos los tíos y primos por tantos momentos felices siempre en familia.

A Rafael H., cariño, apoyo, ejemplo y compañía en el momento adecuado.

A Iliana M., Karla N., Erika B., Mayra M., Alejandra C. y Margarita M. con quienes descubrí que una verdadera amiga es también una verdadera hermana.

A mis muy queridos Edgar P., Fernando P., Iván C., Luis Alfredo B., Oscar C., Pedro Ch. y Toño C., siempre amigos y siempre conmigo.

A todos los inteligentes y divertidos amigos de la universidad.

Considérense todos parte esencial de mi motivo.

Julia

Mayo, 2001

"No tengo ningún deseo de que me digan que la luna es diferente a mis sueños."

Agradecimientos,

A mi mamá por ser cómo es, por estar siempre a mi lado y ser mi apoyo incondicional. Porque he llegado hasta donde he podido gracias a ella.

A mi padre por su cariño único, su afecto y paciencia que él sólo sabe dar así como todo lo que me enseñó

A mis abuelos por su apoyo y preocupación por mí desde que fui pequeño.

A mis hermanos porque son únicos en mi vida.

A mis grandes amigos y amigas por su comprensión y apoyo.

CARLOS RODRIGO RIVAS PENNEY

MAYO 2001

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	5
GLOSARIO DE TÉRMINOS	6
RESUMEN	7
CAPÍTULO 1 PROBLEMÁTICA.....	8
1.1 INTRODUCCIÓN	8
1.2 CONOCIMIENTOS GENERALES SOBRE LOS ÓXIDOS DE AZUFRE	9
1.2.1 Propiedades químicas y físicas de los óxidos de azufre	9
1.2.2 Química de los óxidos de azufre en la atmósfera	10
1.2.2.1 Reacciones homogéneas en fase gaseosa	10
1.2.2.2 Reacciones heterogéneas.....	11
1.2.2.3 Reacciones naturales en la atmósfera.....	12
1.2.3 Fuentes emisoras de óxidos de azufre	12
1.2.3.1 Emisiones debidas al proceso de combustión	13
1.2.3.1.1 Emisiones por plantas generadoras de energía eléctrica.....	13
1.2.3.1.2 Emisiones por la industria de la extracción del petróleo (Pemex Exploración y Producción, PEP y Pemex Refinación, PR).....	13
1.2.3.1.3 Emisiones por fuentes móviles.....	13
1.2.3.1.4 Emisiones domésticas y otras.....	14
1.2.3.2 Refinación del petróleo y procesamiento de gas (Pemex Refinación PR y Pemex Gas y Petroquímica Básica PGPB).....	14
1.2.3.3 Emisiones industriales.....	14
1.3 EFECTOS DE LOS ÓXIDOS DE AZUFRE EN LA SALUD Y EL AMBIENTE	15
1.3.1 Efectos en la salud humana	15
1.3.2 Efectos en la vegetación	16
1.3.3 Efectos en bienes materiales.....	16
1.3.4 Efectos sobre las condiciones atmosféricas	16
1.4 ADMINISTRACIÓN AMBIENTAL EN MÉXICO.....	17
1.4.1 Desarrollo de políticas ambientales.....	17
1.4.2 Normatividad	18
1.5 SITUACIÓN NACIONAL EN MATERIA DE EMISIONES DE ÓXIDOS DE AZUFRE	21
1.6 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	22
CAPÍTULO 2 ENFOQUE GENERAL DEL ESTUDIO.....	23
2.1 EMISIONES DEBIDAS AL PROCESO DE COMBUSTIÓN.....	23
2.1.1 Uso de combustibles de bajo contenido de azufre	23
2.1.2 Uso de procesos de desulfuración para el carbón y el petróleo.....	24
2.1.3 Cambio de tecnología en el proceso de combustión.....	24
2.2 DESULFURACIÓN DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN	25
2.3 EMISIÓN POR PROCESOS PETROQUÍMICOS E INDUSTRIALES.....	27
2.3.1 Unidades recuperadoras de azufre, URA (SRU, por sus siglas en inglés)	27
2.3.2 Proceso Claus para la eliminación de H ₂ S de corrientes gaseosas	28
2.3.3 Proceso Superclaus para la eliminación de H ₂ S de corrientes gaseosas	30
2.4 TENDENCIAS TECNOLÓGICAS EN LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE	32
2.5 PRINCIPALES EQUIPOS EN LOS PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE	34
2.5.1 Equipos de lavado húmedo	34
2.5.1.1 Columnas empacadas para lavado húmedo de gases (EPA-CICA1, 2000).....	34
2.5.1.2 Lavado / condensado (EPA-CICA2, 2000)	35
2.5.1.3 Lavado Venturi (EPA-CICA4, 2000).....	36
2.5.2 Lavado en seco.....	36
2.5.2.1 Ciclones (EPA-CICA3, 2000)	36
2.5.3 Incineradores (EPA-CICA5, 2000).....	37
CAPÍTULO 3 PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN	39
3.1 PROCESOS BASADOS EN EL USO DE SALES DE CALCIO	39

3.1.1	Procesos húmedos de desulfuración de gases de combustión con cal/piedra caliza.....	39
3.1.2	Procesos secos QMIC/C (LIMB, por sus siglas en inglés).....	40
3.1.3	Procesos de tratamiento por inyección de silicatos de calcio avanzados (tecnología ADVACATE)	44
3.1.4	Tecnología E-SO _x	45
3.1.5	Comparación tecnológica/económica de los procesos basados en el uso de sales de calcio	46
3.1.6	Principales páginas "Internet" sobre tecnologías utilizando sales de calcio	47
3.2	PROCESO HÚMEDO DE ELIMINACIÓN DE SO ₂ DE CORRIENTES GASEOSAS BASADO EN EL USO DE SULFITO DE SODIO	48
3.3	PROCESOS BASADOS EN EL USO DE CARBÓN ACTIVADO	49
3.3.1	Teoría de la adsorción	49
3.3.2	Descripción de los equipos convencionales de adsorción para el tratamiento de gases	50
3.3.3	Fundamentos del proceso de eliminación de SO ₂ de gases de combustión utilizando como adsorbente carbón activado, procesos secos.....	51
3.3.4	Fundamentos del proceso de eliminación de SO ₂ de gases de combustión utilizando como adsorbente carbón activado, procesos húmedos	56
3.3.5	Principales páginas "Internet" sobre tecnologías utilizando carbón activado	57
3.4	TRATAMIENTO DE ADSORCIÓN EN SECO UTILIZANDO COMO MATERIAL ADSORBENTE ZEOLITAS.....	57
3.4.1	Principales páginas "Internet" sobre tecnologías utilizando zeolitas	59
3.5	TRATAMIENTO DE ADSORCIÓN EN SECO UTILIZANDO COMO MATERIAL ADSORBENTE ÓXIDO DE COBRE SOPORTADO EN ALÚMINA.....	59

CAPÍTULO 4 PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS PROVENIENTES DE PROCESOS PETROQUÍMICOS E INDUSTRIALES.....62

4.1	PROCESOS APR (SDP, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS)	64
4.1.1	Descripción del proceso <i>Sulfreen</i> (Matros et al, 1990)	65
4.1.2	Descripción del proceso <i>Selectox</i> (Selectox, 1996)	66
4.2	PROCESOS DE RECIRCULACIÓN.....	67
4.2.1	Preselección del absorbente (Van Dam et al, 1997)	68
4.2.2	Descripción del proceso <i>Clintox</i> (Burmaster y McAlister, 1998)	69
4.2.3	Descripción del proceso de <i>Lavado Húmedo de Gas</i> (1996)	71
4.2.4	Descripción del proceso <i>Sulfinol</i> (Shell Sulfinol Process, 2000)	73
4.2.5	Descripción de procesos de tratamiento por absorción en <i>disolventes físicos</i> (Pan y Stogryn, 1984).....	75
4.2.6	Descripción del proceso <i>Selexol</i> (Selexol, 1998)	76
4.2.7	Descripción del proceso <i>Benfield</i> , (McCrea y Field, 1981).....	78
4.2.8	Descripción del proceso <i>SCOT</i> (Verloop et al, 1979)	80
4.2.9	Descripción del proceso <i>Resulf</i> (1998)	82
4.2.10	Descripción del proceso <i>Beavon</i> (Beavon, 1998)	84
4.3	PROCESOS DE OXIDACIÓN DIRECTA	85
4.3.1	Descripción de un proceso de oxidación catalítica selectiva (Berben y Geus, 1991).....	86
4.3.2	Descripción del proceso <i>Clauspol</i> (Viltrad et al, 1999).....	88
4.3.3	Descripción del proceso <i>Clinsulf</i> (Heisel et al, 1997)	90
4.3.4	Descripción del proceso " <i>Iron Sponge</i> " <i>Mejorado</i> , (Nisula et al, 1991)	92
4.4	DEPURACIÓN BIOLÓGICA DE GASES CONTENIENDO H ₂ S	94
4.5	PRINCIPALES PÁGINAS INTERNET SOBRE TECNOLOGÍAS DIVERSAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES DEL PROCESO CLAUS	95
4.6	RESUMEN DE TECNOLOGÍAS PARA LA DEPURACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS QUE CONTIENEN ÓXIDOS DE AZUFRE Y/O SUS PRECURSORES	95

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....106

BIBLIOGRAFÍA108

ANEXO 1 PRINCIPAL INFORMACIÓN DISPONIBLE EN INTERNET SOBRE LAS TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE111

ANEXO 2 LISTADO DE PATENTES SOBRE TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE (BASE DE DATOS IBM PATENT).....116

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1	PROPIEDADES FÍSICAS DE ALGUNOS COMPUESTOS DE AZUFRE (MIGAU, 1996)	10
TABLA 1.2	VALORES NORMADOS PARA LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS PRIORITARIOS (DOF, 1994)	18
TABLA 1.3	COMPARACIÓN DE LAS NORMAS MEXICANAS CON LAS NORMAS DE LOS EEUU (DOF, 1994; EPA, 1995)	18
TABLA 1.4	NORMAS OFICIALES MEXICANAS (NOM) Y NORMAS TÉCNICAS MEXICANAS (NMX) RELACIONADAS CON LA REGULACIÓN, CONTROL Y MEDICIÓN DE LAS EMISIONES DE ÓXIDOS DE AZUFRE A LA ATMÓSFERA Y FECHA DE PUBLICACIÓN EN EL DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN (DOF, 1994)	19
TABLA 1.5	ESPECIFICACIÓN SOBRE PROTECCIÓN AMBIENTAL QUE DEBEN REUNIR LOS COMBUSTIBLES FÓSILES LÍQUIDOS Y GASEOSOS QUE SE USAN EN FUENTES FIJAS Y MÓVILES SEGÚN LA NOM-086-ECOL-1994.	20
TABLA 1.6	EQUIVALENCIAS DE LOS ÍNDICES METROPOLITANOS DE CALIDAD DEL AIRE (IMECA) CON LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS PRIORITARIOS	21
TABLA 2.1	CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UNA UNIDAD SUPERCLAUS PARA UNA ALIMENTACIÓN AL PROCESO DE 93% H_2S Y UN FLUJO DE 100 T/D (SUPERCLAUS, 1998)	31
TABLA 2.2	PATENTES REGISTRADAS DESDE 1976 A 1999 (IBM, 1999)	32
TABLA 3.1	PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PRINCIPALES SALES COMERCIALES DE CALCIO (GHOSH-DASTIDAR ET AL, 1996)	43
TABLA 3.1A	PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PRINCIPALES SALES COMERCIALES DE CALCIO (GHOSH-DASTIDAR ET AL, 1996)	43
TABLA 3.2	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ELIMINACIÓN DE SO_2 CON DISTINTAS COMPOSICIONES DE SALES DE CALCIO (GAREA E IRABIEN, 1996)	45
TABLA 3.3	PRINCIPALES PROVEEDORES DE COMPUESTOS DE CALCIO	47
TABLA 3.4	PROPIEDADES FÍSICAS DE DIVERSOS TIPOS DE CARBONES ACTIVADOS COMERCIALES Y EXPERIMENTALES (DEBARR Y LIZZIO, 1997)	53
TABLA 3.5	PROPIEDADES FÍSICAS DE DIVERSOS CARBONES ACTIVADOS DERIVADOS DE MATERIAL DE REUSO (LU, 1996)	54
TABLA 3.6	CONDICIONES DE PIRÓLISIS Y PROPIEDADES OBTENIDAS DE LA ACTIVACIÓN FÍSICA DE MATERIALES DE DESECHO (LU, 1996)	55
TABLA 3.7	PROPIEDADES OBTENIDAS EN CARBÓN ACTIVADO QUÍMICAMENTE CON CO_2 DESPUÉS DE HABER SIDO SOMETIDO A PIRÓLISIS (LU, 1996)	55
TABLA 3.8	PRINCIPALES PROVEEDORES DE COMPUESTOS DE CARBÓN ACTIVADO	57
TABLA 3.9	PROPIEDADES FÍSICAS DE DOS TIPOS DE ZEOLITAS (DENG Y LIN, 1995)	58
TABLA 3.10	RESULTADOS DE LA ECUACIÓN DE LANGMUIR AL EVALUAR LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN DOS TIPOS DE ZEOLITAS (DENG Y LIN, 1995)	58
TABLA 3.11	RESULTADOS DE LA ECUACIÓN DE FREUNDLICH AL EVALUAR LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN DOS TIPOS DE ZEOLITAS (DENG Y LIN, 1995)	58
TABLA 3.12	PRINCIPALES PROVEEDORES DE COMPUESTOS DE ZEOLITAS	59
TABLA 4.1	SOLUBILIDAD Y SELECTIVIDAD DE DISOLVENTES FÍSICOS (PAN Y STOGRYN, 1984)	75
TABLA 4.2	EJEMPLO DE APLICACIÓN PROCESO BENFIELD (MC CREA Y FIELD, 1981)	79
TABLA 4.3	RESULTADOS DE ELIMINACIÓN, EJEMPLO DE APLICACIÓN PROCESO BENFIELD (MCCREA Y FIELD, 1981)	80
TABLA 4.3	COMPOSICIÓN TÍPICA DE SALIDA DE UNA CORRIENTE GASEOSA DE UNA UNIDAD CLAUS (VILTRAD ET AL, 1999)	89
TABLA 4.4	PRINCIPALES PROVEEDORES DE TECNOLOGÍA PARA EL TRATAMIENTO DE GASES CONTENIENDO SO_x Y OTROS COMPUESTOS DE AZUFRE	95
TABLA 4.5	PROCESOS APR	96
TABLA 4.6	PROCESOS DE TRATAMIENTO POR REGENERACIÓN	97
TABLA 4.7	PROCESOS DE TRATAMIENTO POR OXIDACIÓN DIRECTA	101
TABLA 4.8	PROCESOS DE TRATAMIENTO PARA GASES PROVENIENTES DE UNIDADES DE COMBUSTIÓN (PLANTAS GENERADORAS DE ENERGÍA PRINCIPALMENTE)	103

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1	CICLO DEL AZUFRE EN LA NATURALEZA (HENRY Y HEINKE , 1996).....	9
FIGURA 1.2	PRINCIPALES PROCESOS GENERADORES DE SO _x POR TIPO DE INDUSTRIA (PEMEX, 2000).....	15
FIGURA 2.1	DIAGRAMA GENERAL DE LOS PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN.....	26
FIGURA 2.2	UNIDAD RECUPERADORA DE AZUFRE (SULFUR RECOVERY UNIT, 1996).....	27
FIGURA 2.3	UNIDAD CLAUS (STOCCHI, 1990).....	29
FIGURA 2.4	DIAGRAMA DE LOS PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE DE EFLUENTES DE UNIDADES CLAUS.....	30
FIGURA 2.5	PROCESO SUPER CLAUS (SUPER CLAUS, 1998).....	31
FIGURA 2.6	TENDENCIA TECNOLÓGICA DE LOS PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN CORRIENTES GASEOSAS (IBM, 1999).....	33
FIGURA 2.7	PORCENTAJE DE PATENTES EXISTENTES PARA ELIMINACIÓN DE AZUFRE EN CORRIENTES GASEOSAS (IBM, 1999).....	34
FIGURA 3.1	ESQUEMA GENERAL DE UN LAVADOR DE LECHADA DE CAL/PIEDRA CALIZA PARA EXTRAER BIÓXIDO DE AZUFRE DE MANERA SELECTIVA DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES FÓSILES (EPA, 1995).....	40
FIGURA 3.2	ESQUEMA DE UN REACTOR PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE CON SALES DE CALCIO EN PROCESOS SECOS (GHOSH-DASTIDAR ET AL, 1996).....	42
FIGURA 3.3	DIAGRAMA DEL PROCESO ADVACATE PARA ELIMINACIÓN DE SO ₂ (EPA, 1995).....	44
FIGURA 3.4	ESQUEMA GENERAL DE UN PROCESO COMBINADO DE INYECCIÓN DE SALES DE CALCIO CON PRECIPITADOR ELECTROSTÁTICO (EPA, 1995).....	46
FIGURA 3.5	COMPARACIÓN DE CAPITAL DE INVERSIÓN DE LOS PROCESOS DE CALCIO (EPA, 1995).....	46
FIGURA 3.6	COMPARACIÓN DE COSTOS ANUALES DE OPERACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE SO _x BASADOS EN EL USO DE SALES DE CALCIO (EPA, 1995).....	47
FIGURA 3.7	ESQUEMA DE LA TRAYECTORIA DE UN COMPONENTE A ADSORBER EN UN MATERIAL ADSORBENTE COMO EL CARBÓN ACTIVADO, FENÓMENO DE ADSORCIÓN (SMITH, 1995).....	49
FIGURA 3.8	ESQUEMA TÍPICO DE UN SISTEMA DE ADSORCIÓN PARA LAVADO DE GASES CON SISTEMA EN PARALELO (MCCABE ET AL, 1991).....	50
FIGURA 4.1	DIAGRAMA DEL PROCESO SULFREEN, (1998).....	66
FIGURA 4.2	DIAGRAMA DEL PROCESO SELECTOX (1996).....	67
FIGURA 4.3	DIAGRAMA DEL PROCESO CLINTOX (BURMASTER Y McALISTER, 1998).....	71
FIGURA 4.4	DIAGRAMA DEL PROCESO LAVADO HÚMEDO DE GAS (1996).....	72
FIGURA 4.5	DIAGRAMA DEL PROCESO SULFINOL (SHELL SULFINOL PROCESS, 2000).....	74
FIGURA 4.6	DIAGRAMA GENERAL DE UN PROCESO DE TRATAMIENTO POR DISOLVENTES FÍSICOS (PAN Y STOGRYN, 1984).....	76
FIGURA 4.7	DIAGRAMA DEL PROCESO SELEXOL (1998).....	77
FIGURA 4.8	DIAGRAMA DEL PROCESO BENFIELD (MCCREA Y FIELD, 1981).....	80
FIGURA 4.9	ESQUEMA DE PROCESO SCOT (VERLOOP ET AL, 1979).....	82
FIGURA 4.10	DIAGRAMA DEL PROCESO RESULT (RESULT RECOVERY UNIT, 1998).....	83
FIGURA 4.11	DIAGRAMA DEL PROCESO BEAVON (1998).....	84
FIGURA 4.12	ESQUEMA DE PROCESO DE UNA OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (BERBEN Y GEUS, 1991).....	87
FIGURA 4.13	ESQUEMA DE PROCESO CLAUSPOL (VILTRAD ET AL, 1999).....	89
FIGURA 4.14	ESQUEMA DE PROCESO CLINSULF (HEISEL ET AL, 1997).....	91
FIGURA 4.15	ESQUEMA DE PROCESO "IRON SPONGE MEJORADO" (NISULA ET AL, 1991).....	94
FIGURA 4.16	ESQUEMA DE PROCESO DE REMOCIÓN BIOLÓGICA DE H ₂ S (BIOLOGICAL H ₂ S REMOVAL, 1998).....	95

LISTA DE ABREVIATURAS

ADVACATE	Advanced Silicate, Silicatos avanzados en inglés
BET	Acrónimo de los apellidos Brunauer Emmett Teller (Ver definición Ec. 3.36, pág 51), quienes desarrollaron un método para medir el área superficial de una sustancia adsorbente
CNPT	Condiciones normales de presión y temperatura
COV	Compuesto orgánico volátil
CVACC	Ceniza volante con alto contenido de calcio (HCFA por sus siglas en inglés de high calcium fly ash)
DGC	Desulfuración de gases de combustión (FGD por sus siglas en inglés Flue Gas Desulfuration)
DOF	Diario Oficial de la Federación
EPA	Environmental Protection Agency, Agencia de Protección Ambiental de los EEUUA
FCA	Fibra de carbón activado (ACF Activated Carbon Fiber)
FCC	Fuel Combustion Cleaning, limpieza de combustibles (LC)
IBC	Illinois Bituminous Coal (Carbón Bituminoso de Illinois)
IMECA	Índice Metropolitano para la Calidad del Aire
INE	Instituto Nacional de Ecología
LFC	Lecho fluidificado de combustión (FBC por sus siglas en inglés Fluidized Bed Combustion)
NOM	Norma Oficial Mexicana
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development, Organización Mundial para la Cooperación y el Desarrollo Económico
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAPR	Proceso abajo del punto de rocío (SDP por sus siglas en inglés Subdewpoint Process)
Pemex	Petróleos Mexicanos
PEP	Pemex Exploración y Producción
PGPB	Pemex Gas y Petroquímica Básica
PIQAYQA	Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental
Profepa	Procuraduría Federal de Protección al Ambiente
PUE	Programa Universitario de Energía
QMIC/C	Quemadores multietapas de inyección cal/caliza (LIMB por sus siglas en inglés Lime/Limestone Injection Multistage Burners)
Sedesol	Secretaría de Desarrollo Social
Semarnap	Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca
Semarnat	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
URA	Unidad recuperadora de azufre (SRU por sus siglas en inglés Sulfur Recovery Unit)
USD	Dólar de los Estados Unidos de América
USEPA	US Environmental Protection Agency, Agencia de Protección Ambiental de los EEUUA
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México

GLOSARIO DE TÉRMINOS

α	Diferencia del calor de adsorción
ac	Fase acuosa
b	Constante de la ecuación de Langmuir
C	Sitios de carbón activado
K	Constante de velocidad de reacción
KF y nF	Constantes de la ecuación de Freundlich
l	Fase líquida
P	Presión al equilibrio
Ps	Presión de saturación
q	Capacidad de adsorción al equilibrio
qe	Cantidad de SO ₂ en mmol adsorbido por gramo de zeolita
qm	Capacidad de saturación máxima
v	Fase vapor

RESUMEN

La presencia de óxidos de azufre en la atmósfera es una preocupación internacional debido a los graves problemas que éstos provocan en la salud humana y en el ambiente. En este contexto, el Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAYQA) de la Facultad de Química, decidió emprender un proyecto para determinar el estado actual de conocimientos sobre las tecnologías existentes en la eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas. Para la realización de este proyecto se contó con apoyo financiero por parte del Programa Universitario de Energía (PUE) de la UNAM. Este trabajo tiene como objetivo principal presentar el *Estado del Arte* sobre las investigaciones realizadas en torno a la eliminación de los óxidos de azufre de corrientes gaseosas, así como la presentación de las tecnologías existentes para este fin. Este proyecto es de carácter bibliográfico e incluye la revisión de un número importante de revistas científicas, de libros técnicos, de bases de datos de patentes y de páginas electrónicas en "Internet". El análisis de la información recabada permitió, en primera instancia, establecer claramente el origen de la contaminación por óxidos de azufre y las transformaciones químicas de éstos en la atmósfera. Posteriormente, se hizo una clasificación de los principales procesos existentes para la eliminación de los óxidos de azufre. De estos procesos, se presentaron sus fundamentos teóricos y las características generales de los equipos empleados. Por otro lado, la revisión de artículos científicos publicados recientemente en revistas especializadas, permitió definir cuáles son las tendencias actuales en la investigación de nuevos procesos de control de la contaminación por óxidos de azufre. De esta revisión, se identificaron dos líneas de investigación para la eliminación de óxidos de azufre, que pudieran o han sido ya instauradas en la Facultad de Química: a) La adsorción sobre distintos materiales adsorbentes tales como el carbón activado y carbonato de calcio y, b) La biofiltración en columnas empacadas. Se espera que estas líneas de investigación en la Facultad de Química contribuyan a la solución del grave problema que representan los óxidos de azufre generados por la combustión de combustibles ricos en azufre y que, paralelamente, se formen recursos humanos en el área de prevención y control de la contaminación atmosférica.

CAPÍTULO 1 PROBLEMÁTICA

1.1 INTRODUCCIÓN

Recientemente, los trabajos de la comunidad científica han contribuido a despertar un creciente interés sobre los efectos destructivos provocados por la contaminación del aire sobre los ecosistemas. La preocupación ante estos efectos ha revelado la necesidad de tomar medidas adecuadas para minimizar la emisión de contaminantes atmosféricos.

Entre los contaminantes atmosféricos más preocupantes se cuenta a los óxidos de azufre. Estos compuestos en su mayoría son generados durante la combustión de material fósil, rico en azufre, particularmente en estaciones generadoras de energía. Durante décadas se ha estudiado el efecto de este contaminante y en muchos países ya se han tomado las medidas necesarias para proteger al medio.

Los óxidos de azufre contribuyen en gran medida al deterioro de la salud humana y del ambiente, debido a su implicación directa en enfermedades respiratorias y a los cambios climáticos que generan. México se encuentra dentro de los 5 principales generadores de óxidos de azufre del mundo, con 2.2 millones de toneladas por año (**OECD, 1998**), que se derivan principalmente de las industrias termoeléctricas, petroquímicas, metalúrgicas y de pulpa y papel (**Durán et al, 1997**).

El Programa Universitario de Energía (PUE) y la Facultad de Química de la UNAM, a través del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAYQA) han considerado la necesidad de elaborar un estudio bibliográfico que tiene como objetivo principal mostrar una visión general de las alternativas existentes en la industria para la eliminación de los óxidos de azufre, creando así una guía de las diversas tecnologías existentes para las diferentes fuentes de emisión. Además, este estudio permite la identificación de las tendencias actuales de investigación científica sobre este tema, con lo cual podrán seleccionarse aquéllas que sean más importantes para la realidad mexicana e implementarlas como nuevas líneas de investigación en la UNAM.

En la primera parte del documento se tratan los temas de: Formación de óxidos de azufre, propiedades físicas y químicas del contaminante y sus efectos sobre la salud y el ambiente. Dentro de los antecedentes del problema se analizan también los procesos químicos que ocurren en la atmósfera y que son responsables de los diversos problemas que causa la presencia de los óxidos en el aire, entre ellos el fenómeno de la "lluvia ácida" (**Simbeck y Dickenson, 1984**).

Por otro lado, se presenta información sobre la situación nacional e internacional así como las medidas legislativas ante el problema de generación de óxidos de azufre. Se incluye, en forma breve, la historia sobre la normatividad existente en el mundo para el control de la contaminación del aire. La segunda parte del documento corresponde al estado del arte en materia del control de emisiones de óxidos de azufre (SO_x), donde se encuentra la presentación de los procesos que actualmente se proponen en el mundo para el tratamiento de gases con alto contenido de estos compuestos, así como una tabla comparativa de ellos, con el fin de proponer la mejor alternativa para las diferentes industrias emisoras de compuestos de azufre.

Tabla 1.1 Propiedades físicas de algunos compuestos de azufre (Migau, 1996)

Compuesto	SO ₂	H ₂ S	CS ₂
Peso molecular	64	34	76
Temp. de fusión (°C)	-75.5	-64	-108.6
Temp. de ebullición (°C)	-10.0	-42	46.3
Temp. de ignición (°C)	*ND	26	100
Límite de detección olfativa (mg/m ³)	0.5E-3	1.1E-3	24E-3
Densidad (g/L) (T=0°C; P= 1 atm)	*ND	1.54	2.62
pH de una solución saturada	*ND	4.5	*ND

*ND= Dato no disponible

1.2.2 Química de los óxidos de azufre en la atmósfera

El bióxido de azufre es muy reactivo en la atmósfera y sufre importantes transformaciones químicas causando daños ambientales a escala local y regional. El SO₂ tiene la capacidad de reaccionar fotoquímica y catalíticamente con otros contaminantes atmosféricos para formar especies importantes como el trióxido de azufre, el ácido sulfúrico y diversas sales del ácido sulfúrico. El SO₂ no es fotosensible a la radiación solar, ya que la energía que llega a absorber no es suficiente para romper el enlace SO-O y los estados excitados son "apagados" sin efectos químicos; por tanto, la reactividad del SO₂ en la atmósfera depende de la existencia de otras especies reactivas en el medio (Van Velzen, 1991).

1.2.2.1 Reacciones homogéneas en fase gaseosa

En fase gaseosa, la única pérdida química significativa de SO₂ es la que ocurre vía la reacción con radicales hidróxilo (Ec. 1.1):



La constante de rapidez de la reacción de la Ec. 1.1 es igual a $9 \cdot 10^{-19}$ m³/moléculas*s a 1 atm y 298 K. (Van Velzen, 1991):

Este compuesto reacciona con diversos radicales con mecanismos aún no comprendidos; sin embargo, la reacción que interesa es la que presenta con oxígeno elemental (Ec. 1.2) (Van Velzen, 1991):



La reacción de la Ec.1.2 parece ser el mecanismo más aceptado y tiene una constante de rapidez de reacción de $4 \pm 2 \cdot 10^{-19}$ m³/moléculas*s.

Una vez producido el SO₃ reacciona rápidamente con la humedad de la atmósfera para producir ácido sulfúrico, de acuerdo con la Ec. 1.3:



Por otro lado, de la Ec. 1.2 se destaca que la formación de los radicales HO₂, es importante pues su reacción con NO regenera al ión OH⁻ (Ec. 1.4) que, como ya se vio, es importante en la producción del complejo HOSO₂ (Ec. 1.1), además de que si el ión OH⁻ reacciona con otras especies iguales, se formaría H₂O₂ (Ec. 1.5), el cual es considerado como oxidante primario del SO₂ en fase acuosa:



Ec 1.4

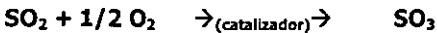


Ec 1.5

1.2.2.2 Reacciones heterogéneas

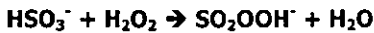
El SO₂ también puede ser oxidado cuando ha sido absorbido en partículas de aerosol o disuelto en agua líquida, nubes o niebla.

Se ha visto que en la conversión de SO₂ a especies sulfatadas es importante la acción catalítica de algunos iones metálicos, Fe²⁺ y Mn²⁺, que promueven la oxidación del SO₂ absorbido en presencia de oxígeno molecular ya que catalizan la disociación del compuesto SO-O (Ec. 1.6):

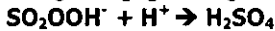


Ec 1.6

Pero, en realidad, en la fase líquida de la atmósfera, la principal reacción del bióxido de azufre se da en presencia del peróxido de hidrógeno, el cual es producto de reacciones fotolíticas (Ec. 1.7 y 1.8):



Ec 1.7

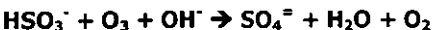


Ec 1.8

El producto final de la oxidación de SO₂ es ácido sulfúrico en forma de aerosol el cual forma partículas de tamaño importante. Las altas concentraciones de aerosol son responsables por su apariencia, de la neblina densa que se da especialmente a humedad relativa alta provocando un incremento en la turbidez atmosférica.

Normalmente sólo una fracción del SO₂ oxidado se encuentra en la atmósfera como ácido sulfúrico libre. Se sabe que la fracción de ácido libre no excede el 20% del total de iones sulfato producidos debido a la presencia de especies neutralizantes, especialmente amoníaco (**Van Velzen, 1991**).

Finalmente, otra de las reacciones importantes del SO₂ en la atmósfera es la que ocurre con el ozono, la cual se describe como sigue:

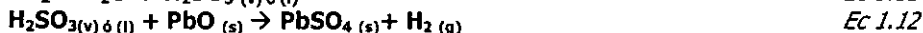


Ec 1.9

Los iones sulfato, promueven la formación de aerosoles con influencia directa en la formación de nubes de contaminantes (**Van Velzen, 1991**).

1.2.2.3 Reacciones naturales en la atmósfera

Los gases se pueden lavar de la atmósfera por precipitación (absorción), o adsorberse (depositarse) sobre partículas sólidas y eliminarse por gravedad. También reaccionan con otros gases o partículas de la atmósfera para formar compuestos nuevos que pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Por ejemplo, una serie de reacciones elementales en las que se encuentran involucrados algunos compuestos de azufre presentes en la atmósfera es la siguiente:



La reacción indicada en la Ec. 1.10 podría tomar horas en la atmósfera, y la de la Ec. 1.11 podría llevarse a cabo en horas o días, de acuerdo con la disponibilidad de energía fotoquímica y de otros compuestos que podrían actuar como catalizadores. La Ec. 1.12 se podría verificar en cuestión de minutos en una atmósfera urbana donde hubiera una concentración relativamente alta de PbO derivada de la combustión de gasolina con plomo en automóviles o de fuentes industriales.

En una atmósfera más remota y limpia, la Ec. 1.12 podría ser sustituida por



El H_2SO_4 se encontraría en forma de moléculas de vapor dispersas (esto es, en concentraciones muy bajas que se absorben con facilidad en las gotas de lluvia para caer como lluvia ácida, o como partículas sólidas, las cuales se fusionan hasta una humedad relativa del 25% para formar gotas líquidas). Es obvio que se producen muchas reacciones secundarias entre los contaminantes; tantas, de hecho, que se siguen identificando nuevos contaminantes significativos (Henry y Heinke, 1996).

1.2.3 Fuentes emisoras de óxidos de azufre

Las fuentes principales de emisiones de óxidos de azufre son básicamente de dos tipos: Las biogénicas y las antropogénicas. De forma natural, el bióxido de azufre es emitido principalmente por actividad volcánica y en menor grado por pantanos (Van Velzen, 1991). Los óxidos de azufre (SO_x) se emiten principalmente como SO_2 en la combustión de combustóleo y carbón en fuentes estacionarias. Se emite también una cantidad muy pequeña de SO_x en la combustión de gasolina y combustibles diesel. Las fuentes de combustión también emiten pequeñas cantidades de SO_3 . Las fuentes de emisión de SO_x definen las propiedades del efluente y las características de los procesos a ser utilizados para abatir este contaminante (Henry y Heinke, 1996).

En México, estimaciones oficiales de las emisiones de SO_x y NO_x (provenientes de los sectores energético, industrial, de transporte y doméstico) indican una carga aproximada de 2.2 y 1.5 millones de toneladas, respectivamente. Estos datos demuestran que México se encuentra en un nivel relativamente alto de emisiones *per cápita*, comparado con otros países (OECD, 1998).

Se llevó a cabo un inventario de emisiones industriales (excluyendo la industria petroquímica) de partículas suspendidas, SO_x , NO_x , monóxido de carbono e hidrocarburos en la década de los noventa en México, con el cual se demostró que las principales fuentes emisoras de SO_x y partículas suspendidas se concentran en los corredores industriales de Tula-Vito-Apaxco y Salamanca, en la zona de la Meseta Central, en Manzanillo, en la costa del Pacífico. Adicionalmente se han visto importantes niveles de emisión de SO_x , hidrocarburos y CO debidas al sector transporte (OECD,1998).

1.2.3.1 Emisiones debidas al proceso de combustión

Dependiendo de la naturaleza del combustible, se presentan diferentes pasos en el proceso de combustión. Para combustibles sólidos las etapas principales son: Calentamiento, deshidratación o secado, gasificación y combustión.

El azufre contenido en el combustible sólido es liberado durante el proceso de gasificación y se oxida en la etapa de combustión para convertirse principalmente en SO_2 , ya que una muy pequeña parte del azufre (no más del 5%) se convierte en SO_3 precursor del ácido sulfúrico. La mayor parte del azufre se libera a la atmósfera en estado gaseoso. La emisión de óxido de azufre depende evidentemente de la cantidad de azufre en el combustible sólido (Van Velzen, 1991).

1.2.3.1.1 Emisiones por plantas generadoras de energía eléctrica

Las plantas generadoras de energía eléctrica son responsables de grandes volúmenes de efluentes gaseosos. En realidad se considera que ésta es la causa de la mayor parte de las emisiones de contaminantes al aire, ya que cuando se queman combustibles fósiles en el proceso de combustión se producen tanto óxidos de azufre como de nitrógeno, además de monóxido de carbono y compuestos fluorados y clorados. A nivel nacional, las emisiones generadas en la operación de plantas termoeléctricas sobrepasan el millón de toneladas anuales (Durán et al, 1997).

1.2.3.1.2 Emisiones por la industria de la extracción del petróleo (Pemex Exploración y Producción, PEP y Pemex Refinación, PR)

Es la industria encargada del procesamiento de petróleo crudo para la producción de gasolina, aceites lubricantes y otras materias primas de la industria petroquímica. En este caso, los SO_x se producen en ciertos procesos térmicos y de combustión. Pemex reporta en 1999 emisiones totales de SO_x a la atmósfera por 688,874 toneladas. De estas emisiones, 32% se originan en las unidades marinas de PEP (259,207 toneladas de SO_x). Pemex Refinación en sus diversos procesos emplea calderas donde genera 25% de las emisiones totales de SO_x (Pemex, 2000).

1.2.3.1.3 Emisiones por fuentes móviles

Realmente las emisiones debidas a fuentes móviles son bajas. La principal contribución se debe a las máquinas que requieren combustible diesel para su operación. Las fuentes móviles son responsables de cerca de 97,000 toneladas anuales de SO_x en el país, provenientes principalmente de las grandes urbes (Pemex, 2000).

1.2.3.1.4 Emisiones domésticas y otras

El sector doméstico es uno de los principales demandantes de energía, utilizando frecuentemente aceites combustibles y gas natural. La utilización de estos combustibles provoca emisiones de NO_x , mientras que el SO_2 es producido principalmente durante la combustión de aceites domésticos. Las fuentes domésticas en el país generan alrededor de 47,700 toneladas anuales de SO_2 (OECD, 1998).

1.2.3.2 Refinación del petróleo y procesamiento de gas (Pemex Refinación PR y Pemex Gas y Petroquímica Básica PGPB)

Las refinerías de petróleo también son fuentes importantes de SO_2 . La industria del petróleo para su refinamiento debe retirar el azufre contenido en sus propias materias primas. Estos procesos son principalmente dos: Proceso Claus y Proceso FCC (Fuel Combustion Cleaning, por sus siglas en inglés), los cuales utilizan principalmente reacciones de combustión para eliminar compuestos de azufre y obtener azufre elemental.

Desafortunadamente, estos procesos no siempre logran la eficiencia suficiente para la eliminación del azufre, o generan subproductos que contienen azufre, principalmente los SO_x . Debido a las enormes cantidades de petróleo que se procesan, éstas son una de las principales fuentes de emisión de óxidos de azufre (Henry y Heinke, 1996).

Pemex Refinación y Pemex Gas y Petroquímica Básica reportan la generación para sus calderas y unidades endulzadoras, respectivamente, de 265,037 y 164,630 toneladas de SO_x /año (Pemex, 2000).

1.2.3.3 Emisiones industriales

Industria química

En la industria química, las plantas productoras de ácido sulfúrico son las principales emisoras de óxidos de azufre. El proceso consiste en la absorción de SO_3 en agua. El SO_3 se obtiene a partir de la oxidación catalítica del bióxido de azufre que se puede obtener de la combustión de azufre elemental o bien quemando piritas que lo contienen. Esta industria emite en México 87,000 ton de SO_x /año (Durán et al, 1997).

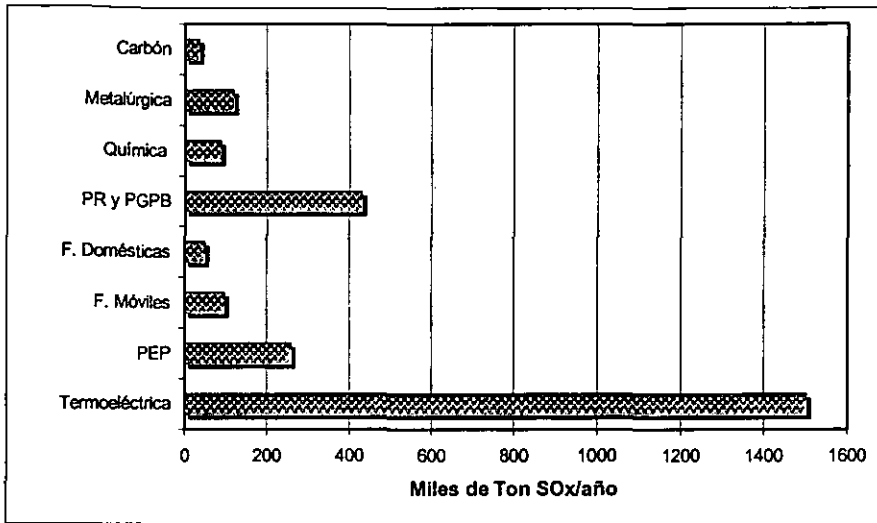
Industria metalúrgica

Los óxidos de azufre se emiten en la producción, procesamiento y refinado de metales así como en la refinación de minerales sulfurados o en fundidoras no ferrosas. Sus emisiones en México son de cerca de 120,000 ton de SO_x /año (Durán et al, 1997).

Procesamiento de carbón

En plantas productoras de coque, el carbón se desgasta en procesos de destilación en seco a altas temperaturas (aproximadamente 1000°C), sin la necesidad de aire. Los productos son coque y los gases provenientes de los hornos de entre los cuales se consideran ciertas cantidades de SO_x , las cuales representan 35,000 ton/año (Durán et al, 1997).

La Figura 1.2 muestra a los principales emisores de SO_x en el país. Se puede apreciar como la industria termoeléctrica y de la combustión son los principales generadores de este contaminante seguidos por la industria de la Refinación y de Gas y Petroquímica Básica.



PEP = Pemex Exploración y Producción
 PR = Pemex Refinación
 PGPB = Pemex Gas y Petroquímica Básica
 F=Fuentes

Figura 1.2 Principales procesos generadores de SO_x por tipo de industria (Pemex, 2000)

1.3 EFECTOS DE LOS ÓXIDOS DE AZUFRE EN LA SALUD Y EL AMBIENTE

En los primeros episodios de contaminación del aire de los que se tienen registros, los efectos de dicha contaminación eran detectables con claridad por medio de los sentidos, sin la ayuda de instrumentos especiales. Desde entonces, los óxidos de azufre ya representaban una seria amenaza; el bióxido de azufre tenía olor, hacía que las superficies plateadas se tomaran negras, causaba daños a las plantas y, en situaciones extremas, dificultaba la respiración (Henry y Heinke, 1996). Los efectos de los óxidos de azufre en los seres vivos y en el ambiente son graves y éstos se describen brevemente en los siguientes apartados.

1.3.1 Efectos en la salud humana

Las enfermedades del sistema respiratorio se correlacionan generalmente con la contaminación atmosférica. La estructura y el funcionamiento del sistema respiratorio puede ser seriamente alterada por los contaminantes atmosféricos. El bióxido de azufre, el bióxido de nitrógeno, el ozono, el monóxido de carbono, los gases orgánicos y las partículas suspendidas son probablemente las sustancias que causan los problemas respiratorios más graves.

La exposición a niveles de bióxido de azufre del orden de 1 ppm lleva a la constricción de las vías respiratorias. Como se explicará mas adelante, la NOM-022SSA1-1993 establece el límite de concentración de SO₂ en la atmósfera igual 0.13ppm en un periodo de 24h y para la protección de la salud de la población susceptible de 0.3ppm como promedio anual.

1.3.2 Efectos en la vegetación

La vegetación se ve afectada rápidamente a causa de la contaminación atmosférica. Al respecto se observa la destrucción de cosechas, y la aparición de manchas y decaimiento de matorrales y plantas ornamentales, que puede desencadenar en su destrucción completa. El bióxido de azufre entra a la hoja por los estomas y causa daños al limbo, apareciendo unas marcas de color marfil, marrón o marrón rojizo. Aunque una exposición breve a una baja concentración solamente daña a la planta temporalmente, una exposición prolongada causa la muerte de las células vegetales (**Van Velzen, 1991**).

1.3.3 Efectos en bienes materiales

Los efectos sobre los bienes materiales son tanto físicos como resultado de reacciones químicas. Como resultado de la erosión de la superficie de los materiales por partículas se produce un desgaste de las superficies y horadaciones.

El ataque químico en los materiales puede deberse a la presencia de contaminantes gaseosos o partículas depositadas en la superficie. Los factores que influyen en el deterioro de materiales incluyen la concentración del contaminante, las reacciones combinadas de diferentes contaminantes, la presencia de humedad, el efecto de la temperatura, la intensidad de luz solar y el grado de movimiento del aire. Influyen también la velocidad y la dirección del viento porque estos factores determinan la dispersión de los contaminantes en la atmósfera.

Los contaminantes atmosféricos también afectan a los materiales textiles. Las ropas y tapicería han de ser limpiadas más frecuentemente, con lo que el desgaste es excesivo. Los tintes de material textil se aclaran y se decoloran por el aire contaminado con óxidos de nitrógeno, ozono y bióxido de azufre. Los oxidantes fotoquímicos pueden causar grietas en llantas de automóviles y el bióxido de azufre causa también grietas en papel y en artículos de piel (**Van Velzen, 1991**).

Los óxidos de azufre y nitrógeno reaccionan en la atmósfera para formar compuestos ácidos que atacan las superficies metálicas, un problema que se ha agudizado en especial para las industrias de comunicaciones, dispositivos de control y computadoras además de las redes de fluido eléctrico (**Henry y Heinke, 1996**).

1.3.4 Efectos sobre las condiciones atmosféricas

Quizá el efecto más evidente de la contaminación sobre las propiedades de la atmósfera es la reducción de la visibilidad, que es el resultado de la absorción y dispersión de la luz que provocan las moléculas de gas y las partículas. La absorción de la luz de ciertas longitudes de onda por moléculas gaseosas y por partículas, es algunas veces responsable de las coloraciones de la atmósfera. Sin embargo, la dispersión de luz es el principal fenómeno responsable del deterioro de la visibilidad.

Además de este efecto, la contaminación del aire afecta los climas urbanos con un aumento de la formación de niebla y un decremento de la radiación solar. Se ha observado que la frecuencia en la formación de niebla es mayor en las ciudades que en el campo a pesar del hecho de que la temperatura del aire tiende a ser más alta y la humedad relativa a ser más baja en las ciudades que en el campo. La explicación de este hecho yace en el mecanismo de formación de la niebla. Con altas concentraciones de bióxido de azufre, las gotas de ácido sulfúrico formadas por la oxidación del bióxido sirven como núcleos de condensación para la formación de gotas de niebla pequeñas. Además de este fenómeno, se ha asociado un aumento en las precipitaciones en aquellas áreas con alta concentración de partículas.

Por otro lado, las reacciones químicas producen, por ejemplo, ozono que es un precursor del neblumo o ácido sulfúrico y nítrico, los cuales son responsables del fenómeno conocido como "lluvia ácida" causante de efectos negativos en los materiales, el suelo, el agua, otros ecosistemas y la salud humana (**Van Velzen, 1991**).

1.4 ADMINISTRACIÓN AMBIENTAL EN MÉXICO

1.4.1 Desarrollo de políticas ambientales

En México, los esfuerzos por proteger al ambiente son relativamente recientes. Las primeras leyes relativas al cuidado y protección del medio fueron dadas a conocer a mediados de los años cuarenta, cuando fue promulgada la Ley de la Conservación del Agua y el Suelo. Subsecuentemente medidas legislativas han hecho la política ambiental más global, pero algunas prioridades gubernamentales se han abocado a la industrialización y al desarrollo nacional y los efectos del uso ineficiente de recursos y la contaminación fueron notablemente ignorados. No fue sino hasta 1971 cuando fue adoptada la primera pieza de la legislación ambiental general: La Ley de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental.

En los inicios de los años ochenta, la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología fue establecida como la primera institución mexicana que tenía como principal tarea la protección ambiental. La Ley Federal de Protección Ambiental en 1982 fue considerada como un instrumento legal más completo. Desde entonces la agenda política del país ha brindado mayor importancia a todo lo relativo al cuidado del medio.

En 1992, la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología fue transformada en la Secretaría de Desarrollo Social (Sedesol) encargada del manejo y evaluación del desarrollo social, incluyendo aspectos ambientales. Esta secretaría fue asistida por dos entidades con autonomía técnica y operacional: El Instituto Nacional de Ecología (INE) y la Procuraduría Federal de Protección del Ambiente (Profepa). En 1994, la parte de la Sedesol encargada de la protección del ambiente fue suplida por la formación de la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (Semarnap), entidad que también adoptó la responsabilidad del manejo de recursos naturales, agua, forestales y pesca. A la Semarnap se le dio la responsabilidad de promover el "Desarrollo Sustentable", explícitamente, lo referido a la economía social y al desarrollo ambiental (**OECD, 1998**).

En diciembre de 2000, se deslindó a la Secretaría del Medio Ambiente de las atribuciones relativas a la pesca, estableciéndose entonces como Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (**SEMARNAT**).

1.4.2 Normatividad

En México, se han establecido seis contaminantes atmosféricos prioritarios para la protección de la salud, entre los que se encuentra el bióxido de azufre. Los límites máximos permisibles para estos contaminantes se establecen en las normas oficiales mexicanas emitidas por la Secretaría de Salud, en el Diario Oficial de la Federación (DOF), el 23 de diciembre de 1994. Estos límites máximos permisibles se resumen en la Tabla 1.2 (la norma para el bióxido de azufre es la NOM-022-SSA1-1993).

Tabla 1.2 Valores normados para los contaminantes atmosféricos prioritarios (DOF, 1994)

CONTAMINANTE	VALORES LÍMITE			NOM
	Exposición aguda		Exposición crónica	SSA1-1993
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)	DOF 23/12/94
Ozono (O ₃)	0.11 ppm (1 hora)	1 vez cada 3 años	-	020
Monóxido de carbono (CO)	11 ppm (8 horas)	1 vez al año	-	021
Bióxido de azufre (SO ₂)	0.13 ppm (24 horas)	1 vez al año	0.03 ppm (*)	022
Bióxido de nitrógeno (NO ₂)	0.21 ppm (1 hora)	1 vez al año	-	023
Partículas suspendidas totales (PST)	260 µg/m ³ (24 horas)	1 vez al año	75 µg/m ³ (*)	024
Partículas Fracción Respirable (PM-10)	150 µg/m ³ (24 horas)	1 vez al año	50 µg/m ³ (*)	025
Plomo (Pb)	-	-	1.5 µg/m ³ (**)	026

(*) Promedio anual

(**) Promedio aritmético de 3 meses

En la Tabla 1.3 se presenta una comparación de los valores límite de las normas mexicanas con normas internacionales. En lo que respecta al bióxido de azufre, el límite de la norma oficial mexicana es muy similar al fijado por la Agencia de Protección al Ambiente americana (USEPA, por sus siglas en inglés).

Tabla 1.3 Comparación de las normas mexicanas con las normas de los EEUU (DOF, 1994; EPA, 1995)

CONTAMINANTE	MÉXICO	USEPA
Partículas suspendidas totales (µg/m ³)	260	260
Bióxido de azufre (ppm-24h)	0.13	0.14
Monóxido de carbono (ppm-8h)	11	9
Bióxido de nitrógeno (ppm-8h)	0.21	0.05 al año
Ozono (ppm-1h)	0.11	0.12

En México, se han emitido varias normas oficiales y técnicas que regulan las emisiones del bióxido de azufre, los métodos usados para su cuantificación y otras relacionadas con el contenido de azufre en los combustibles. Estas normas se presentan en la Tabla 1.4.

De las normas presentadas en la Tabla 1.4 destacan la NOM-022-SSA1-1993, la NOM-086-ECOL-1994 y la NOM-038-ECOL-1993. A continuación se hace una breve descripción de estas tres normas.

Tabla 1.4 Normas Oficiales Mexicanas (NOM) y Normas Técnicas Mexicanas (NMX) relacionadas con la regulación, control y medición de las emisiones de óxidos de azufre a la atmósfera y fecha de publicación en el Diario Oficial de la Federación (DOF, 1994)

NÚMERO DE NORMA	DESCRIPCIÓN	FECHA DOF
NOM-022-SSA1-93	Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de azufre (SO ₂). Valor normado para la concentración de bióxido de azufre (SO ₂) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población	23-12-94
NOM-039-ECOL-93	Bióxido y trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico en plantas del mismo ácido	22-10-93
NOM-046-ECOL-93	Bióxido de azufre, neblinas de trióxido de azufre, y ácido sulfúrico en la producción de ácido dodecilsulfónico en fuentes fijas	22-10-93
NOM-051-ECOL-93	Peso de azufre en combustible líquido gasóleo industrial de fuentes fijas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México	22-10-93
NOM-085-ECOL-94	Partículas suspendidas, bióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y bióxido de azufre y condiciones de operación de equipos de calentamiento	02-12-94
NOM-105-ECOL-96	Partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total	02-04-98
NOM-038-ECOL-93	Métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición	18-10-93
NOM-086-ECOL-94	Contaminación atmosférica- Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles	02-12-94
NMX-AA-055-1979	Contaminación atmosférica - Fuentes fijas - Determinación de bióxido de azufre en gases que fluyen por un conducto	06-09-79
NMX-AA-056-1980	Contaminación Atmosférica - Fuentes fijas- Determinación de bióxido de azufre, trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico en los gases que fluyen por un conducto	17-06-80

La Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-1993 es la referencia de la concentración límite permisible de la presencia de bióxido de azufre en la atmósfera. En ella se establece que la concentración de bióxido de azufre como contaminante atmosférico no debe rebasar el límite máximo de 0.13 ppm (341 µg/m³), en 24 horas una vez al año y 0.03 ppm (79 µg/m³) en una media aritmética anual, para protección a la salud de la población susceptible.

La Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994 regula las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. Esta Norma Oficial Mexicana es de observancia obligatoria en la producción, importación y distribución de combustibles fósiles líquidos y gaseosos. En ella se define que los combustibles fósiles líquidos o gaseosos son el gas natural y los derivados del petróleo tales como: Petróleo diáfano, diesel, combustóleo, gasóleo, gas LP, butano, propano, metano, isobutano, propileno, butileno o cualesquiera de sus combinaciones. Como una medida de control de las emisiones de óxidos de azufre a la atmósfera, en esta norma se establecen los límites máximos permisibles del contenido de azufre que pueden tener los combustibles más empleados en México.

Para los otros combustibles, en la norma antes mencionada se establecen en tablas las especificaciones que deben cumplir cada uno de ellos. De estas tablas se ha elaborado un extracto en lo que se refiere al contenido máximo de azufre. Este extracto se presenta en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5 Especificación sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles según la NOM-086-ECOL-1994.

NOMBRE DEL PRODUCTO	PARÁMETRO	UNIDAD	MÉTODO	ESPECIFICACIÓN
MAGNA SIN	Azufre	% peso	ASTM-D-1266-91 ó 2622-87	0.10 máximo
	Prueba Doctor ó		ASTM-D-235-87	Negativa
	Azufre mercaptánico	% peso	ASTM-D-3227-89	0.002 máximo
NOVA PLUS	Azufre	% peso	ASTM-D-1266-91 ó 2622-87	0:15 máximo
DIESEL SIN	Azufre total	% peso	UOP-357-80 ó ASTM-D-4294-90	0.05 máximo
DIESEL DESULFURADO	Azufre total	% peso	1552-90, 2622-87 ó 1266-91	0.5 máximo
DIESEL INDUSTRIAL (COMBUSTIBLE INDUSTRIAL)	Azufre total	% peso	D 1552-90 ó D 2622-87 ó D 1266-91	0.5 máximo
GASÓLEO INDUSTRIAL	Azufre	% peso	ASTM-D-1552-90, 2622-87 ó 129-91	2.0 máximo
COMBUSTÓLEO PESADO	Azufre	% peso	D 1552-90 ó D 2622-87	4 máximo
GAS NATURAL	Azufre total	dm ³ /m ³	ASTM-D-4468-89 ó UOP-791-80	0.32 máximo
GAS LICUADO DE PETROLEO (GAS LP)	Azufre total	kg/Ton	UOP-791-80	0.140 máximo
TURBOSINA	Azufre mercaptánico	% peso	ASTM-D-3227-89	0.003 máximo
	Azufre total	% peso	ASTM-D-1266-91, 1552-90, 2622-87 ó 4294-90	0.3 máximo

La Norma Oficial Mexicana NOM-038-ECOL-1993 establece los métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de azufre en el ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición. En esta norma, el método de referencia para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente, es el de la pararrosanilina. Este método permite determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente, por medio de la técnica analítica por vía húmeda de la pararrosanilina.

El método equivalente para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente es el de fluorescencia. Este método se basa en la medición de la luz fluorescente emitida por ciertas moléculas cuando son excitadas por una fuente de radiación apropiada.

1.5 SITUACIÓN NACIONAL EN MATERIA DE EMISIONES DE ÓXIDOS DE AZUFRE

A partir de 1997, se han llevado a cabo importantes desarrollos en cuanto a la evaluación monitoria de la calidad del aire y específicamente, de las emisiones de contaminantes al aire como SO₂, NO_x, CO, ozono, partículas suspendidas, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles (COV o VOC por su siglas en inglés) en la Ciudad de México, Guadalajara, Monterrey, Ciudad Juárez, Tijuana, Querétaro, Mexicali, Tula, Aguascalientes, Minatitlán y Toluca. Adicionalmente, otras 20 ciudades importantes del país han instalado equipos de mediciones ambientales, pero por diversas razones aún no cuentan con programas de evaluación monitoria. La escala denominada por sus iniciales IMECA (Índice Metropolitano para la Calidad del Aire), inicialmente desarrollada para su aplicación en la Ciudad de México, se ha convertido en un índice de medición de contaminación del aire en el ámbito nacional. Ha sido determinado como valor estándar 100 IMECAS; de tal manera que valores por encima de 100 están considerados como dañinos a la salud, cuando dichos límites son excedidos se recurre a programas de emergencia ambiental (OECD, 1998).

Tabla 1.6 Equivalencias de los Índices Metropolitanos de Calidad del Aire (IMECA) con los contaminantes atmosféricos prioritarios

IMECA	PST	PM-10	SO ₂	NO ₂	CO	O ₃
	µg/m ³ (24h)	µg/m ³ (24h)	ppm (24h)	ppm (1h)	ppm (8h)	ppm (1h)
100	260	150	0.13	0.21	11	0.11
200	546	350	0.35	0.66	22	0.23
300	627	420	0.56	1.1	31	0.35
400	864	510	0.78	1.6	41	0.48
500	1000	600	1	2	50	0.6

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) es una de las más grandes del mundo, con una población cercana a los 20 millones de personas, sus condiciones topográficas y geográficas presentan una fuerte influencia en cuanto a la calidad del aire:

- Las reacciones fotoquímicas, que se dan en la de la capa troposférica por la presencia de ozono, se ven favorecidas a la altura de 2200 metros comparado con lo que ocurre a nivel del mar, lo que es dañino para la población.
- La ciudad se encuentra rodeada de altas montañas que alcanzan hasta los 3600 metros de altura además de que el flujo de aire no es suficiente como para echar fuera de la zona los contaminantes atmosféricos, lo que es dañino para la población.
- También, el aire contaminado en ocasiones se ve atrapado debido al fenómeno de inversión térmica

Con respecto a las emisiones de óxidos de azufre, a partir de 1991, los niveles han disminuido gracias a la introducción de combustibles más limpios y a la reubicación de la industria. Actualmente, estos niveles sólo ocasionalmente exceden los límites permisibles de emisión de SO_x . En 1996 se publicó el Primer Informe sobre la Calidad del Aire en Ciudades Mexicanas. Este informe se elaboró en respuesta a lo establecido en las Normas Oficiales Mexicanas publicadas por la Secretaría de Salud el 23 de diciembre de 1994, que estipulan la evaluación de la calidad del aire ambiente con respecto a ozono, bióxido de azufre, bióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas suspendidas totales, partículas menores a 10 micrómetros de diámetro (PM10) y plomo.

1.6 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

A lo largo de este capítulo se han presentado las principales características físicas y químicas del azufre y sus diversos compuestos que afectan la calidad del ambiente. Asimismo, se han identificado las principales fuentes de emisión de los óxidos de azufre en nuestro país y se ha presentado la situación sobre este aspecto en México. Se ha reiterado que la combustión de combustibles fósiles ricos en azufre es la principal causa de emisiones de óxidos de azufre y que, por lo tanto, es prioritario minimizar el efecto de estas fuentes contaminantes.

Este capítulo permitió ubicar la situación nacional en emisiones de óxidos de azufre y conocer su marco regulatorio. Será objetivo de los siguientes capítulos identificar las principales tecnologías que eliminan óxidos de azufre, describir sus principales características identificando sus ventajas y desventajas tecnológicas y, en algunos casos, presentar aspectos económicos de estas tecnologías de tal forma que se genere una guía de algunas soluciones disponibles para eliminar óxidos de azufre en efluentes gaseosos.

CAPÍTULO 2 ENFOQUE GENERAL DEL ESTUDIO

Los procesos para el tratamiento de efluentes ricos en óxidos de azufre serán examinados con base en las fuentes de emisión de los mismos, las cuales se clasifican en:

- Emisiones debidas a los procesos de combustión
- Emisiones de la industria petroquímica y petrolera

La naturaleza intrínseca de cada uno de estas emisiones determina las características de los procesos para el tratamiento de los efluentes gaseosos.

2.1 EMISIONES DEBIDAS AL PROCESO DE COMBUSTIÓN

El azufre es un componente de todos los petróleos y carbones naturales, con una composición que varía de 0.1 a más del 5%. Por tanto, la emisión total de SO₂ varía considerablemente con la naturaleza u origen de los combustibles fósiles. En este punto resulta interesante estimar el porcentaje permisible de azufre en un combustible. Como ejemplo, supóngase que se va a utilizar un carbón con un valor calórico de 5,555 kcal/kg. Por tanto, una liberación de calor de $2.52 \cdot 10^6$ kcal requiere 45.36 kg de carbón. Además, 0.54 kg de SO₂ equivalen a 0.12 kg de azufre. Por tanto, según este cálculo aproximado, un carbón con sólo 0.6 por ciento de azufre, cumpliría la mayoría de las normas existentes que regulan la emisión de este contaminante. El carbón que usualmente se extrae en EEUUA promedia alrededor de 2.0 a 2.5 por ciento de azufre. De aquí que un carbón con un contenido de cerca de 0.5 por ciento se consideraría como un carbón con muy bajo contenido de azufre. Los aceites residuales combustibles tienen un contenido de azufre de 1 a 4 por ciento. De acuerdo con las normas para la calidad del aire y los bajos requerimientos de azufre ya comentados, no es nada sorprendente que haya sido necesario establecer medidas de control para los procesos de combustión que consumen combustibles fósiles (**Wark y Warner, 1990**).

Considerando lo anterior, se plantean opciones preventivas de emisión de óxidos de azufre en corrientes gaseosas, opciones correctivas cuando se da tratamiento a los gases contaminados o bien opciones complementarias al proceso de combustión para disminuir la concentración del contaminante en la corriente gaseosa antes de que ésta sea emitida a la atmósfera.

2.1.1 Uso de combustibles de bajo contenido de azufre

Es común dentro de las prácticas reguladoras para las emisiones de SO₂ proponer opciones para la sustitución de combustibles. Para quemadores de coque en plantas de generación de corriente eléctrica, el cambio de coque con alto contenido de azufre a coque de bajo contenido es una de ellas y, también en otras situaciones, se puede aplicar la sustitución de combustibles líquidos con alto contenido de azufre a gas natural. Tales procesos alternos usualmente requieren una inversión menor comparada con la instalación de un proceso de desulfuración de gas después de la combustión, además de que se requiere adicionalmente la instalación de equipo para la eliminación de partículas. Sin embargo la disponibilidad y el costo de los combustibles alternos establecen el límite de aplicabilidad de estas alternativas (**Wark y Warner, 1990**).

2.1.2 Uso de procesos de desulfuración para el carbón y el petróleo

Una segunda alternativa propuesta dentro de esta categoría es la eliminación de azufre del combustible como paso previo a la combustión. La desulfuración de coque ha sido estudiada extensamente pero hasta ahora no se ha desarrollado un proceso industrial práctico. La razón principal de ello es que con el lavado del coque se logra remover cierta cantidad de azufre; sin embargo, el azufre ligado a compuestos orgánicos y la pirita no se han logrado separar económicamente. Los estudios de desulfuración microbiológica del coque se encuentran aún a nivel de laboratorio. Además, los costos de este tipo de proyectos de tratamiento parecen ser altos todavía.

El azufre está presente en el carbón bajo dos formas principales, orgánicas e inorgánicas. El compuesto inorgánico más abundante es la pirita de hierro (FeS), que está presente como partículas separadas y, por tanto, se puede someter a la remoción física mediante el lavado por gravedad. Los porcentajes de azufre pirítico y orgánico varían con la localización de la mina. La forma pirítica constituye típicamente 40 por ciento y el lavado con agua puede reducir en un tercio el contenido total de azufre. El azufre en la forma orgánica está químicamente enlazado en el carbón. Por tanto, se requieren procesos químicos más complicados y costosos para eliminar el azufre orgánico. Se ha propuesto que un proceso de este tipo podría incluir la gasificación del carbón o su conversión a un aceite o un material sólido sintético.

En el caso del petróleo natural, la desulfuración del petróleo natural se puede realizar por medio de procesos disponibles comercialmente. A pesar de que la desulfuración es costosa, no existe ningún obstáculo tecnológico y se ha estimado que el costo de desulfuración del carbón, a pesar de ser elevado, puede tener el mismo orden de magnitud que el de la desulfuración de los gases de chimeneas. Por tanto, ambas tecnologías se desarrollarán indudablemente de manera simultánea, y cada una de ellas podrá tener ventajas específicas en cada situación dada (Van Velzen, 1991).

2.1.3 Cambio de tecnología en el proceso de combustión

Existen tecnologías de combustión donde el control de emisiones es parte integral del diseño del proceso. Tal es el caso de los *lechos fluidificados de combustión de coque (LFC o FBC, Fluidised bed combustion)* y la *inyección de agentes adsorbentes*. En ambos casos, el SO₂ formado en la reacción se deposita en un material sólido activo que usualmente es calcio u óxido de magnesio.

El desarrollo de *lechos fluidificados de combustión* para la producción de energía se inició a principios de los años sesenta. En este proceso, el combustible se quema en una caldera que contiene un lecho de partículas finas de alto punto de fusión. El aire para la combustión pasa en forma ascendente a través del lecho causando la fluidificación de las partículas adsorbentes. La masa total dentro del quemador se comporta como un fluido en ebullición. Típicamente este tipo de lechos opera a temperaturas alrededor de los 850°C lo cual es una temperatura mucho menor que la combustión convencional. Con la combustión de baja temperatura, la formación de óxidos de nitrógeno también se reduce. El bióxido de azufre formado se deposita en el material sólido formando sulfatos o sulfitos, que se extraen del proceso junto con los sólidos agotados, las cenizas de coque y el agente adsorbente no convertido. Al principio, muchas de estas unidades LFC presentaban problemas mecánicos y materiales, incluyendo erosión en los tubos de los cambiadores de calor y obstrucción de coque en los conductos de alimentación. Actualmente muchos de estos problemas han sido resueltos y las unidades han podido ser puestas en operación en Europa y Norte América, con más de 200 unidades a escala industrial.

La desventaja del proceso es su alto costo, además de que el proceso es aplicable a quemadores nuevos de tamaño relativamente pequeño y presentan un alto consumo de material adsorbente para lograr un alto grado de desulfuración.

Inyección de agentes adsorbentes en el quemador. Para este propósito se utilizan sólidos secos que comúnmente son sales de calcio o sodio. En el proceso se produce sulfito/sulfato de sodio o calcio mezclado con cenizas. El proceso requiere bajos costos de inversión y es fácil de instalar, por ello en muchos países se considera una buena alternativa. Sin embargo, el grado de desulfuración que se alcanza es muy bajo, típicamente menor al 50%. En general, se puede decir que este proceso no logra disminuir los niveles de azufre en gas a los límites impuestos por las normas actuales además de que genera residuos sólidos que deben disponerse adecuadamente (**Van Velzen, 1991**).

2.2 DESULFURACIÓN DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN

El progreso en el desarrollo de procesos de desulfuración satisfactorios para gases de la combustión ha sido extremadamente lento debido a la complejidad y magnitud del problema. Existen diversos tamaños de plantas de energía eléctrica que usan combustibles con azufre y la posibilidad técnica y económica de la mayoría de los procesos de desulfuración están estrechamente relacionados con el tamaño y ubicación de esas plantas. Parece ser muy improbable que se pueda desarrollar un solo método de desulfuración que sea capaz de controlar los efluentes que provienen de todo tipo de fuentes. Las técnicas de control que deben emplearse dependen de factores tales como el tamaño de la caldera, la configuración, el patrón de carga, la ubicación geográfica, etc. En secciones posteriores de este trabajo se evaluarán cada uno de los métodos más prometedores para la remoción de los SO_x de gases de combustión. A partir de la sección 2.3 se da un panorama general de las tendencias de tratamiento (Figura 2.1).

Se conoce a los procesos como desechables a aquellos en los cuales se forma un producto sólido residual que deberá ser desechado; por tanto, será necesario añadir continuamente productos químicos así como disponer adecuadamente de los reactivos gastados (**Henry y Heinke, 1996**).

En el Capítulo 3 del presente trabajo serán estudiadas las tecnologías de tratamiento que por su principio de adsorción y generación de material residual podrán ser caracterizados como proceso de tipo desechable.

Estos procesos consisten básicamente en poner en contacto al gas de combustión con una corriente que contiene un reactivo para el SO_2 en reactores diseñados especialmente para este fin y, en su mayoría, operan en forma de procesos húmedos que se basan en una reacción gas/líquido donde el líquido absorbente se inyecta en la corriente de gas combustible, usualmente en torres abiertas.

Dentro de estas tecnologías de tratamiento se encontrarán aquellos procesos de tratamiento con carbón activado, que se basan en la producción de H_2SO_4 para la eliminación del SO_2 presente en el gas a tratar. Comúnmente se utiliza carbón activado de grado comercial; sin embargo, actualmente existen un gran número de investigaciones para evaluar la posibilidad de utilizar carbones activados provenientes de material de desecho.

Por otro lado, se tiene al procesos que utilizan sales de calcio para eliminar el SO_2 presente en el gas mediante la producción de sulfitos y sulfatos. Se dispersa en el reactor calcio, cal o piedra caliza en un proceso de adsorción en húmedo, incorporando además un paso de oxidación para asegurar la producción de sulfato de calcio (Gypsum, en inglés o yeso en español).

Los procesos secos de dispersión de cal/piedra caliza han sido desarrollados como alternativa para plantas pequeñas que manejan concentraciones bajas de SO_2 . En estos casos el agente adsorbente se dispersa dentro del gas combustible seguido de un proceso de secado utilizando el calor sensible del gas combustible. Los productos generalmente son mezclas de sólidos finos de sulfito/sulfato.

Existe un gran número de plantas en operación que producen grandes cantidades de sulfato de calcio, lo cual puede crear problemas en cuanto a la disposición de desechos. Esta es una razón importante por la cual se estimula el desarrollo de procesos donde se pueda reutilizar el adsorbente después de un paso de regeneración. En otros casos el producto es una corriente concentrada de SO_2 el cual por medio de otro tratamiento puede ser convertido a ácido sulfúrico o bien a azufre elemental.

Finalmente, los estudios para el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento de gases de combustión ha llevado a la evaluación de otro tipo de materiales adsorbentes. Tal es el caso de las zeolitas, donde el SO_2 presente en el gas es capturado sobre el material adsorbente generando una corriente de gas tratado libre de compuestos de azufre y desechos sólidos que contienen al SO_2 removido.

Los procesos de desulfuración de los gases de combustión son actualmente las tecnologías más empleadas en el control de las emisiones de óxidos de azufre. Estas tecnologías ofrecen en muchos casos eficiencias de remoción de óxidos de azufre superiores al 90%.

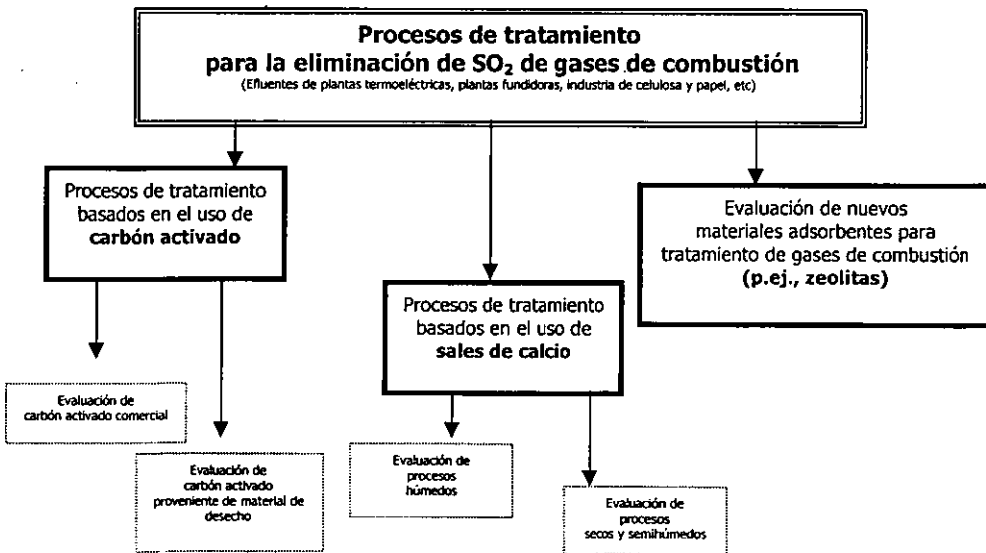


Figura 2.1 Diagrama general de los procesos de eliminación de óxidos de azufre en los procesos de combustión

2.3 EMISIÓN POR PROCESOS PETROQUÍMICOS E INDUSTRIALES

El azufre en fase gaseosa está presente en los compuestos del petróleo principalmente como H_2S . Varios procesos de la industria petroquímica tienen como objetivo eliminar este compuesto mediante el endulzamiento de los gases de combustión disminuyendo las emisiones de SO_x a la atmósfera. El Proceso Claus es sin duda alguna el más utilizado en el endulzamiento del gas "amargo" en la industria petroquímica y otras unidades recuperadoras de azufre existentes en gran medida están basadas en el principio de reacción Claus.

2.3.1 Unidades recuperadoras de azufre, URA (SRU, por sus siglas en inglés)

Las unidades recuperadoras de azufre, URA, producen azufre líquido a partir de ácido sulfhídrico contenido en efluentes gaseosos provenientes de unidades endulzadoras y desulfuradoras. El proceso que se observa en la Figura 2.2 pertenece a JCG Corp. Las reacciones principales son las Claus expuestas en el punto 2.3.2. Dependiendo de los requerimientos ambientales, las URA, unidades recuperadoras de azufre, pueden tener hasta 3 reactores Claus trabajando. Este proceso presenta la ventaja de que si el gas tratado es acompañado de amoníaco, las características de los equipos previenen la formación de compuestos NH_3/SO_3 así como en los subsecuentes quemadores la ausencia de SO_3 alarga la vida del catalizador del reactor de 2 hasta 10 años de vida útil. Dependiendo del tipo de catalizador, las emisiones de las URA pueden ser de hasta 10 ppm de SO_x (Sulfur Recovery Unit, 1996).

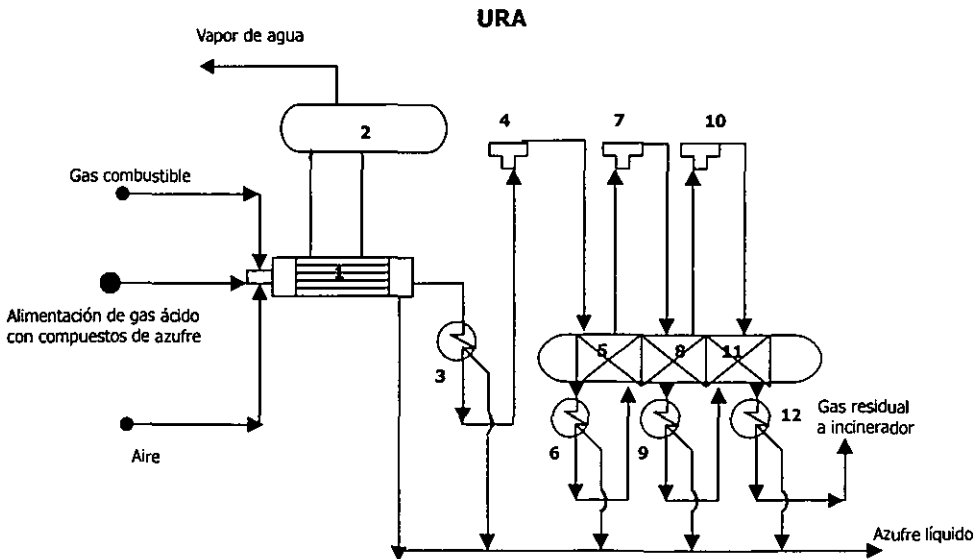


Figura 2.2 Unidad recuperadora de azufre (Sulfur Recovery Unit, 1996)

Simbología de la Figura 2.2

- | | |
|--------|--|
| 1 | Horno para conversión de H_2S y otros compuestos de azufre a SO_2 |
| 2 | Tanque de expansión para la liberación de vapor de agua en gases de alimentación |
| 3 | Primera etapa de condensación de azufre elemental líquido |
| 4,7,10 | Calentadores previos a cada etapa de reacción |
| 5,8,11 | Reactor catalítico multietapas (Reacción Claus) |
| 6,9,12 | Etapas adicionales de condensación de azufre elemental líquido |

El gas ácido, que es rico en H_2S , entra a un quemador **(1)** como lo indica la Figura 2.2. Es en este quemador donde se lleva la conversión del H_2S y otros compuestos de azufre a SO_2 como se describirá en el siguiente inciso. Del quemador sale un corriente a un tanque de destilación instantánea ("flash", en inglés) **(2)** para retirar vapor de agua de la mezcla. Siguiendo el proceso, los intercambiadores de calor **(3,6,9,12)** se encargan de condensar azufre elemental generado en cada una de las partes del proceso. El reactor multietapas compuesto por **5,8 y 11** contiene un catalizador donde se lleva a cabo la etapa final de la reacción Claus, conversión de H_2S y SO_2 a azufre elemental. Su funcionamiento y diversas características serán descritas en el capítulo 4. En los equipos **4,7 y 10** se lleva a cabo el precalentamiento de la mezcla gaseosa para que esta ingresa a cada etapa de reacción. El gas que sale de la última etapa se somete a incinearación para eliminar compuestos no tratados por la URA.

2.3.2 Proceso Claus para la eliminación de H_2S de corrientes gaseosas

El proceso Claus utiliza la oxidación de ácido sulfhídrico en aire para eliminarlo de gases de combustión generando como resultado del proceso azufre elemental. El proceso de manera general consiste de un horno de alta temperatura FC, de dos reactores C1 y C2 y una torre de lavado C3 (Figura 2.3). En forma resumida, la producción de azufre elemental se describe como sigue (Ec. 2.1):



A partir de una oxidación del H_2S se produce azufre elemental, evitando así la emisión de ácido sulfhídrico a la atmósfera, que como ya se ha visto es un importante contaminante (Stocchi, 1990).

La reacción descrita por la Ec. 2.1 ocurre en dos etapas, en la primera, utilizando catalizadores en el horno (FC), se oxida parte del H_2S en el gas a tratar para la formación de bióxido de azufre según lo describe la reacción de la Ec. 2.2:



Posteriormente, en el primer reactor (C1), conteniendo un catalizador de alúmina activada, una mezcla de óxidos de cobalto y molibdeno u otros catalizadores, se eleva la temperatura de los reactivos de 320 a 390°C y se da la primera reacción de producción de azufre elemental, misma que ocurre gracias a la presencia de SO_2 y H_2S en el sistema:



Dado que la reacción descrita por la Ec. 2.3 es altamente exotérmica, es necesario implementar sistemas de enfriamiento de los gases y para la condensación de la primera porción de S elemental formado (Stocchi, 1990).

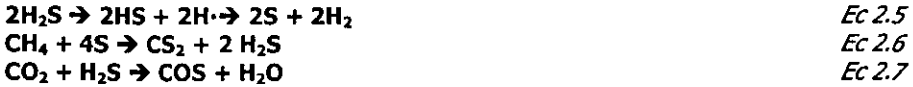
En el reactor C2, el H_2S restante es oxidado en presencia de dióxido de azufre a una temperatura de 250-270°C usualmente con un catalizador de Fe_2O_3 según la siguiente reacción:



La torre de lavado C3 trabaja a 120°C usando reflujo de azufre proveniente de un tanque en el extremo inferior de la misma, que sirve para lavar el azufre elemental formado. Los residuos que abandonan en estado gaseoso esta columna son N_2 , H_2O , CO_2 y residuos sin reaccionar de H_2S y SO_2 (Stocchi, 1990).

Es inevitable la formación de otros compuestos de azufre, que también son considerados como contaminantes, debido a la presencia de otros hidrocarburos en la alimentación del proceso. Principalmente los productos alternos que se forman son CS_2 y COS (Ec 2.5 – Ec. 2.11).

En el horno FC se llevan a cabo las siguientes reacciones:



En los reactores C1 y C2 ocurren las siguientes reacciones:



A partir de lo dicho, se puede resumir que una corriente de salida de un proceso Claus definitivamente no va libre de H_2S , esto debido a las limitadas condiciones de equilibrio para las reacciones que ocurren en el horno y en los dos reactores principales y, además, la inevitable presencia de SO_2 también en los gases de salida pues tampoco su conversión es absoluta y, finalmente, de acuerdo con las reacciones alternas vistas, siempre habrá COS y CS_2 (Viltrad, 1999).

Se hace necesario entonces, la aplicación de proceso para tratamiento de gases de las unidades Claus, para eliminar los compuestos que ya han sido mencionados. Dichos procesos se describen a detalle en el Capítulo 4 de este trabajo. Esquemáticamente pueden observarse las tendencias de tratamiento en la Figura 2.4.

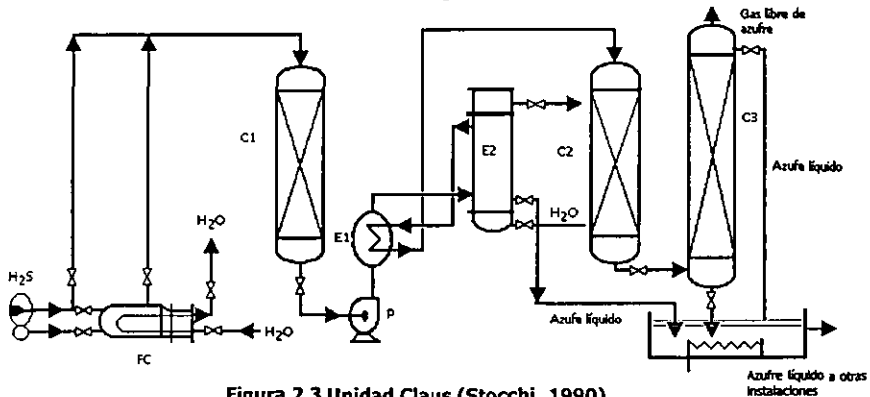


Figura 2.3 Unidad Claus (Stocchi, 1990)

Simbología de la Figura 2.3

- | | |
|----|----------------------------------|
| FC | Horno |
| C1 | Primer reactor Claus |
| C2 | Segundo reactor Claus |
| C3 | Columna de lavado de azufre |
| E1 | Sistema de recuperación de calor |
| E2 | Condensador |
| P | Compresor |

La Figura 2.3 muestra una unidad Claus con los procesos explicados. Se añaden los equipos de servicio (compresor P, condensadores E1 y E2,). Se indica una torre de lavado C3 donde el azufre líquido es utilizado para lavar la corriente gaseosa y liberar nitrógeno, vapor de agua, compuestos de carbón y diversos compuestos de azufre que el proceso no pudo retener en función de su propia eficiencia.

De modo general, la clasificación de los procesos que son considerados complemento de las Unidades Claus convencionales está dada como sigue (Heisel et al, 1997):

- Procesos PAPP (proceso abajo del punto de rocío o por sus siglas en inglés, SDP, Subdewpoint Process) que producen también azufre elemental a partir de la misma reacción Claus llevada a temperaturas por debajo del punto de fusión del azufre.
- Procesos de regeneración, donde la corriente de salida del proceso Claus se enriquece en el reactivo principal, H_2S o bien en SO_2 para que una vez concentrada en alguno de estos compuestos regrese a la Unidad Claus para continuar con la eliminación de azufre en su forma elemental.
- Procesos de oxidación directa, aquellos en los que también se produce azufre elemental pero mediante una oxidación directa del H_2S , es decir, sin el paso intermedio de oxidación para la formación de SO_2 .

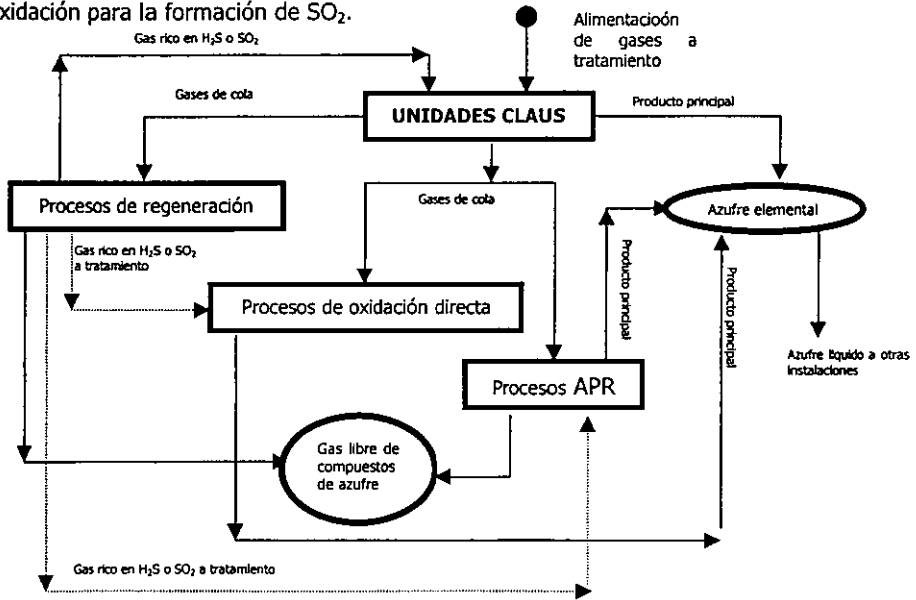


Figura 2.4 Diagrama de los procesos de eliminación de óxidos de azufre de efluentes de unidades Claus (Productos finales \circ)

2.3.3 Proceso Superclaus para la eliminación de H_2S de corrientes gaseosas

A pesar de que los procesos Claus son muy eficientes en la conversión de compuestos de azufre a azufre elemental (95–98% de conversión), las emisiones a la atmósfera por el 2 a 5% restante de SO_x son importantes debido a los grandes volúmenes de gas generados diariamente por grandes instalaciones petroquímicas. Para resolver este problema se han propuesto modificaciones al proceso Claus tendientes a aumentar aún más la eficiencia de conversión de azufre. Una tecnología que presenta una alta eficiencia de conversión de H_2S a azufre elemental es el Proceso Superclaus, patentado por Stork Engineers y Contractors, del cual ya se encuentran 70 unidades operando (Lagas et al, 1989).

En la Figura 2.5 se presenta un diagrama general de un proceso Superclaus. Este proceso consiste de una etapa térmica (1), seguida de tres unidades de reacción catalítica. Entre cada uno de los reactores existen condensadores (2, 4, 6, 8) donde se remueve el azufre elemental. Dos de los reactores (3 y 5) están empacados con un catalizador Claus estándar mientras que el tercer reactor está empacado con el nuevo catalizador selectivo Superclaus. En la etapa térmica, el gas ácido es quemado subestequiométricamente con una cantidad controlada de aire de combustión de tal modo que el gas emitido del segundo reactor contiene de 0.8 a 1.5 % vol. de H₂S. El gas de cola remanente es completamente oxidado en un incinerador (9) antes de ser descargado por una chimenea.

Las características principales del proceso Superclaus son las siguientes: Puede aplicarse en plantas nuevas o en las ya existentes, el catalizador del Superclaus oxida completamente el H₂S a azufre elemental; además, no es sensible a la presencia de vapor de agua. Por otro lado, no se presenta una oxidación posterior del SO₂, aún en presencia de un exceso de oxígeno. En la Tabla 2.1 se presentan las principales condiciones y requerimientos de operación de una unidad Superclaus (Lagas et al, 1989).

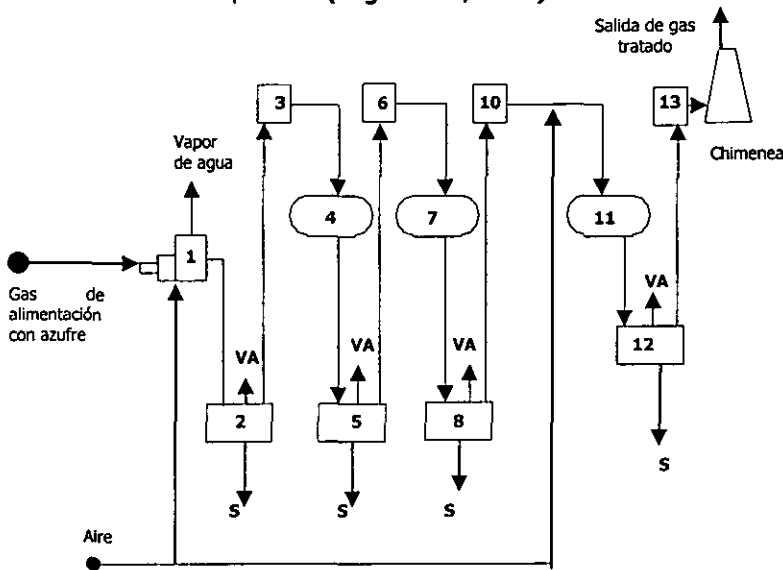


Figura 2.5 Proceso Super Claus (Super Claus, 1998)

Simbología de la Figura 2.5

- 1 Horno, conversión de H₂S y otros compuestos de azufre a SO₂
- 2,5,8,12 Condensadores interetapas de azufre elemental
- 4,7,11 Reactores de lecho catalítico en serie
- 3,6,10 Calentadores previos a reactores en serie
- 13 Filtro para eliminación de partículas sólidas
- VA Vapor de agua
- S Azufre elemental condensado

Tabla 2.1 Condiciones de operación de una Unidad SuperClaus para una alimentación al proceso de 93% H₂S y un flujo de 100 T/d (SuperClaus, 1998)

Concepto	Valor
Electricidad (kWh)	220
Gas de combustión (T/d)	0.12
Agua de alimentación al quemador (T/d)	13.5
Vapor (de planta) (T/d)	0.4
Vapor (producción) (T/d)	13.5

2.4 TENDENCIAS TECNOLÓGICAS EN LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE

Las tendencias tecnológicas para la eliminación de SO_x en corrientes gaseosas han variado en los últimos años. La Tabla 2.2 resume un análisis de 504 patentes, cuya lista completa se encuentra en el Anexo 2, para eliminar este problema (IBM, 1999).

El uso del calcio como lo indica la tabla, es el más común y más estudiado, seguido por el de carbón y el de metales pesados (catalizadores). El uso de sales de magnesio no ha sido muy popular y la investigación en el uso de zeolitas y de alúmina es aún incipiente.

A continuación se da una descripción muy somera de cada desarrollo tecnológico señalando sus ventajas y las posibilidades futuras que presenta. Las desventajas en todas ellas es la generación de residuos sólidos que deben disponerse una vez estabilizados.

Tabla 2.2 Patentes registradas desde 1976 a 1999 (IBM, 1999)

Años	Carbón	Calcio	Zeolitas	Metales	Alúmina	Disolventes	Magnesio	Total
76-77	7	8	0	13	0	3	1	29
78-79	12	41	1	8	0	9	0	62
80-81	23	23	0	5	0	2	1	52
82-83	19	14	0	3	1	1	1	38
84-85	6	15	1	2	1	6	0	25
86-87	7	14	2	2	4	4	1	30
88-89	3	16	2	1	1	5	0	23
90-91	5	13	0	5	1	2	0	24
92-93	8	14	2	10	2	5	0	36
94-95	9	17	6	17	2	2	5	56
96-97	21	17	3	19	5	1	5	70
98-99	14	9	2	23	3	2	8	59
Total	134	201	19	108	20	42	22	504

- **Magnesio:** Poco se ha estudiado acerca de la eliminación de SO_x con este catión. Sin embargo, a partir de 1999 se han incrementado los estudios de los procesos que emplean sales de magnesio. De hecho, la UNAM ha iniciado un estudio sobre el uso de óxido e hidróxido de magnesio para eliminar compuestos azufrados (Durán-Moreno et al, 2001).
- **Zeolitas:** Su uso es reciente y se ha realizado poca investigación. En el presente trabajo no se encontrará ningún sistema comercial trabajando con zeolitas; sin embargo, representan un material con potencial para la eliminación de SO_x .
- **Alúmina:** Aunque su estudio es relativamente nuevo, ya se tienen torres con alúmina trabajando en lavado de gases. Su investigación más a fondo puede proveer de mejores técnicas de lavado de gases.
- **Carbón activado:** Es una técnica muy estudiada y muy conocida. Tuvo un gran auge de 1975-1980 y lo ha vuelto a retomar en los últimos años. Las tendencias de las últimas tecnologías para el carbón activado son usar los mismos desechos de las plantas (termoeléctricas o petroquímicas) para generar al adsorbente. La ventaja competitiva de estas tecnologías será generar el carbón activado a menor costo y con mejores propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

- **Calcio:** Es el material más empleado para el lavado de gases y del que más patentes se han registrado. Las sales de calcio son materiales muy baratos y con excelentes propiedades mecánicas. La tecnología que usa las sales de calcio se desarrolló a finales de los setenta y no ha habido nuevas recomendaciones. Es el material de mayor confianza para lavar gases. Sus residuos generan relativamente menos problemas que otros materiales al ser depositados sobre suelos sin mayor estabilización
- **Metales pesados:** Es la tecnología que más se ha incrementado en los últimos años para depurar gases. El uso de catalizadores para el tratamiento de gases ha permitido obtener productos útiles cuando todos los demás sólo producen otros desechos y lodos cuya estabilización es complicada y suele obligar a detener los equipos. Los catalizadores se regeneran de manera continua y sus procesos generan sustancias útiles como azufre elemental o ácido sulfúrico grado comercial. Es la tecnología más indicada a estudiar en cuanto a la generación de nuevos catalizadores y el diseño de equipos que aprovechen las características térmicas

La Figura 2.6 muestra la evolución del número de patentes con respecto al tiempo.

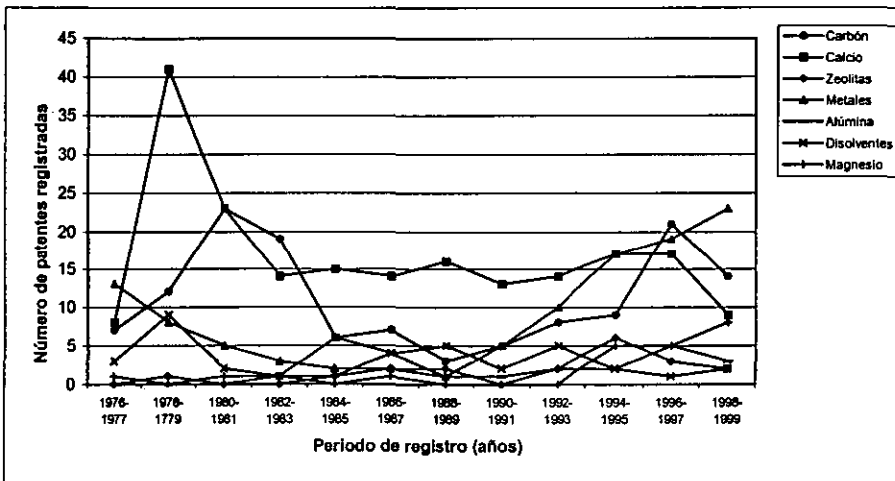


Figura 2.6 Tendencia tecnológica de los procesos de eliminación de óxidos de azufre en corrientes gaseosas (IBM, 1999)

En la Figura 2.7 se han representado los porcentajes relativos del número de patentes que se han registrado para la eliminación de SO_x desde 1976 hasta 1999. En la Figura 2.7 se puede observar que las tecnologías basadas en calcio y en carbón han sido las más socorridas mientras que las tecnologías basadas en catalizadores metálicos se encuentran apenas en crecimiento y deberían ser consideradas como área potencial de investigación teórica/experimental

Con la Figura 2.7 concluye este análisis de tecnologías par la eliminación de óxidos de azufre. Ahora se analizan los principales equipos empleados en los procesos que se estudiarán en los capítulos 3 y 4.

En los siguientes incisos se discutirán algunos de los principales equipos de separación de partículas sólidas presentes en efluentes gaseosos.

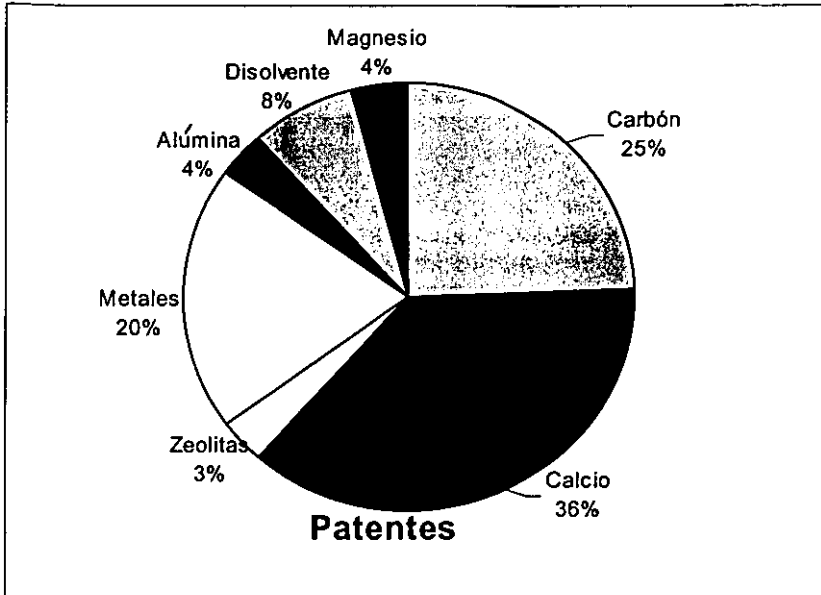


Figura 2.7 Porcentaje de patentes existentes para eliminación de azufre en corrientes gaseosas (IBM, 1999)

2.5 PRINCIPALES EQUIPOS EN LOS PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE

Cada proceso tiene su ventaja o desventaja en la eliminación de óxidos de azufre en el principio químico (el cual fue estudiado en el anterior inciso), que se fundamenta en la separación física. A continuación se presentarán los principales equipos que emplean los procesos y que se analizarán en los capítulos 3 y 4. Se mencionarán los específicos para separación de gases y no se hablará de equipos elementales de todo proceso como compresores, bombas, reactores, entre otros, por no ser parte del objetivo de este trabajo monográfico.

2.5.1 Equipos de lavado húmedo

Los equipos de lavado húmedo operan bajo el principio de absorción. Estos equipos ponen en contacto una fase gaseosa con una fase líquida provocando el intercambio de algún componente específico de alguna fase a otra. Es decir, estos equipos pueden, tanto eliminar al óxido de azufre de una corriente gaseosa o pueden estar regenerando a algún solvente después de haber realizado su trabajo (Treybal, 1995).

2.5.1.1 Columnas empacadas para lavado húmedo de gases (EPA-CICA1, 2000)

Son el equipo de lavado más utilizado y conocido. Sus eficiencias de remoción oscilan en un intervalo de 50 a 95%. Aunque son muy utilizados en los procesos Claus (que se explicarán posteriormente), es la misma EPA quien no recomienda mucho su uso. Son más efectivos para la eliminación de COV.

Características del gas a tratar.

- ◆ Flujo de entrada: 0.25 a 35 m³/s (CNPT: Condiciones normales de presión y temperatura)
- ◆ Temperatura: 4 a 370°C
- ◆ Concentración del contaminante: 250 a 10,000 ppmv (CNPT)

Costos

- ◆ Capital inicial: 22,500 a 120,000 USD/m³s
- ◆ Costo operativo anualizado: 0.24 a 1.09 USD / T (Tonelada de contaminante removido)

Ventajas

- ◆ La caída de presión en el equipo es mínima o hasta despreciable
- ◆ Una columna reforzada interiormente por fibra de vidrio puede trabajar con sustancias muy corrosivos
- ◆ Alcanza altas eficiencias en transferencia de masa
- ◆ Bajo costo de inversión inicial
- ◆ Se requiere poco espacio

Desventajas

- ◆ Se debe tratar el disolvente que emplean (hay, incluso, problemas de disposición)
- ◆ Costos de mantenimiento muy altos

2.5.1.2 Lavado / condensado (EPA-CICA2, 2000)

Es una de las tecnologías de lavados húmedos más novedosas. A diferencia de los lavados húmedos que confían en los fenómenos de difusión en el interior del equipo, estos emplean a las partículas contaminantes como núcleos de condensación para formar gotas. Este fenómeno de condensación usando al contaminante incrementa fuertemente las eficiencias de remoción. Para lograr lo anterior, el gas debe ser llevado a condiciones de saturación antes de ingresar al equipo para que, dentro del mismo, se creen condiciones de supersaturación y se dé la condensación.

Características del efluente que las columnas pueden tratar

- ◆ Flujo de entrada : 10 m³/s (CNPT : Condiciones normales de presión y temperatura)
- ◆ Temperatura: 20 a 26°C (Normalmente, varían según las condiciones de saturación propias del gas tratado).

Costos

- ◆ Capital inicial: 13,000 \$USD/m³s
- ◆ Costo operativo anualizado: 65 \$USD / T (Tonelada de contaminante removido)

Ventajas

- ◆ Puede manejar sustancias inflamables y/o corrosivas
- ◆ Puede remover partículas muy finas
- ◆ Eficiencias de remoción muy altas
- ◆ Neutraliza gases corrosivos

Desventajas

- ◆ Se debe tratar al solvente que emplean (o incluso problemas de disposición).
- ◆ Costos de mantenimiento muy altos.

2.5.1.3 Lavado Venturi (EPA-CICA4, 2000)

Este equipo utiliza, como lo indica su nombre, un tubo Venturi o una sección con "cuello de botella", la cual acelera la mezcla gas-solvente atomizando al disolvente y creando gran turbulencia. La atomización del disolvente y la turbulencia incrementan la transferencia de masa entre ambas fases. Debido a esta sección Venturi, estos equipos fácilmente se tapan por partículas de gran tamaño que pudieran haberse metido. Los nuevos modelos de estos equipos incluyen una sección de Venturi "movible" para controlar este problema así como el grado de turbulencia dentro del equipo. Además, ayuda a eliminar la materia que se acumula dentro del mismo. Este equipo trabaja con eficiencias de remoción en un intervalo de 70 a 99%. La eficiencia está en función directa de la apertura de la sección de Venturi. A menor apertura, mayor turbulencia y eficiencia; pero también mayores caídas de presión y, por lo tanto, mayores costos de operación.

Características del gas a tratar

- ◆ Flujo de entrada: 0.2 a 28m³/s (CNPT : Condiciones normales de presión y temperatura)
- ◆ Temperatura: 4 a 370°C
- ◆ Concentración del contaminante: 1 a 115g/m³ (CNPT)

Costos

- ◆ Capital inicial: 6,700 a 59,000 \$USD/m³s
- ◆ Costo operativo anualizado: 84 a 2,300 \$USD / T (Tonelada de contaminante removido)

Ventajas

- ◆ Pueden manejar sustancias explosivas y/o corrosivas
- ◆ Bajos costos de mantenimiento
- ◆ Diseño sencillo y fácil de instalar
- ◆ Provee de enfriamiento de gases de alta temperatura

Desventajas

- ◆ Se debe tratar al disolvente que emplean (ya que existen problemas de disposición).
- ◆ Costos de mantenimiento muy altos

2.5.2 Lavado en seco

Los equipos de lavado en seco son también conocidos como "prelavadores" ya que son utilizados generalmente antes de los procesos de eliminación de contaminantes para disminuir la carga de alimentación. Es por esta causa que no son equipos que por sí solos cumplan con normas ambientales. Deben ser utilizados en combinación con otros equipos o dentro de un proceso (EPA-CICA3, 2000).

2.5.2.1 Ciclones (EPA-CICA3, 2000)

Estos equipos aplican fuerza centrífuga en el gas alimentado usando usualmente un cuarto de forma cónica. Crean un vórtice doble dentro del cuerpo del ciclón. Cuando el gas entra dentro de este campo de fuerza centrífuga, las partículas de gran tamaño (> 10µm) son forzadas a dirigirse a las paredes del equipo, donde caen por gravedad a un recolector ubicado en la parte inferior del equipo. Son estas mismas fuerzas las que impiden que partículas menores sean atrapadas por la gravedad y salen del equipo. Es por esta causa que estos equipos deben usarse como "prelavadores" exclusivamente.

Los ciclones se clasifican según la forma en que se alimenta al equipo y como se recolectan las partículas:

- Entrada tangencial, descarga axial
 - Entrada axial, descarga axial
 - Entrada tangencial, descarga periférica
 - Entrada axial, descarga periférica
- Las dos primeras son las más utilizadas

Un parámetro crítico en la operación de los ciclones es la caída de presión. La eficiencia del ciclón se incrementan con la velocidad dentro del equipo lo cual trae como consecuencia una caída de presión mayor. Por lo general, estos equipos operan a 18.3m/s con caídas de presión de 0.5 a 1kPa para bajas eficiencias y de 1 a 1.5kPa para altas eficiencias.

Para incrementar la eficiencia de los ciclones se tiene el ciclón de tubos múltiples que, en su interior, posee una gran cantidad de tubos donde el gas entra de manera axial. Otro ciclón de alta eficiencia es el ciclón húmedo, donde se combinan fuerzas centrífugas con rocío de agua o algún disolvente para incrementar la eficiencia.

Características del efluente que las columnas pueden tratar

- ♦ Flujo de entrada: 0.5 a 12m³/s (CNPT: Condiciones normales de presión y temperatura) para flujos >12m³/s se deben usar ciclones de tubo múltiple.
- ♦ Temperatura: Hasta 540°C
- ♦ Concentración del contaminante: 2.3 a 230g/m³ (CNPT)

Costos

- ♦ Capital inicial: 4,200 a 5,100\$USD/m³ s
- ♦ Costo operativo anualizado: 0.45 a 460\$USD / T (Tonelada de contaminante removido)

Ventajas

- ♦ No tienen partes móviles, por lo que los costos de mantenimiento son mínimos
- ♦ Caídas de presión muy bajas
- ♦ La temperatura y la presión de operación sólo dependen del material con el que están hechos
- ♦ Cuentan con sistema de recolección
- ♦ Requieren poco espacio.

Desventajas

- ♦ Bajas eficiencias (Prácticamente nulas con partículas suspendidas menores a 10µm)
- ♦ No pueden manejar sustancias viscosas o pegajosas
- ♦ Un incremento en la eficiencia trae un gran incremento en la caída de presión

2.5.3 Incineradores (EPA-CICA5, 2000)

Estos equipos suelen ser la parte final de muchos proceso de eliminación de óxidos de azufre. Se encargan de eliminar partículas suspendidas y sobre todo COV que el proceso no pudo eliminar. Este equipo opera elevando la temperatura de los materiales tratados por arriba de su punto de autoignición en presencia de oxígeno y la mantiene así el tiempo suficiente para lograr la combustión a dióxido de carbón, agua y/o reducción a su forma elemental de todos los compuestos que escaparon a los procesos de eliminación de óxidos de azufre. Se componen de un cuarto de combustión y no incluyen un sistema de recuperación de calor del gas saliente del equipo.

Las condiciones de operación de estos equipos dependen totalmente del gas tratado, pero usualmente con un tiempo de residencia de un segundo y temperatura de 650°C se logra la combustión de los contaminantes más comunes. Cuando son utilizados en la industria petroquímica pueden trabajar a eficiencias de 25 a 99.9%.

Características del gas a tratar

- ◆ Flujo de entrada: 0.24 a 24m³/s (CNPT: Condiciones normales de presión y temperatura)
- ◆ Temperatura: De 590 a 1200°C (varía según las características del gas a tratar)
- ◆ Concentración del contaminante: Varía según contaminante.
- ◆

Costos

- ◆ Capital inicial: 10,000 a 210,000\$USD/m³s
- ◆ Costo operativo anualizado: 440 a 210,000\$USD/T (Tonelada de contaminante removido)

Ventajas

- ◆ Cuando trabajan solamente con COV alcanzan rendimientos de hasta 99.9999%

Desventajas

- ◆ Costos de operación muy elevados en función del combustible que se emplee
- ◆ No toleran cambios de flujo
- ◆ El gas tratado debe tener un contenido mínimo de azufre y compuestos halogenados ya que se formarían gases corrosivos

Se expusieron los equipos más utilizados en el lavado de gases. Es importante mencionar que a pesar de que cada uno trae implícitas sus ventajas y desventajas, no se les puede recomendar o rechazar de manera general para un proceso de eliminación de óxidos de azufre. Cada uno con base a sus características definirá el mejor a ser empleado.

En el siguiente capítulo se exponen las tecnologías más utilizadas con compuestos de calcio, carbón activado y zeolitas para eliminar óxidos de azufre en efluentes gaseosos principalmente de los procesos de combustión. Se analizarán ventajas y desventajas de cada uno de ellos para poder establecer criterios de elección de tecnologías ante un problema dado.

CAPÍTULO 3 PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN

3.1 PROCESOS BASADOS EN EL USO DE SALES DE CALCIO

Los procesos con sales de calcio tienen la gran ventaja de poder trabajar a altas temperaturas, lo cual facilita el diseño al no tener que elaborar los sistemas de recuperación de calor de las corrientes ricas en óxidos de azufre que serán tratadas (Fig 3.1). Su menor costo y mayor resistencia, tanto química como mecánica, hace que las sales de calcio sean la mejor opción para emisiones contaminantes de óxidos de azufre de quemadores industriales y, sobre todo, de plantas generadoras de energía eléctrica (Wuyin e Ingemar, 1998; Krammer et al, 1997).

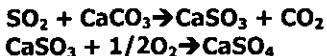
El uso de sales de calcio se remonta a principios de 1970 y ha sido un proceso ampliamente utilizado para tratar efluentes contaminados con SO₂ pero, a pesar de esto, aún se tienen muchos problemas para poderlo modelar. Las sales de calcio tienen una capacidad de eliminar de 90 a 95% del total de azufre en el sistema (Harriott et al, 1991; EPA, 1995).

Los procesos que usan sales de calcio se clasifican en procesos húmedos y semihúmedos o secos (Tsuchiai et al, 1995).

3.1.1 Procesos húmedos de desulfuración de gases de combustión con cal/piedra caliza

Los procesos FDG (por sus siglas en inglés, Flue Desulfuration Gas) fueron implementados desde los años 1970 y han representado una forma de eliminación de óxidos de azufre eficiente y económica. A pesar de ser uno de los procesos de eliminación de óxidos de azufre más utilizados y conocidos desde principios de 1970, poco se sabe de la química del proceso y su diseño ha estado regulado por el empirismo.

La eliminación de SO₂ en los procesos húmedos de calcio obedece las siguientes reacciones (Brogren y Karlsson, 1997):



Ec 3.1

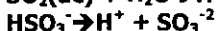
Ec 3.2

La siguiente serie de reacciones describe el proceso de eliminación apoyado en balances y coeficientes de transferencia de masa (Lancia et al, 1997):



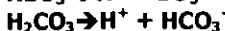
$$K = 13.9 \text{ mol/m}^3$$

Ec 3.3



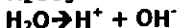
$$K = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol / m}^3$$

Ec 3.4



$$K = 4.57 \cdot 10^{-8} \text{ mol / m}^3$$

Ec 3.5



$$K = 1.00 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 / \text{m}^6$$

Ec 3.6

Todos los valores de K son calculados a 25°C

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN

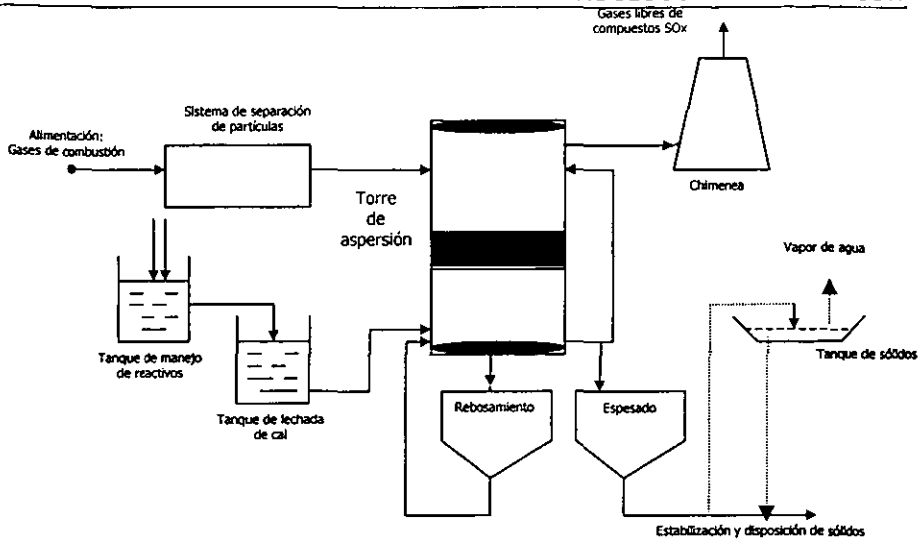


Figura 3.1 Esquema general de un lavador de lechada de cal/piedra caliza para extraer bióxido de azufre de manera selectiva de los gases de combustión de combustibles fósiles (EPA, 1995)

Los procesos FGD han sido aprobados por la EPA desde 1970 como un medio eficiente de control de emisiones de SO_x de fuentes de combustión. Sin embargo, mayores exigencias ambientales han motivado la búsqueda de nuevas tecnologías, tanto por parte de la EPA como de organismos independientes (EPA, 1995).

Las tecnologías estudiadas como alternativas a los procesos FGD son:

- ◆ Quemadores multietapas de inyección para cal/caliza QMIC/C (LIMB por sus siglas en inglés de limestone injection with multistage burners)
- ◆ Inyección de silicatos de calcio (ADVACATE)
- ◆ Combinación de aspersión en seco de sales de calcio y operación de un precipitador electrostático, Tecnología E- SO_x

Estas tecnologías son analizadas a continuación

3.1.2 Procesos secos QMIC/C (LIMB, por sus siglas en inglés)

La eliminación de óxidos de azufre con sales de calcio en procesos en base seca depende de las propiedades físicas de las sales de calcio empleadas, destacando el tamaño de partícula y el área superficial (Tsuchiai et al, 1995). Diversos centros de investigación invierten grandes esfuerzos en modificar las propiedades fisicoquímicas de las sales de calcio para incrementar su capacidad de retención del contaminante. Las dos líneas de investigación que se han seguido son las siguientes:

1. Estudiar las propiedades de activación de las sales para obtener partículas de gran porosidad y, por lo mismo, gran área superficial. Se ha encontrado que las condiciones de activación a las cuales se obtienen mejores resultados son a $900^{\circ}C$ en atmósfera inerte de nitrógeno. Un factor importante observado es que la humedad de la sal afecta de manera inversa a la porosidad que se logra después de la activación (Krammer et al, 1997).

2. Modificar la composición química de las sales de calcio adicionándoles otros compuestos como cenizas de carbón (**Tsuchiai et al, 1995**) y, más recientemente, con reacciones poliméricas de sales de silicio o reacciones puzolánicas, donde el calcio y la alúmina se conjuntan generando un compuesto capaz de eliminar de manera más eficaz el óxido de azufre (**Sanders et al, 1995**).

Comercialmente, los tipos de sales más utilizadas son el carbonato de calcio (CaCO_3) y el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) (**Krammer et al, 1997; Ghosh-Dastidar et al, 1996**). Al igual que para los procesos húmedos, la cinética del proceso de eliminación no es muy conocida. Para su mejor comprensión, ésta se estudia en dos secciones:

1. La activación de las sales de calcio por pirólisis que según su origen (hidróxido de calcio o carbonato de calcio) son las siguientes (**Ghosh-Dastidar et al, 1996**):



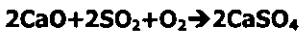
Ec 3.7



Ec 3.8

Para las sales de hidróxido de calcio, la activación se logra por lo general a 600 °C. Para las sales donde el principal compuesto es el carbonato de calcio se pueden requerir temperaturas hasta 1030°C.

2. La etapa de sulfonación en presencia del contaminante:

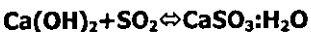


Ec 3.9

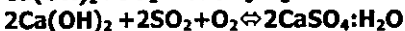
Las temperaturas de cada reacción dependen de las propiedades físicas de la sal empleada y se determinan de forma experimental. Se ha visto que para este tipo de procesos, las sales ricas en carbonato de calcio son más eficientes que las que contienen un gran porcentaje de hidróxido de calcio. Un ejemplo estudiado con buenos resultados es utilizando la sal de Forsby comercializada por una empresa sueca y que se compone principalmente de hidróxido de calcio (Tabla 3.1) (**Ghosh-Dastidar et al, 1996**).

Cuando la humedad en el ambiente es superior al 22.5% y menor al 75.5%, los procesos se consideran semihúmedos. Las reacciones que expresan la cinética para ambos tipos de sal son las siguientes (**Krammer et al, 1997**):

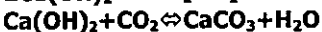
- Hidróxido de calcio:



Ec 3.10



Ec 3.11



Ec 3.12

- Carbonato de calcio:



Ec 3.13



Ec 3.14

Por otro lado, las etapas que describen a estos procesos de tratamiento son:

1. La quimosorción de SO_2 en sales de calcio se ve favorecida por la presencia de humedad (**Krammer et al, 1997**).
2. En conversiones mayores del 99%, la velocidad de reacción cae drásticamente posiblemente debido a la saturación de los poros (**Krammer et al, 1997**).
3. La presencia de NaOH en el material adsorbente incrementa hasta en un 90% la conversión de SO_2 (**Garea e Irabien, 1996**).

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Cuando los efluentes gaseosos están contaminados, además del óxido de azufre, por óxidos de nitrógeno, se ha observado lo siguiente (Shimizu et al, 1992).

1. Al eliminar SO_2 en carbonato de calcio, las emisiones de N_2O decrecen pero las de NO_x se incrementan
2. Las velocidades de reacción de la conversión de HCN a NH_3 son superiores a las de eliminación de SO_2
3. Esta misma reacción incrementa las concentraciones de NO_x
4. La eliminación de N_2O se debe a su descomposición en presencia de carbonato de calcio.

Se realizan diversos esfuerzos en instituciones de investigación para incrementar las propiedades de las sales de calcio para obtener una mejor conversión de SO_2 . Las sales de calcio son atacadas en suspensiones de hidróxido de calcio luego burbujeadas en solución de CO_2 . El resultado es CaCO_3 modificado con una mayor área superficial (Fan et al, 1999). Mientras la sal de Forsby apenas alcanza la eliminación de SO_2 en un 45%, las sales modificadas pueden alcanzar conversiones hasta de 95%.

La Figura 3.2 representa un esquema de un reactor para uso de sales de calcio. El gas contaminado es alimentado al reactor, el cual es calentado a un intervalo de 600-1030°C. En la zona de mezcla, reaccionan los óxidos de azufre y las sales de calcio, las cuales son recolectadas en la cascada de ciclones.

Los procesos de sales de calcio en seco son utilizados ampliamente para la industria termoléctrica debido a la resistencia mecánica de las sales y a su bajo costo. El esquema de la Figura 3.2 demuestra cómo un proceso seco se adapta en el ducto del efluente de un horno de combustión, como los usados en la industria termoeléctrica (Ghosh-Dastidar et al, 1996).

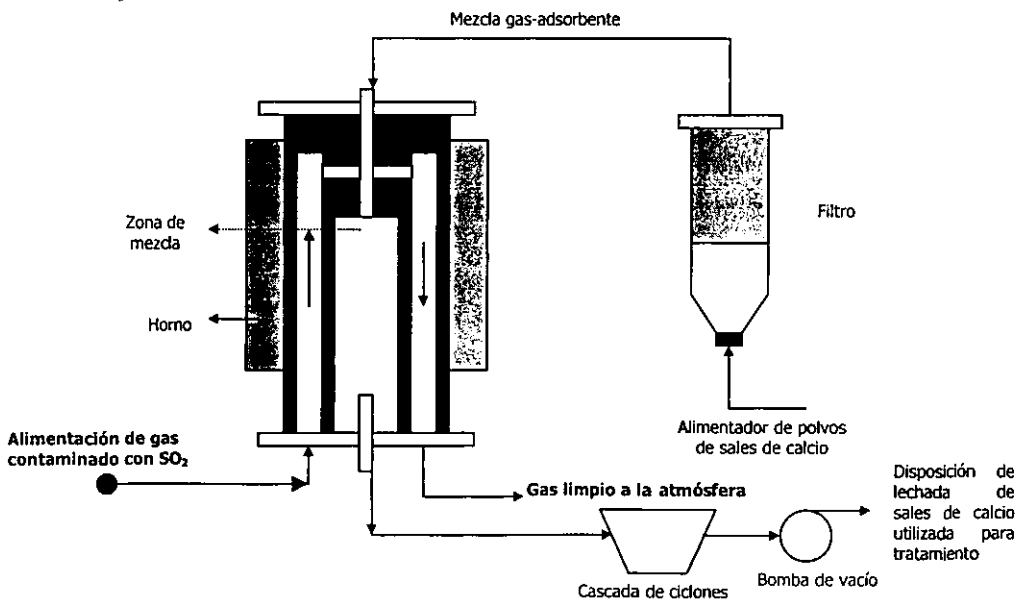


Figura 3.2 Esquema de un reactor para la eliminación de óxidos de azufre con sales de calcio en procesos secos (Ghosh-Dastidar et al, 1996)

**PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE
PROCESOS DE COMBUSTIÓN**

Las características del diseño de los equipos para eliminar óxidos de azufre mediante procesos secos con sales de calcio dependen de las propiedades fisicoquímicas de las mismas. Las Tablas 3.1 y 3.1a muestran las propiedades de diversas sales comerciales de calcio.

Tabla 3.1 Propiedades físicas de las principales sales comerciales de calcio (Ghosh-Dastidar et al, 1996)

Compuesto %	Linwood Hidratada [1] (LH)	Linwood Carbonato [1] (LC)	Carbonato Forsby [2] (FC)	Lignohidrato 1.5% [3] (MH)
Ca(OH) ₂	94.0			93.6
CaCO ₃	1.0	97.0	95.6	1.0
SiO ₂	0.9	0.8	0.26	0.9
Al ₂ O ₃	0.6	0.5	0.30	0.6
MgO	1.0		0.88	1.0
CaO	1.0			1.0
Fe ₂ O ₃	0.5		0.23	0.5
MgCO ₃		0.5		
Lignofosfato de calcio		1.0		1.5
Área superficial BET* (m ² /g)	16.9	1.9	12.0	62.0
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.06	0.004	0.044	0.13

[1] = Linwood Mining y Minerals Co., EEUUA

[2] = Carbital Co., Suecia

[3] = Georgia-Pacific Corp., EEUUA

*Ver Ec 3.36

Tabla 3.1A Propiedades físicas de las principales sales comerciales de calcio (Ghosh-Dastidar et al, 1996)

Compuesto %	Bad Ischler Kalkstein CaCO ₃	Bad Ischler Kalkstein Ca(OH) ₂	Calcinor SA España	Sal de Chichibu
Ca(OH) ₂	---	93.6-95.8	90.4	
CaCO ₃	93.8-96.1	---	9.6	96.9 %
SiO ₂	---	---	---	0.6 %
Al ₂ O ₃	---	---	---	0.8 %
MgO	1.5	1.4	---	
CaO	---	---	---	
Fe ₂ O ₃	---	---	---	0.3 %
MgCO ₃	---	---	---	1.4 %
Lignofosfato de calcio	---	---	---	
Área superficial BET* (m ² /g)	1.54	---	15.5	
Tamaño de partícula	---	---	0.0055	0.25 - 0.35 mm
H ₂ O (%masa)	0.3	2.8-5.0	-N/D	
Inerte	2.1-3.7	14.92	N/D	
Diámetro de poro A	126	190	N/D	
Densidad	2710	2200	N/D	

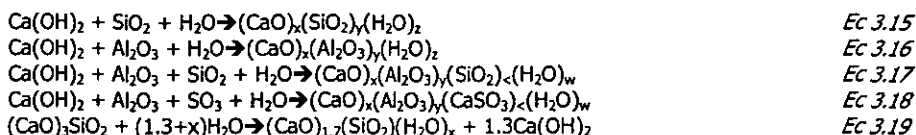
* Ver Ec 3.36

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE
 PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Comparando ambos procesos de manera general (húmedos contra secos) se llega a la siguiente conclusión crucial para el diseño: Los procesos húmedos tienen mayores eficiencias pero requieren grandes cantidades de agua. Los procesos secos no requieren tanto espacio y se pueden acoplar fácilmente a los ductos que conducen el efluente contaminado, pero sus eficiencias son bajas. A conversiones mayores del 99% la velocidad de reacción disminuye drásticamente incrementando las dimensiones de los equipos y/o haciendo necesario la existencia de reflujos (Tsuchiai et al, 1995).

3.1.3 Procesos de tratamiento por inyección de silicatos de calcio avanzados (tecnología ADVACATE)

El proceso de "silicatos avanzados" (ADVACATE, por sus siglas en inglés de Advanced silicate) (Sanders et al, 1995) resulta de una nueva rama de investigación en el uso de sales de calcio combinadas químicamente con otros compuestos tratando de mejorar sus propiedades. Las siguientes reacciones describen la cinética de la formación de compuestos de calcio y silicio en forma de complejos:



Estas sales en forma de complejo son las que se utilizan para la eliminación de SO₂. Estos nuevos procesos todavía están en etapa experimental.

Recientemente se ha creado la sal de silicatos avanzados con remoción del 89% de SO₂ y adsorbentes calcio-alúmina para eliminación simultánea de SO₂(99%) y NO_x(95%) (Tshuchia et al, 1995). Ver figura 3.3.

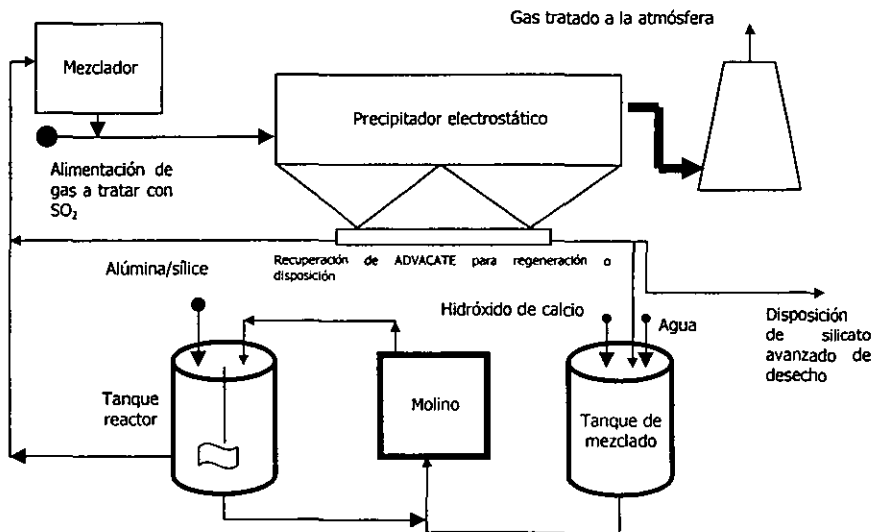


Figura 3.3 Diagrama del Proceso ADVACATE para eliminación de SO₂ (EPA, 1995)

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN

El proceso ADVACATE consiste de un tanque de mezclado donde hidróxido de calcio y agua son mezclados para pasar a un molino. La mezcla pasa posteriormente a un reactor agitado donde se lleva a cabo la reacción de ADVACATE mencionada anteriormente. Los polímeros inorgánicos presentados en las ecuaciones 3.15 a 3.19 son alimentados a un mezclador para ser incorporados al efluente de la unidad de combustión a tratar. La eliminación de SO₂ ocurre de manera casi instantánea al contacto del ADVACATE con la corriente gaseosa. Los desechos sólidos son recuperados en el precipitador electrostático donde parte del ADVACATE sin reaccionar regresa al proceso, otra parte es regenerada y el resto es enviada como desecho sólido (EPA, 1995).

La Tabla 3.2 muestra una comparación del tratamiento de gases de combustión con diversos compuestos de calcio en procesos secos y semihúmedos así como el grado de conversión obtenido experimentalmente. Esta tabla demuestra que ADVACATE puede ser una tecnología confiable por sobre las tecnologías de calcio tradicionales.

Tabla 3.2 Resultados experimentales de eliminación de SO₂ con distintas composiciones de sales de calcio (Garea e Irabien, 1996)

Composición del adsorbente	Propiedades del efluente		Conversión	
	SO ₂ (ppmv)	T (°C)	Humedad relativa	SO ₂ mol
Cenizas / Ca(OH) ₂	500, SO ₂ /N ₂	66	0.74	0.80
Cenizas / CaO	500, SO ₂ /N ₂	64.4	0.60	0.80
Tierras diatomeas / CaO				
Cenizas / Ca(OH) ₂ / sulfito Aditivo: NaOH	500, NO ₂	66	0.55	0.57; 0.68*
Cenizas / Ca(OH) ₂ Aditivo: NaOH; / sulfito	450-500	66	0.51	0.52; 0.62; ** 0.74***
Cenizas / Ca(OH) ₂	500 SO ₂ /HCl efluente	70 180	40 20	0.1 0.15
	400 SO ₂ /HCl efluente		30 10	0.2 0.6
CVACC (Ceniza volante con alto contenido de calcio)	500,SO ₂ /HCl	60	0.3 0.6	0.64 1.00
Silicato avanzado (ADVACATE)	1000 SO ₂ / N ₂	64	0.6	0.95

* con y sin NO₂ respectivamente

** con NaOH

*** con sulfito

3.1.4 Tecnología E-SO_x

La tecnología E-SO_x combina lo último en tecnologías de precipitadores electrostáticos con la inyección convencional de calcio previa entrada del mismo. Esto permite que sea el proceso con el menor capital de inversión debido a la poca cantidad de equipo requerido. En la Figura 3.4 se puede apreciar el esquema general del proceso. El efluente del quemador pasa directamente al precipitador el cual cuenta con una cámara de lavado donde el gas se pone en contacto con una atmósfera cargada de gotas de sal de calcio que funciona como adsorbente. La eliminación del SO₂ en esta parte del proceso ocurre casi de manera simultánea. El gas ya limpio pasa al resto del equipo donde los platos del precipitador colectan las partículas sólidas las cuales son finalmente colectadas en el fondo del equipo como desecho sólido. Se sabe de dos plantas en Rusia operando con la Tecnología E-SO_x desde 1997 (EPA, 1995).

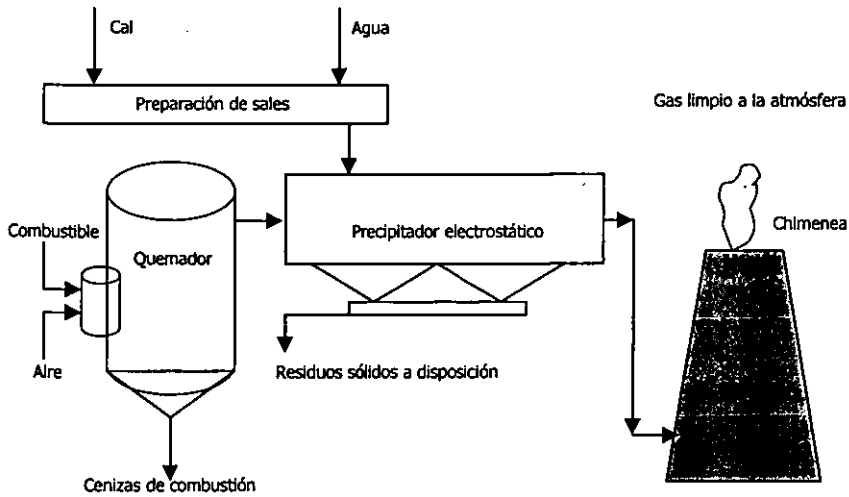


Figura 3.4 Esquema general de un proceso combinado de inyección de sales de calcio con precipitador electrostático (EPA,1995)

3.1.5 Comparación tecnológica/económica de los procesos basados en el uso de sales de calcio

Las tecnologías de calcio fueron presentadas de manera cronológica según han sido creadas. Cada una incorpora los adelantos tecnológicos presentes en el momento de ser patentadas. Por esa causa es de suponer que son las últimas las mejores tecnologías para el control de SO_2 en los efluentes de corrientes de combustión. La Figura 3.5 muestra la comparación del capital de inversión necesario para una planta de 300 MW alimentada con carbón para combustión con un contenido de 1.7% de azufre (EPA,1995). Como se había mencionado anteriormente, la tecnología E-SOx requiere muy poco equipo, lo cual se observa en una muy pequeña inversión comparada con los procesos de desulfuración de gases de combustión, DGC o FGD (*Flue Gas Desulfuration*, por sus siglas en inglés). Recordando que los procesos DGC son húmedos, la gran cantidad de agua requerida incrementa las dimensiones de los equipos así como la necesidad de equipos auxiliares como bombas y tanques de almacenamiento.

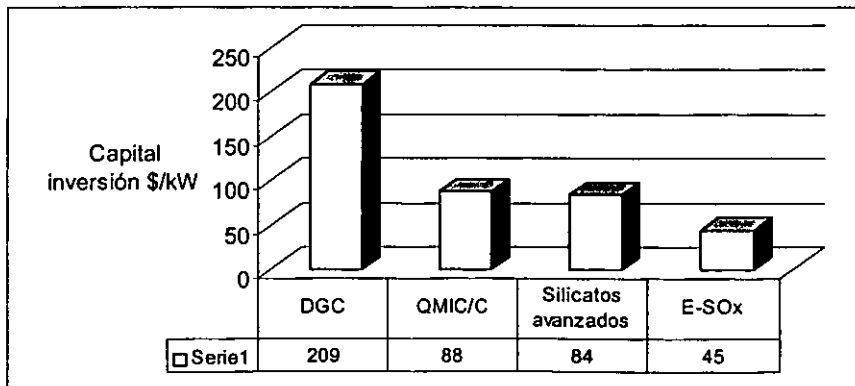


Figura 3.5 Comparación de capital de inversión de los procesos de calcio (EPA, 1995)

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN

La Figura 3.6 muestra la comparación de los procesos de calcio en su costo anual de operación para una planta de 300 MW alimentada con carbón para combustión con 1.7% de contenido de azufre (EPA, 1995).

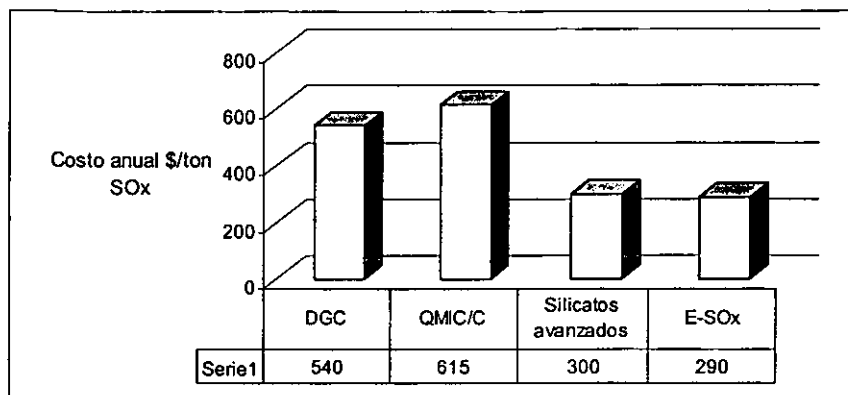


Figura 3.6 Comparación de costos anuales de operación de tecnologías de eliminación de SO₂ basados en el uso de sales de calcio (EPA, 1995)

Los costos son calculados considerando una eliminación de SO₂ del 90% para cada caso. Esta figura al igual que la 3.5 también demuestra que la tecnología E-SO₂ tiene los menores costos de operación, aunque en costo anual los de la tecnología ADVACATE son muy parecidos.

Ambas figuras demuestran que las nuevas tecnologías superan a las anteriores, sobre todo a la ya muy conocida de calcio húmedo.

Los informes de la EPA (EPA, 1995) indican que las tendencias en investigación consisten en desarrollar disolventes orgánicos para incrementar la capacidad de eliminación de SO₂ en compuestos de calcio.

3.1.6 Principales páginas "Internet" sobre tecnologías utilizando sales de calcio

Las principales páginas de los proveedores de compuestos de calcio para la eliminación de óxidos de azufre en corrientes gaseosas se presentan en la Tabla 3.3. e información mas detallada el Anexo 1.

Tabla 3.3 Principales proveedores de compuestos de calcio

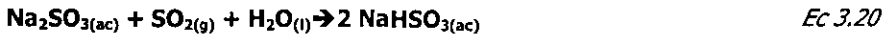
Proveedor	Dirección en Internet
GEORGIA PACIFIC GROUP	http://www.gp.com/qvpsum/index.html
GREAT LAKES CALCIUM CORPORATION	http://www.qlcalcium.com/
OMYA AG	http://www.omya.com/omya.nsf/titlepage-cut
PROVENCALE	http://www.provencale.com/
Scora	http://www.scora.com/
SEGO International INC	http://www.segointernational.com/
TIMMINCO LIMITED	http://www.timminco.com/

3.2 PROCESO HÚMEDO DE ELIMINACIÓN DE SO₂ DE CORRIENTES GASEOSAS BADASO EN EL USO DE SULFITO DE SODIO

Otro proceso conocido que también opera en forma húmeda es aquél en el que se utiliza una solución de sulfito de sodio ácido como medio de reacción, propuesto por **Shell y Norman** en **1995**.

Este proceso evita la formación de sulfato de calcio o yeso, que es producto de todos los procesos secos para la eliminación de óxidos de azufre y que tiene un valor comercial muy pobre. El proceso propone la absorción del óxido de azufre en una fase rica en sulfito de sodio ácido, el cual puede ser quemado hasta obtener H₂S lo suficientemente concentrado como para poder ser reducido en presencia de SO₂ a azufre elemental. De esta manera se obtiene un producto de mucho mayor valor comercial que es el azufre elemental, en comparación con el sulfato de calcio.

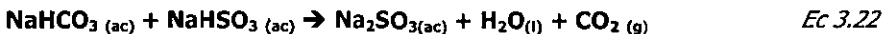
En un tanque de lavado, el SO₂ es absorbido por una solución concentrada de sulfito de sodio según la siguiente reacción:



La reacción tiene una conversión del 95%. Posteriormente, la solución rica en sulfito ácido de sodio es atacada por un ácido para recuperar de manera concentrada al óxido de azufre:



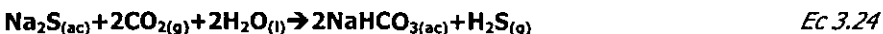
Esta reacción no se realiza por completo. Por ello el sulfito ácido de sodio restante es atacado por bicarbonato de sodio para lograr la formación del sulfito de sodio nuevamente:



Una vez obtenido el sulfito de sodio, éste es reducido mediante su combustión en presencia de carbono según la reacción:



El sulfuro se disuelve en presencia del bióxido de carbono obtenido anteriormente para dar como resultado la siguiente reacción:



Ambos gases, que se obtienen de manera concentrada, pueden ser enviados a la unidad Claus para obtener azufre elemental mediante la siguiente reacción:



Realizando un sencillo balance de masa, se observa que para la eliminación del óxido de azufre de la corriente problema, se requiere una relación estequiométrica de 1:1 (Na₂SO₃/SO₂). Para la reacción Claus la relación es 2:1 (H₂S/SO₂). Esto quiere decir que una tercera parte del azufre contenido en el gas a limpiar debe ser enviado a la unidad Claus para la obtención de azufre elemental

3.3 PROCESOS BASADOS EN EL USO DE CARBÓN ACTIVADO

3.3.1 Teoría de la adsorción

La adsorción es un proceso que se realiza en varias etapas consecutivas para transferir una molécula de soluto del cuerpo de un fluido (líquido o gaseoso) hacia un sitio de adsorción sobre un material adsorbente, como el carbón activado. En la Figura 3.7 se ha representado el mecanismo de la adsorción, el cual consta de las siguientes etapas:

1. Transferencia del componente a adsorber de la fase fluida externa hacia la fase fluida situada en la proximidad de la superficie del material adsorbente.
2. Transferencia del componente a adsorber a través de la película fluida hacia la superficie externa del material adsorbente.
3. Difusión del componente a adsorber al interior de los poros del material adsorbente debido al efecto del gradiente de concentración. La difusión de la molécula puede realizarse de un sitio de adsorción hacia otro (difusión superficial) o en la fase fluida que se encuentra en el interior del material adsorbente (difusión porosa) hasta que esta molécula llega a un sitio de adsorción.
4. Adsorción física y/o química (fuerzas van der Waals, formación de complejos, puentes de hidrógeno).

Se observa que el proceso de adsorción comprende tres etapas de transferencia y una etapa de fijación sobre el material adsorbente lo que constituye la adsorción propiamente dicha. Dado que estas cuatro etapas se efectúan en serie, la rapidez de adsorción será determinada por la etapa más lenta. Si se considera que la última etapa es más rápida en comparación con las otras tres, su contribución en la cinética de adsorción puede ser despreciable. En los sistemas de adsorción, las condiciones hidrodinámicas son controladas para favorecer un máximo contacto entre la fase fluida y la fase sólida. Debido a esto, la etapa 1 del mecanismo de adsorción es generalmente muy rápida y no es considerada como la etapa limitante de la adsorción. Por lo tanto, la transferencia de un soluto hacia el material adsorbente estará determinada por las etapas 2 y 3 de acuerdo con las consideraciones anteriores. Si éstas no ocurren así, deberán hacerse otras consideraciones y obtener coeficientes de transferencia de masa y gradientes de concentración apropiados (Smith, 1995).

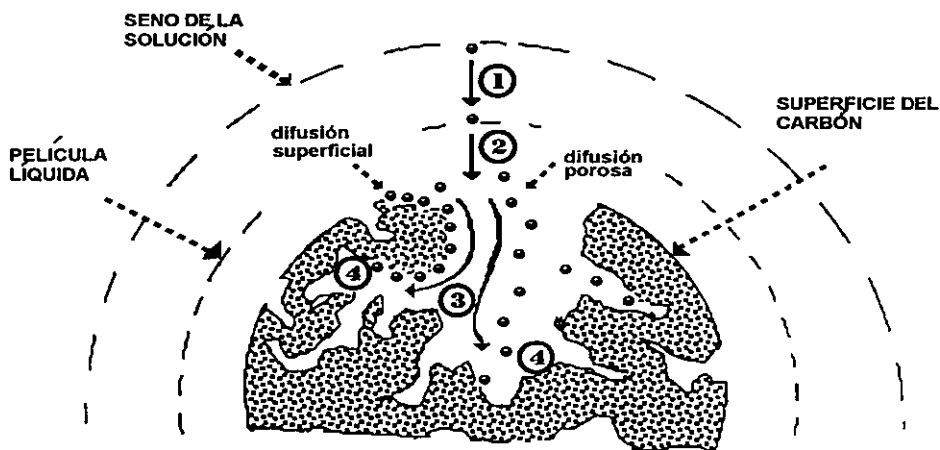


Figura 3.7 Esquema de la trayectoria de un componente a adsorber en un material adsorbente como el carbón activado en el fenómeno de adsorción (Smith, 1995)

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN

La adsorción se puede dar en dos formas: Fisisorción y Quimisorción. La primera es la abreviatura de adsorción física y explica cómo la molécula se adhiere o desorbe de la superficie del adsorbente. La quimisorción indica cómo el adsorbato forma un enlace (generalmente covalente) con la superficie adsorbente. Para que ésta sea espontánea, esta reacción debe ser exotérmica.

Usualmente, las relaciones al equilibrio en los procesos de adsorción se establecen como la relación masa del componente adsorbido con respecto al material adsorbente como función de la presión y la temperatura (Smith, 1995).

3.3.2 Descripción de los equipos convencionales de adsorción para el tratamiento de gases

Los procesos de adsorción más comunes son los de lecho fijo (McCabe et al, 1991) donde el adsorbente se coloca en un lecho soportado sobre una matriz o placa perforada. Se suelen tener dos lechos en paralelos, uno utilizado mientras el otro es regenerado como lo demuestra la Figura 3.8 con vapor de agua.

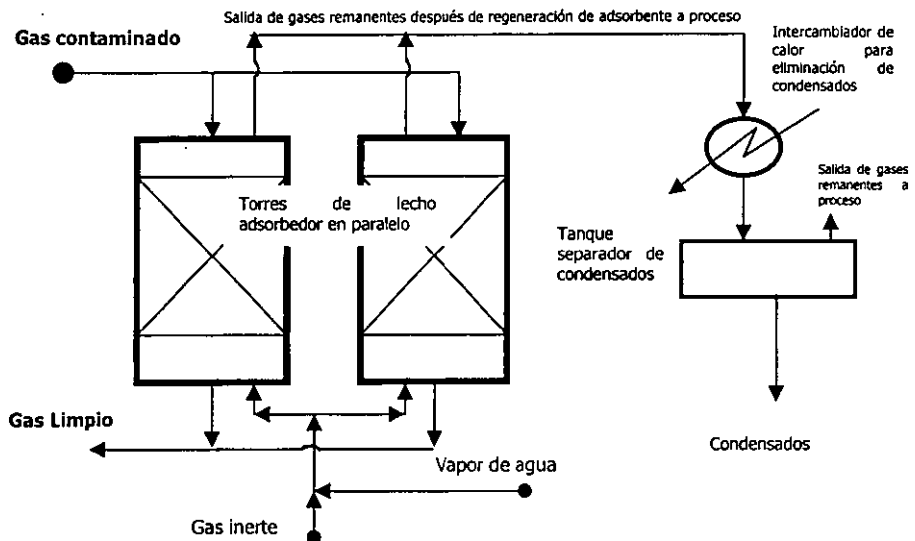


Figura 3.8 Esquema típico de un sistema de adsorción para lavado de gases con sistema en paralelo (McCabe et al, 1991)

El éxito durante el diseño radica en optimar flujos para obtener la mejor eliminación con la menor caída de presión y dimensiones de equipo. Pero, para el buen cumplimiento de lo anterior, se requiere un estudio de sustancias capaces de adsorber a los compuestos de azufre.

Para que un sólido pueda ser utilizado como material adsorbente en procesos de eliminación de SO_2 de corrientes gaseosas debe contar como mínimo con las siguientes características (DeBarr y Lizzio, 1997):

- Alta capacidad de adsorción
- Pérdida mínima de la capacidad de adsorción después de que se le ha sometido a tratamientos de regeneración
- Mínimas caídas de presión del gas al pasar por el material adsorbente
- Bajo costo

En función de las características mencionadas, se han realizado numerosos estudios que proponen diferentes materiales adsorbentes. Dentro de las diferencias que se encontraron entre ellos está la capacidad de adsorción, los métodos actuales de optimación, los métodos de regeneración que pueden ser empleados, los mecanismos de reacción, su costo y su disponibilidad.

3.3.3 Fundamentos del proceso de eliminación de SO₂ de gases de combustión utilizando como adsorbente carbón activado, procesos secos

El carbón activado es un adsorbente comúnmente utilizado para procesos de eliminación de SO₂ de corrientes gaseosas, principalmente efluentes gaseosos de plantas generadoras de electricidad. Existen diferentes tipos de carbón y su diferencia radica, en primer lugar, en su origen y, segundo, en el tratamiento que se ha seguido para su activación.

En forma global, la eliminación de SO₂ de gases combustibles con carbón activado puede describirse a través de la siguiente reacción (Lu, 1996):



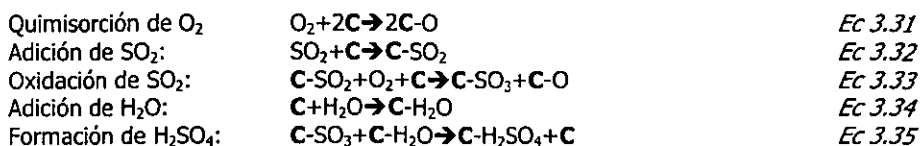
El ácido sulfúrico es uno de los productos principales de la reacción lo cual le da gran ventaja a esta propuesta ya que el H₂SO₄ es un compuesto de valor comercial lo cual significa que este proceso no tiene desechos que presenten problemas de eliminación sino que, por el contrario, el producto es de utilidad.

La reacción 3.26 involucra diversas etapas, que en forma resumida se pueden describir como sigue (donde C representa sitios de carbón activado) (Buchanan et al, 1996):



De este conjunto de ecuaciones se puede afirmar que el SO₂, el O₂ y el H₂O son adsorbidos sobre la superficie del carbón formando los respectivos complejos, de manera tal que su configuración en la estructura porosa y su cercanía permiten la correcta interacción para la formación del complejo de carbono con ácido sulfúrico .

En 1996 se propuso el siguiente mecanismo de reacción (Buchanan et al, 1996):



La adsorción de SO₂ y O₂ ocurre paralelamente sobre los sitios libres de carbón activado. El O₂ molecular se disocia para formar un par de complejos C · O. De aquí que se haya afirmado que el SO₂ compite esencialmente con el oxígeno por los sitios libres de carbón. El problema de la reacción del oxígeno con el carbón es que el complejo formado es estable y, por lo tanto, inhibe la captura de SO₂ (Buchanan et al, 1996).

El siguiente paso de este proceso es la oxidación de SO_2 a SO_3 . Si se consideran todas las especies existentes en el sistema, hay tres opciones de reacción (**Buchanan et al, 1996**):

- El complejo de C-SO_2 reacciona directamente con oxígeno molecular formando al complejo C-SO_3 y, considerando la cercanía de un sitio libre de carbono, se formará también un complejo C-O
- El complejo C-O reacciona con el complejo C-SO_2 para formar la especie oxidada C-SO_3 y dejar libre un sitio de carbón
- El dióxido de azufre aún no adsorbido podría también reaccionar con un complejo C-O .

Si bien es cierto que es necesaria la existencia del complejo C-O para la oxidación del SO_2 , es sólo un porcentaje muy pequeño el responsable de la oxidación; por lo tanto, a pesar de que el complejo debe estar presente en el sistema, no es necesario que se encuentren en altos porcentajes ya que como se dijo con anterioridad, este hecho puede llegar incluso a inhibir el proceso (**Buchanan et al, 1996**).

Se han llevado a cabo numerosos estudios para la mejora de procesos con carbón activado. En general, la tendencia actual es la sustitución de los carbones comerciales por carbones, desarrollados a nivel experimental que resultan una alternativa económica.

DeBarr y Lizzio (1997) realizaron estudios para evaluar carbones activados de grado experimental y compararlos con carbones activados comerciales. Este estudio tuvo la finalidad de proponer un método económico para la elaboración de carbón activado que, en un momento dado, pudiera sustituir al carbón activado que se maneja comercialmente.

La preparación de carbones activados de grado experimental implica varias etapas, antes de la activación del material se hace una limpieza física y se tritura el carbón, la activación en sí, está compuesta de las siguientes etapas (**DeBarr y Lizzio, 1997**):

- 1) Partiendo de carbón bituminoso, éste se somete a una pirólisis a 900°C durante 5 h en un reactor de lecho fluidificado. De esta forma se obtiene un carbón activado sencillo que no ha sufrido ningún tratamiento químico, ya que su activación fue resultado de un tratamiento térmico
- 2) Este carbón aunque ya fue activado térmicamente, recibe también un tratamiento químico con ácido nítrico, que tiene la finalidad de modificar la estructura de poro y la química de la superficie
- 3) Una vez que el carbón fue tratado con HNO_3 se calienta en una atmósfera de N_2 a temperaturas que varían de 200 a 925°C . Esto se hace con el fin de desorber los complejos C-O que pudieran haberse formado.

Una vez preparado el carbón activado, se determina su capacidad de adsorción de SO_2 y para ello se utiliza también un equipo de balance termogravimétrico que reporta la ganancia de peso en las muestras de material adsorbente con respecto al tiempo. La prueba consiste en provocar el contacto de la corriente gaseosa o líquida con el material adsorbente. La corriente de gas utilizada presenta concentraciones típicas de un gas combustible para poder simular el proceso real (en el caso de este estudio se manejó una concentración de SO_2 de 2500 ppm).

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE
PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Debido a que las moléculas de oxígeno también pueden ser adsorbidas en la superficie del carbón activado y esto podría llegar a inhibir la adsorción de SO₂, resulta de interés calcular la cantidad de oxígeno presente en el sistema y la cantidad de oxígeno que ha sido adsorbido. Para ello, se utilizó un equipo de espectroscopía de infrarrojo. El área superficial del material adsorbente se determinó por los métodos convencionales de BET con nitrógeno y bióxido de carbono (DeBarr y Lizzio, 1997). Es conveniente recordar que BET es el acrónimo de los apellidos de Brunauer, Emmett y Teller, autores de una ecuación que describe los equilibrios isotérmicos de adsorción y la cual es utilizada para cuantificar el área superficial de materiales adsorbentes. La ecuación de BET es la siguiente (Ec 3.36):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{\frac{P}{P_s}}{1 + (\alpha - 1) \left(\frac{P}{P_s} \right) \left(1 - \frac{P}{P_s} \right)} \quad \text{Ec 3.36}$$

Donde, P: Presión al equilibrio

Ps: Presión a la saturación

q: Capacidad de equilibrio

qm: Capacidad de saturación máxima

α: Diferencia del calor de adsorción en monocapa con respecto a las otras capas

La comparación de los resultados obtenidos de este experimento fueron comparados con el carbón comercial de fibra FCA (ACF por sus siglas en inglés, *Activated Carbon Fiber*) y con el carbón experimental IBC (Illinois Bituminous Coal, IBC por sus siglas en inglés) (Tabla 3.4).

Tabla 3.4 Propiedades Físicas de diversos tipos de carbones activados comerciales y experimentales (DeBarr y Lizzio, 1997)

TIPO DE CARBÓN EVALUADO	BET (m ² /g)	Volumen de microporos (mL/g)	Diámetro de microporos (Å)	Pérdida por secado (%)
ACF-25	1900	0.800	18.0	-
ACF-20	1600	0.674	13.2	-
ACF-15	1400	0.590	12.6	-
ACF-10	520	0.223	5.3	-
ACF-10; oxid	310	0.132	5.3	-
ACF-10; oxid 400°C	540	0.234	5.0	10.0
ACF-10; oxid 700°C	633	0.270	5.2	18.4
IBC*-102; H ₂ O	490	0.224	14.2	-
IBC-102; H ₂ O HNO ₃	500	0.225	15.3	-
IBC-102; H ₂ O HNO ₃ 525°C	550	0.225	15.6	28.7
IBC-102; H ₂ O HNO ₃ 725°C	510	0.237	15.5	36.1
IBC-102; H ₂ O HNO ₃ 925°C	570	0.261	15.3	37.7

*IBC Nombre carbón activado (Illinois Bituminous Coal)

De los resultados de la Tabla 3.4 se puede resaltar que las áreas superficiales que se desarrollaron en los carbones activados preparados en el laboratorio son considerablemente menores a la de los carbones activados comerciales. Sin embargo, la estructura porosa que se desarrolló en los carbones experimentales es comparable con la de los carbones comerciales. Esto indica que se pueden esperar propiedades similares en la adsorción de pequeñas moléculas como las del bióxido de azufre aunque la cantidad de adsorbente requerida será mayor debido a que la capacidad de adsorción en los carbones experimentales es también menor. No obstante, en principio, el costo de éstos últimos será menor que el de los carbones activados comerciales lo cual puede compensar la menor capacidad de adsorción de los primeros. En la literatura científica se ha notado una fuerte tendencia hacia el aprovechamiento de materiales carbonosos residuales para el tratamiento de gases contaminados con algunos compuestos químicos como el SO_x. Otro estudio interesante al respecto es el realizado por Lu (1996), quién estudió la factibilidad de usar los siguientes materiales para preparar carbones activados para la eliminación de bióxido de azufre: Coque, aserrín y lodos biológicos de desecho. Las características de los materiales utilizados se presentan en la Tabla 3.5.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE
PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Tabla 3.5 Propiedades físicas de diversos carbones activados derivados de material de reúso (Lu, 1996)

Propiedades	Carbón de reúso	Aserrín	Lodos de desecho de tratamiento de aguas residuales
Contenido de agua	2.29%	15.01%	48.75%
Materia volátil	17.81%	67.44%	26.60%
Contenido de carbono	10.73%	16.91%	5.74%
Cenizas	69.17%	0.73%	18.91%
Tamaño de poro	100-2000µm	500-710µm	120-1500µm
Área superficial, BET	7.14m ² /g	0.82 m ² /g	4.74 m ² /g
Densidad de partícula	2.26g/cc	1.47g/cc	1.19g/cc

La utilización de estos materiales tiene dos objetivos: Disminuir la contaminación por desechos sólidos convirtiéndolos en material aprovechable y, por otra parte, llegar a alcanzar el reemplazo o la sustitución parcial de los carbones activados comerciales diseñados para la eliminación de SO_x y NO_x.

La eficiencia de estos materiales una vez activados depende de los procesos de activación que les fueron practicados. Para obtener un material adsorbente a partir de desechos orgánicos se deben llevar una serie de procesos que incluyen la pirólisis del material y un tratamiento químico.

De las variantes en estas dos etapas del proceso depende el área superficial y la estructura porosa que se logra desarrollar en el material adsorbente. Siempre existirá una temperatura de pirólisis adecuada, un tiempo óptimo de retención y el compuesto adecuado para la activación química del material. De este modo, mediante el uso de desechos sólidos se puede llegar a proponer un proceso que simultáneamente logra la eliminación de SO₂ y NO_x mediante una adsorción de SO₂ y una descomposición catalítica de NO_x (Lu, 1996).

En lo que respecta al tratamiento de SO₂, éste será removido en una primera etapa utilizando el adsorbente derivado de desechos sólidos. Este adsorbente podrá ser regenerado o bien desechado. Se propone que el gas rico en SO₂ que se obtiene después de la regeneración del adsorbente sea tratado mediante una etapa Claus donde el azufre se recuperaría en su forma elemental o bien inducir directamente en el adsorbente la producción de ácido sulfúrico a partir de la siguiente reacción, la cual se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 100–200°C (Lu, 1996):



El tratamiento de estos materiales carbonosos se inició con una pirólisis en un reactor de lecho fijo en una atmósfera de N₂ a una temperatura entre 450-900°C. Los materiales resultantes fueron caracterizados por medio de su área superficial y la estructura de poro desarrollados. Durante este estudio se estableció que las variables que determinan las propiedades del material adsorbente son la temperatura de pirólisis, la velocidad de calentamiento en el reactor y el tiempo de retención una vez que se ha alcanzado la temperatura de pirólisis (Lu, 1996).

En la Tabla 3.6 se encuentra un resumen de las propiedades de los materiales activados físicamente mediante pirólisis.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE
PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Tabla 3.6 Condiciones de pirólisis y propiedades obtenidas de la activación física de materiales de desecho (Lu, 1996)

Material	Condiciones de pirólisis				
	Área superficial, BET (m ² /g)	Tamaño de poro promedio (nm)	Temperatura (°C)	Tiempo de retención (h)	Velocidad de calentamiento (K/min)
Carbón reutilizado	60.2	8.4	625	4.0	10.0
Lodos residuales	88.4	5.8	850	2.0	20.0
Aserrín	376.4	3.6	850	2.0	20.0

En la Tabla 3.6 se puede observar que cada material presenta una temperatura óptima de pirólisis. A mayor temperatura se desarrolla mayor área superficial, sin embargo, es importante no llegar a la temperatura máxima donde se puede dar una descomposición térmica del material. La rapidez de calentamiento y el tiempo de retención también deben ser determinados con el fin de lograr el mejor desarrollo de área superficial y de estructura porosa en el material. El material importante en el desarrollo de la estructura porosa es la materia volátil ya que es justamente este material el que al ser removido determina la estructura y el tamaño del poro. De ahí que el aserrín desarrolle mayor área superficial, por su alto contenido de materia volátil (Tabla 3.6).

Algunos materiales susceptibles a los tratamientos físicos (por las altas temperaturas) deberán someterse a tratamientos químicos, tal fue el caso de los lodos de desecho. Con este material, después del tratamiento químico se desarrolló un área superficial de 276 m²/g, la cual es mucho más de lo logrado mediante tratamiento físico.

El tratamiento químico consiste en empapar el material con solución de cloruro de zinc. De la concentración de la solución dependerá la estructura desarrollada. Una vez realizado la anterior, se somete a pirólisis en atmósfera de nitrógeno. Después de llevar a cabo este tratamiento fue evidente, mediante algunos desarrollos de isotermas, que la estructura de los microporos se vio favorecida.

Otro de los compuestos utilizados para la activación química de estos sólidos es el CO₂ pero, en este caso, la activación se da en el material ya pirolizado. Los resultados observados para los materiales probados se encuentran en la Tabla 3.7 (Lu, 1996).

Tabla 3.7 Propiedades obtenidas en carbón activado químicamente con CO₂ después de haber sido sometido a pirólisis (Lu, 1996)

Adsorbentes	Área superficial, BET	SO ₂ (4.5%)
Carbón de reúso	134.4	24.5 mg/g
Lodos residuales	239.3	46.3 mg/g
Aserrín	376.4	178.2 mg/g
Carbón comercial (Ajax)	1200	504.9 mg/g

Se observa claramente que el adsorbente derivado de aserrín desarrolla mayor área superficial y sobre todo que tiene la mejor adsorción de SO₂ comparado con los otros materiales de desecho probados. El material con menor capacidad de adsorción resultó ser el adsorbente proveniente de lodos residuales aunque en estudios posteriores se logró establecer como el mejor adsorbente para corrientes contaminadas con H₂S.

3.3.4 Fundamentos del proceso de eliminación de SO₂ de gases de combustión utilizando como adsorbente carbón activado, procesos húmedos

El uso de carbón activado como catalizador es un método efectivo para el control de emisiones de SO₂ en plantas generadoras de energía mediante la oxidación del SO₂ en fase líquida. En este proceso de oxidación el producto principal es ácido sulfúrico que bien puede ser recuperado para uso industrial (Govindarao y Gopalakrishna, 1995).

El carbón activado ha sido reportado como un importante catalizador para esta reacción de oxidación en fase acuosa. Algunos de los reportes emitidos describen que la especie de SO₂ disuelta en agua es oxidada. Sin embargo, en este sistema de oxidación el pH siempre se encuentra por debajo de 4 y es sabido que a dichas condiciones el SO₂ existe en forma molecular, SO₂(ac) y en forma de ión, HSO₃⁻ y, después de algunas evaluaciones, se ha podido establecer que de los elementos presentes en el sistema, la única especie reactiva es el HSO₃⁻ y el SO₂ no sólo es no reactivo sino que incluso puede llegar a inhibir la acción catalizadora del carbón activado (Mochida et al, 1997).

Se ha comprobado que el porcentaje de SO₂ adsorbido por el catalizador es del 99% con respecto al SO₂ presente en la corriente de alimentación al reactor y se encuentra en cualquiera de las siguientes formas: SO₂(ac), HSO₃⁻, SO₄²⁻ y H₂SO₄, aunque este último a muy bajas concentraciones. Diluido en agua, el SO₂ se encuentra en forma molecular (SO₂(ac)) y en forma de ión (HSO₃⁻). Ambos componentes son adsorbidos en los sitios activos de las partículas de catalizador. El HSO₃⁻ se oxida debido al oxígeno presente para formar el ión SO₄²⁻, el cual posteriormente reaccionará con el H⁺ presente en el sistema para producir H₂SO₄ (Govindarao y Gopalakrishna, 1995).

El mecanismo de reacción de oxidación de SO₂, catalizada por la presencia de carbón activado, involucra los siguientes pasos elementales (Govindarao y Gopalakrishna, 1995):



donde C es un sitio activo del carbón activado, C-SO₂(ac) es el SO₂(ac) quimisorbido y C-HSO₃⁻ es el HNO₃⁻ quimisorbido (Govindarao y Gopalakrishna, 1995).

Las desventajas operativas de esta tecnología son:

- Bajos factores de eficiencia
- Altas caídas de presión
- Mala distribución de los líquidos
- Efluentes de baja concentración de H₂SO₄
- La necesidad de alta resistencia mecánica en las partículas de carbón activado.

Se ha evaluado también la influencia de la estructura del paquete de catalizador ya que de la forma de los gránulos también dependen algunas variables como lo es la caída de presión en el reactor y la mala distribución de la corriente de gas que entra y, por tanto, la eficiencia de eliminación del SO₂ (Vladea et al, 1997).

De este estudio se pudo establecer que el carbón activado de nombre Centaur (marca perteneciente a Carbon Calgon de Pittsburgh) soportado en el material Sulzer CY forma un catalizador altamente activo que no presenta problemas de altas caídas de presión durante la adsorción de SO₂ y la conversión a H₂SO₄. El estudio reporta eficiencias del 92%. El material utilizado permite una distribución de flujos adecuada de tal manera que la superficie del catalizador es aprovechada en su totalidad permitiendo la adsorción de gran parte del SO₂ presente en el gas y además brindando un alto factor de eficiencia ante la reacción de oxidación del SO₂ a SO₃ para la producción de H₂SO₄ (Vlada et al, 1997).

3.3.5 Principales páginas "Internet" sobre tecnologías utilizando carbón activado

Las principales páginas de los proveedores de carbón activado para la eliminación de óxidos de azufre en corrientes gaseosas se presentan en la Tabla 3.8 e información mas detallada el Anexo 1.

Tabla 3.8 Principales proveedores de compuestos de carbón activado

Proveedor	Dirección en Internet
Calgon Carbon Corporation	http://www.calgoncarbon.com/
US Filter	http://www.nwcarbon.com/
Taiwan Carbon Technology Co, Ltd	http://www.taicarbon.com.tw/
CARBOCHEM	http://www.carbochem.com/
NORIT	http://www.norit.com/
NOCINCO (CHINA NORTH CHEMICAL INDUSTRIES CORP)	http://www.nocinco.com/
United Manufacturer International	http://www.activatedcarbon.com/9
AIR FILTERS INC	http://www.afinc.com/
Scientific Research and Promotion Centre (China) Ltd	http://www.activatedcarbon.com.hk/

3.4 TRATAMIENTO DE ADSORCIÓN EN SECO UTILIZANDO COMO MATERIAL ADSORBENTE ZEOLITAS

Las zeolitas son materiales formados por cadenas de silicio con cadenas de oxígeno y algunos metales. Son usadas desde 1974 como adsorbentes de diversos gases, pero recientemente se le buscan aplicaciones en la eliminación de óxidos de azufre. A principios de 1970, Union Carbide sintetizó la primera zeolita con cadenas de 10 compuestos oxigenados capaces de adsorber óxidos de azufre (Deng y Lin, 1995).

Uno de los grandes problemas que presentaban las zeolitas en su estructura era la presencia de aluminio. Este metal les restaba capacidad de adsorción y estabilidad a altas temperaturas. Fue en 1988 que se generaron las primeras zeolitas libres de aluminio (Deng y Lin, 1995).

En la literatura se encontró que las dos zeolitas comercialmente utilizadas principalmente son la SILICALITE desarrollada en 1988 por Gollakota y Chriswell y la DAY, zeolita desarrollada por Degussa AG, en 1992. Ambas son libres de aluminio y son estables para tratamientos de hasta 850°C. El modelo existente para su uso puede describir su comportamiento hasta temperaturas de 100°C y presentan gran capacidad para adsorber SO₂ en las condiciones de humedad y temperatura característica de los efluentes contaminados (Deng y Lin, 1995).

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE
PROCESOS DE COMBUSTIÓN

En la Tabla 3.9 se presentan las características físicas de estas dos zeolitas activadas con distintas condiciones. De esta tabla se observa que la estructura porosa de las zeolitas es del tipo microporoso pues el tamaño de poros es inferior a 20 Å. El volumen poroso y el área superficial máscica son comparables a los de un carbón activado convencional, los cuales oscilan entre 0.1 – 0.8 cm³/g y 400 a 1500 m²/g, respectivamente (Deng y Lin, 1995).

Tabla 3.9 Propiedades físicas de dos tipos de zeolitas (Deng y Lin, 1995)

Tipo de zeolita	Tamaño de poro (Å)	Volumen microporo (cm ³ /g)	BET (m ² /g)
SILICALITE	4.6	0.154	417.8
SILICALITE tratado 550°C	4.7	0.160	432.8
SILICALITE tratado 850°C	4.7	0.180	483.9
DAY	6.6	0.351	712.7
DAY tratado 850°C	6.6	0.390	972.3

En la Tabla 3.9 se presentan también las constantes de los modelos de Langmuir y de Freundlich, respectivamente, para la adsorción de SO₂ sobre las dos zeolitas, a distintas temperaturas.

De la teoría de adsorción se tienen la Ecuación de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m b P}{1 + b P} \quad \text{Ec 3.44}$$

y la ecuación de Freundlich:

$$q_e = K_F P^{1/n_F} \quad \text{Ec 3.45}$$

Tabla 3.10 Resultados de la ecuación de Langmuir al evaluar la capacidad de adsorción en dos tipos de zeolitas (Deng y Lin, 1995)

Temperatura °C	DAY Zeolita		SILICALITE	
	q _e mmol/g	b kPa ⁻¹	q _e mmol/g	b kPa ⁻¹
25	0.293	0.7	2.762	0.367
50	0.173	0.717	1.607	0.351
100	0.123	0.526	0.550	0.332

Donde q_e es la cantidad de SO₂ en mmol adsorbida por gramo de zeolita y b es una constante de la ecuación de Langmuir.

Tabla 3.11 Resultados de la ecuación de Freundlich al evaluar la capacidad de adsorción en dos tipos de zeolitas (Deng y Lin, 1995)

Temperatura °C	DAY Zeolita		SILICALITE	
	n _F	K _F mmol/gkPa ^{n_F}	n _F	K _F mmol/gkPa ^{n_F}
25	1.70	0.115	1.52	0.693
50	1.66	0.066	1.44	0.39
100	1.66	0.04	1.44	0.128

Donde n_F y K_F son constantes de la ecuación de Freundlich.

De la Tabla 3.11, se puede corroborar la tendencia a una disminución de la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura. En efecto, dado que la adsorción es un proceso exotérmico, un descenso de la temperatura favorece una mayor adsorción. Sin embargo, en el caso de las corrientes gaseosas, sobre todo las provenientes de procesos de combustión, éstas presentan temperaturas muy superiores a la temperatura ambiente lo cual es un factor limitante para el uso de un proceso de adsorción para la eliminación de SO₂. No se han encontrado informes del uso de las zeolitas a nivel industrial para la eliminación de SO₂. Esta tecnología todavía se encuentra en etapa experimental.

3.4.1 Principales páginas "Internet" sobre tecnologías utilizando zeolitas

Las principales páginas de los proveedores de zeolitas para la eliminación de óxidos de azufre en corrientes gaseosas se presentan en la Tabla 3.12:

Tabla 3.12 Principales proveedores de compuestos de zeolitas

Proveedor	Dirección en Internet
UNIVERSAL CHEMICALS	http://www.business.u-net.com/~universal/
ZEOLYST INTERNATIONAL	http://www.zeolyst.com/

3.5 TRATAMIENTO DE ADSORCIÓN EN SECO UTILIZANDO COMO MATERIAL ADSORBENTE ÓXIDO DE COBRE SOPORTADO EN ALÚMINA

Dentro de los materiales adsorbentes comúnmente utilizados para este fin está el óxido cúprico (CuO) soportado en óxidos metálicos porosos, el uso de estos materiales adsorbentes ha dado como resultado una efectiva forma de eliminación de SO₂ de gases combustibles ya que además de llevarse a cabo una efectiva captura del óxido mediante una sulfatación del sólido, éste también puede ser regenerado para su reutilización. Dentro de los óxidos metálicos porosos utilizados como soporte es práctica común el uso de alúmina, Al₂O₃ ya que se ha podido observar que la eliminación del SO₂ con el uso de alúmina alcanza un máximo puesto que ésta también participa en la formación de especies sulfatadas. En la actualidad, el proceso comercial de adsorción de SO₂ con CuO/γ-Al₂O₃ es el denominado "Proceso de desulfuración de gas combustible, Shell", es un proceso de tratamiento en seco que opera con dos reactores en operación continua, el primero se utiliza para la captura de SO₂ y en el segundo es donde se lleva a cabo la regeneración del material adsorbente a temperaturas aproximadas de 400°C (Centi y Perathoner, 1997).

Las reacciones que describen este proceso de eliminación de SO₂ son (Sang y Sang, 1997):



PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE EN EFLUENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN

El material adsorbente formado a partir de CuO soportado en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) está considerado como un catalizador-adsorbente con diversas ventajas en el proceso de tratamiento de gases combustibles:

En presencia de la concentración típica de oxígeno en gas combustible y a temperaturas cercanas a los 300°C el material cataliza la oxidación de bióxido de azufre a trióxido de azufre. Este último compuesto inmediatamente reacciona con el sólido para formar especies sulfatadas en la superficie del material sin saturar de sulfatos el medio poroso siempre y cuando la temperatura del proceso no exceda los 450°C (**Sang y Sang, 1997**).

Puede ser fácilmente regenerado utilizando como materiales reductores CH_4 , C_3H_8 , CO , H_2 .

Se puede producir con bajo costo en cantidades industriales. El principio de esta tecnología de tratamiento en seco de SO_2 y NO_x con sólidos regenerables es el uso de un catalizador adsorbente capaz de capturar SO_2 y catalizar la reducción de NO a N_2 a temperaturas cercanas a las de los gases combustibles después del primer economizador en el proceso de combustión (alrededor de los 350°C). El SO_2 capturado se libera en otra etapa del proceso como una corriente concentrada de SO_2 que se dirige a un tratamiento complementario de recuperación de ácido sulfúrico o de recuperación de azufre elemental, tema de otro capítulo (**Centi y Perathoner, 1997**).

Para la ocurrencia de este tratamiento simultáneo de óxidos, sólo son necesarios el material catalizador-adsorbente (para la captura y eliminación de SO_2) y la presencia de amoníaco (para la reducción del NO) y oxígeno en el medio de reacción. Con la existencia de estos compuestos y bajo condiciones adecuadas de reacción, el proceso muestra estabilidad de reacción en la oxidación del SO_2 y en la reducción de NO asegurando que el catalizador adsorbente conservará sus propiedades de textura y resistencia a lo largo de sus ciclos de reacción-regeneración (**Sang y Sang, 1997**).

Centrando el tema a la captura y eliminación de SO_2 , análisis de reactividad e infrarrojo han revelado que el mecanismo de eliminación de estos dos contaminantes mediante el uso de CuO soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se describe en forma simple ya que se trata de un mecanismo combinado catalítico-no catalítico. Para dar una idea general de dicho mecanismo éste se puede resumir en los siguientes pasos principales (**Sang y Sang, 1997**).

Quimisorción del SO_2 debida al oxígeno latente presente en el catalizador-adsorbente. Una vez quimisorbido el SO_2 se oxida catalíticamente sobre los sitios de cobre en el catalizador formando especies quimisorbidas de SO_3 . El SO_3 formado y quimisorbido en el catalizador reacciona con el O_2 cercano (contenido en el gas combustible a tratar) para la formación de especies sulfatadas, tanto con el cobre como con el alúmina del soporte. Las especies sulfatadas migran hacia la superficie desde los sitios de cobre y alúmina del catalizador donde resultan ser termodinámicamente más estables. Los sitios de CuO que fueron reducidos en la formación de especies sulfatadas se oxidan por el oxígeno del gas (**Sang y Sang, 1997**).

Sabiendo que las especies sulfatadas se depositan en la superficie del catalizador-adsorbente se puede deducir que el paso que controla la velocidad de reacción es la migración de los sulfatos a la superficie pues cuando se llega a altos grados de sulfatación hay una alteración del medio poroso que provoca que se inhiba la reacción. Ante lo anterior, este proceso tiene como desventaja la descripción cinética de los mecanismos de reacción ya que un modelo cinético basado en las dos reacciones paralelas del CuO y el Al_2O_3 con SO_2 no describiría adecuadamente el proceso. Entonces, se hace necesario un modelo cinético derivado del mecanismo formal descrito anteriormente (**Sang y Sang, 1997**).

Incluso, se sabe que una reacción intrínseca cercanamente equivalente a la rapidez de difusión de SO_2 y al cambio de rapidez de captura del SO_2 como una función del grado de sulfatación de la superficie catalizador-adsorbente no puede ser descrita por modelos clásicos de modelos cinéticos catalíticos no catalíticos ya que, además, debe considerarse la geometría, tamaño y porosidad de los gránulos de sólido **(Sang y Sang, 1997)**.

La reducción de NO a N_2 no resulta ser un problema para la descripción del mecanismo general de este proceso de tratamiento ya que, como se mencionó anteriormente, la efectividad de esta reacción depende de la presencia de NH_3 y esto la hace significativamente más rápida que la captura del SO_2 . Por lo tanto, no es una limitante del proceso, además de que no se ve afectada por la sulfatación progresiva de los gránulos de catalizador adsorbente **(Centi y Perathoner, 1997)**.

En realidad, las propiedades físicas del sólido y el tiempo de contacto gas-sólido están determinadas por la cinética de reacción de SO_2 a especie sulfatada **(Centi y Perathoner, 1997)**.

Ante este complejo mecanismo, las variables que limitan el proceso de tratamiento del gas y que deben ser incluidas en el desarrollo cinético son los parámetros intrínsecos en la cinética química de la reacción y los fenómenos de transporte intraparticulares involucrados **(Centi y Perathoner, 1997)**.

Los parámetros intrínsecos son la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso, la concentración de SO_2 en la corriente a tratar y la cantidad de Cobre que ha sido depositada en el material catalizador adsorbente **(Centi y Perathoner, 1997)**.

Los fenómenos de transporte están directamente relacionados con la topología del medio poroso del catalizador adsorbente, con su textura, tamaño y forma ya que en gran medida de esto depende la efectividad de eliminación del SO_2 **(Centi y Perathoner, 1997)**.

En el capítulo siguiente se presentan las tecnologías existentes para el tratamiento de las corrientes gaseosas que contienen óxidos de azufre y a sus precursores como los son H_2S y COS principalmente. Estos compuestos se encuentran en productos petroquímicos principalmente en el gas combustible.

CAPÍTULO 4 PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS PROVENIENTES DE PROCESOS PETROQUÍMICOS E INDUSTRIALES

Como se estudió en la Sección 2.3 del capítulo 2, el proceso Claus es el más importante para la eliminación del H₂S contenido en efluentes gaseosos de unidades petroquímicas e industriales. El tratamiento está basado en la conversión del H₂S a azufre elemental. Sin embargo, dadas las limitaciones de equilibrio, apenas entre un 95 y un 98% del azufre alimentado puede ser recuperado por una unidad convencional de este tipo. Además de que es inevitable la formación de SO₂ ya que éste es un reactivo importante en una de las etapas del proceso y, considerando las bajas eficiencias, siempre habrá SO₂ sin reaccionar, que al final del proceso, es liberado a la atmósfera. Dado el ciclo de reacciones que ocurren en el horno y los reactores del proceso (Figura 2.2) se da, además, la formación de compuestos de azufre también indeseables para la atmósfera que deben ser tratados, como COS, CS₂, CO₂.

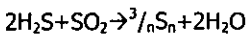
Bajo la presión de las regulaciones ambientales cada vez más estrictas se ha hecho necesario el desarrollo de tecnologías para incrementar la recuperación de azufre de corrientes gaseosas ricas en H₂S. Se han desarrollado diferentes métodos de tratamiento de gases de cola de unidades Claus a partir de las cuales se logra incrementar la eliminación de azufre de estos gases y con ello incrementar la producción de azufre elemental con valor comercial.

Previo al desarrollo de estos tratamientos complementarios era necesario el diseño de plantas Claus multi-etapas con el fin de lograr altas recuperaciones de azufre. Como Claus multi-etapas se entienden aquellas plantas que además de la etapa térmica requieren dos y hasta tres etapas catalíticas para lograr recuperaciones apenas del 99%. Con la invención de estos procesos se ha remediado la necesidad de plantas Claus grandes y de altos costos de operación ya que encadenando una planta Claus con sólo una etapa térmica y una etapa catalítica a un proceso complementario se pueden lograr recuperaciones por arriba del 99%.

Una clasificación para los tratamientos complementarios de eliminación de H₂S podría darse como sigue (Heisel et al, 1997):

a) **Procesos abajo del punto de rocío o APR** (SDP por sus siglas en inglés SubDewPoint Methods)

Los procesos abajo del punto de rocío o APR son aquellos en los que, a partir de una corriente rica en H₂S, se produce azufre elemental mediante la conocida reacción de Claus:



Ec 4.1

La reacción Claus térmicamente debe ser conducida a temperaturas en el intervalo de 800-1400°C o bien puede ser conducida catalíticamente y, con ello, reducir las temperaturas de

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

reacción a 120-450°C. En este último caso, generalmente se utiliza la γ -alúmina, la bauxita o el Al_2O_3 como catalizador (Heisel et al, 1997).

Los procesos denominados APR, como su nombre lo indica, se basan en la reacción Claus conducida a temperaturas por debajo del punto de fusión (rocío) del azufre (230-250°C).

Los gases ingresan a los lechos catalíticos, generalmente con una relación de H_2S/SO_2 de 2:1, forman azufre elemental en fase gaseosa de acuerdo con la reacción 4.1 y luego éste se separa por condensación (Heisel et al, 1997).

Con estos métodos, la recuperación de azufre puede ser hasta de 99.6%. Sin embargo, una desventaja del proceso es que la variación de la concentración de azufre y del flujo de alimentación pueden afectar la eficiencia del mismo. En la práctica, ante estos cambios de composición y flujo, una unidad APR (SDP) alcanza recuperaciones de azufre hasta del 99%. (Heisel et al, 1997).

b) Métodos de recirculación o regeneración

Los procesos de recirculación o regeneración son utilizados para el tratamiento de efluentes gaseosos cuyo contenido de SO_2 , H_2S y otros compuestos de azufre es importante y por ello no pueden ser emitidos a la atmósfera sin un tratamiento previo pero, a su vez, las concentraciones de dichos compuestos son tales que no garantizarán altas eficiencias en procesos de tratamiento como el de Claus. En estos casos es necesario producir corrientes gaseosas ricas en dichos compuestos para que éstas puedan ser tratadas con éxito en procesos convencionales de tratamiento y, por otro lado, producir corrientes de gas purificado que podrán ser emitidas a la atmósfera cumpliendo con las regulaciones ambientales.

Una de las ventajas de estos procesos es que los niveles de recuperación son altos y uniformes (> 99.5%), aunque son procesos de alto costo por la necesidad de incluir el lavado de gas en las columnas de absorción y etapas de regeneración del disolvente utilizado en el lavado del gas (Heisel et al, 1997).

c) Métodos de oxidación directa

Una planta Claus común (con una etapa térmica y una catalítica) puede eliminar un 95% en peso del azufre presente en la corriente de alimentación. Cuando una unidad Claus es complementada con un proceso de tratamiento de oxidación directa de dichos gases de cola el porcentaje de eliminación en peso puede incrementarse hasta 99.5% (Heisel et al, 1997).

Estos métodos son intermedios entre los APR (SDP) y los de recirculación, en cuanto a los requerimientos de costos y los niveles de recuperación de azufre. La característica principal de estos procesos es el uso de reactores de oxidación directa de H_2S a azufre elemental.



Además, pueden incluir etapas de condensación de azufre. Las recuperaciones de azufre por medio de estos procesos van de 99 a 99.5% (Heisel et al, 1997).

4.1 PROCESOS APR (SDP, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS)

Con todos los procesos APR se produce azufre elemental a partir de H_2S y SO_2 contenidos en corrientes gaseosas, basado en la conocida reacción de Claus (Ec 4.1). La reacción Claus es reversible y exotérmica. A pesar de ello, el grado de conversión al equilibrio de los gases iniciales a azufre elemental aumenta a bajas temperaturas. Sin embargo, al bajar la temperatura de reacción se promueve también la condensación del azufre y ello puede tener implicaciones para la desactivación del catalizador y, por tanto, disminuir la eficiencia del proceso.

Por otro lado, al operar a temperaturas por arriba del punto de rocío (arriba de $250^{\circ}C$) el grado de conversión no es alto y es necesario operar con más de una zona catalítica de reacción (al menos 2), así como el uso de altas cantidades de material catalizador, de sistemas de enfriamiento para la condensación del azufre formado y de sistemas de calentamiento inter-etapas para mantener a los gases en la temperatura de reacción.

El proceso incurre entonces en altos costos de operación, aunado a la necesidad de altas resistencias hidráulicas en los equipos y alto consumo de energía entre cada etapa de reacción. La eficiencia de estos procesos no es muy alta y aún utilizando dos lechos de reacción el grado de conversión no excede 97%.

Ahora bien, cuando el proceso para la producción de azufre es conducido a temperaturas por debajo del punto de fusión del azufre, es posible alcanzar altos grados de conversión (hasta del 99.5%) incluso con un sólo lecho catalítico, pero es necesario regenerar continuamente el catalizador por evaporación de azufre y ello implica también altos costos de energía.

En el proceso APR la producción de azufre elemental se lleva a cabo en dos lechos catalíticos que operan en serie. En el primero ingresan los gases a temperaturas por debajo del punto de rocío del azufre luego abandonan el lecho catalítico y son calentados para ingresar al segundo lecho catalítico ahora a una temperatura por arriba del punto de rocío del azufre para que, conforme ocurre la reacción, el azufre formado sea evaporado. El proceso se suspende cuando el primer lecho catalítico ha sido saturado por el azufre condensado ya que en este reactor no hay evaporación del azufre formado, entonces el proceso se revierte y así sucesivamente. La desventaja de este proceso es que la conversión de H_2S a azufre elemental decrece cuando la concentración de H_2S en el gas de alimentación supera el 2% y también cuando el porcentaje de humedad en la alimentación es alto (**Matros et al, 1990**).

Se ha sugerido una modificación a este proceso APR para incrementar la recuperación de azufre. La modificación consiste en eliminar uno de los lechos catalíticos. En este único lecho el gas ingresa a bajas temperaturas (por debajo del punto de rocío del azufre) estableciendo un perfil de temperaturas a lo largo del lecho en el que al centro queda una zona de reacción que opera entre 250 y $300^{\circ}C$ y en las orillas del lecho la temperatura se encuentra por debajo de los $250^{\circ}C$. Las orillas del reactor permanecen inactivas catalíticamente pues el azufre se está depositando sobre el catalizador. Al centro del reactor, la reacción se está llevando a cabo por arriba del punto de rocío del azufre y no existe condensación de azufre. Esta alternativa de tratamiento presenta las siguientes ventajas:

- Alto grado de conversión en un solo lecho catalítico debido a la temperatura relativamente baja que se maneja en la zona de reacción (hasta 99%).
- Hay una evaporación continua del azufre condensado gracias al calor de la reacción química permitiendo un proceso continuo que no requiere parar para regenerar el catalizador.
- Los gases se alimentan al lecho catalítico sin la necesidad de precalentamiento, disminuyendo los costos por consumo de energía.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

La eficiencia de este proceso puede disminuir (90-92%) por altos porcentajes de humedad en el gas de alimentación (mayores al 20% en peso) y por altas concentraciones de compuestos de azufre (mayores al 10% en volumen) esto debido a que la reacción alcanza el equilibrio rápidamente.

La eficiencia también puede verse afectada por una distribución de temperatura no uniforme a lo largo del lecho catalítico o bien por la desactivación del catalizador en la zona de reacción por la formación de sulfatos a causa de oxígeno presente en el gas de alimentación (**Matros et al, 1990**).

Ante tales situaciones se considera como una mejor alternativa de tratamiento al PARP el proceso *Sulfreen*[®] patentado en 1990 por **Lurgi Bamag GmbH y EEP** (antigua URSS).

4.1.1 Descripción del proceso *Sulfreen* (Matros et al, 1990)

El proceso *Sulfreen* ha sido propuesto principalmente para el tratamiento de gases de la industria petroquímica y el objetivo es producir azufre elemental a partir de gases industriales que contienen H_2S y SO_2 en un lecho catalítico dividido en al menos dos secciones de reacción entre las cuales hay una zona de enfriamiento y condensación de azufre formado; periódicamente la dirección del flujo es revertida.

El proceso *Sulfreen* tolera la presencia de COS y CO_2 en el gas de alimentación así como de oxígeno en bajas concentraciones. El catalizador utilizado es también γ -alúmina y bauxita.

A lo largo del reactor la temperatura se maneja entre 120 y 400°C cuidando que esta última no se exceda para evitar la degradación térmica del material catalizador y tampoco que se den temperaturas menores de las especificadas para evitar la solidificación del azufre elemental formado. Además se debe respetar que en la primera zona de reacción se opere por debajo del punto de rocío del azufre, esto es, entre 120 y 160°C.

Entre cada zona de lechos catalíticos es importante la condensación del azufre elemental formado para asegurar el buen funcionamiento del catalizador y evitar que la reacción alcance el equilibrio. En un proceso normal como el que se describe, el momento óptimo para revertir el flujo es cuando la diferencia de temperaturas entre la entrada y salida de la zona de lecho catalítico se encuentra entre 50 y 150°C.

Con este proceso, considerando altas concentraciones en el gas de alimentación (10% H_2S y 5% de SO_2) se alcanzan conversiones hasta del 98.8%. O bien, en gases con alto contenido de humedad, 20% de H_2O y 5% de H_2S y 2.5% de SO_2 la conversiones pueden alcanzar el 98.6%.

Si se desean conversiones mayores (99-99.6%) es necesario dividir el lecho catalítico en tres secciones. En la primera, los gases se alimentan entre 300 y 400°C, mientras que en la segunda y tercera el reactor opera de 120 a 160°C y se dan reversiones de flujo automáticas.

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso Sulfreen. Los gases ricos en azufre que salen de las unidades Claus pasan a dos reactores en serie **(1)** y **(2)**, donde el SO_2 y H_2S son convertidos a azufre elemental, el cual es adsorbido por el catalizador. El catalizador impregnado de azufre es regenerado usando los gases calientes de la planta Claus, los cuales desorben el azufre del catalizador que, posteriormente, es recuperado mediante etapas de condensación y separación.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Es muy importante recalcar la importancia de revertir los flujos para que el catalizador trabaje a una alto grado de conversión y éste no se merme por la capa de azufre condensado que se forma sobre el mismo. El catalizador, una vez regenerado, es regresado a los reactores. Los gases limpios liberados de la zona de reacción son sometidos a incineración antes de ser emitidos a la atmósfera como se observa en la Figura 4.1. El azufre condensado de los reactores 1 y 2 pasa a un intercambiador para terminar de precipitar todo el azufre el cual es recuperado totalmente en un recolector de polvos (4).

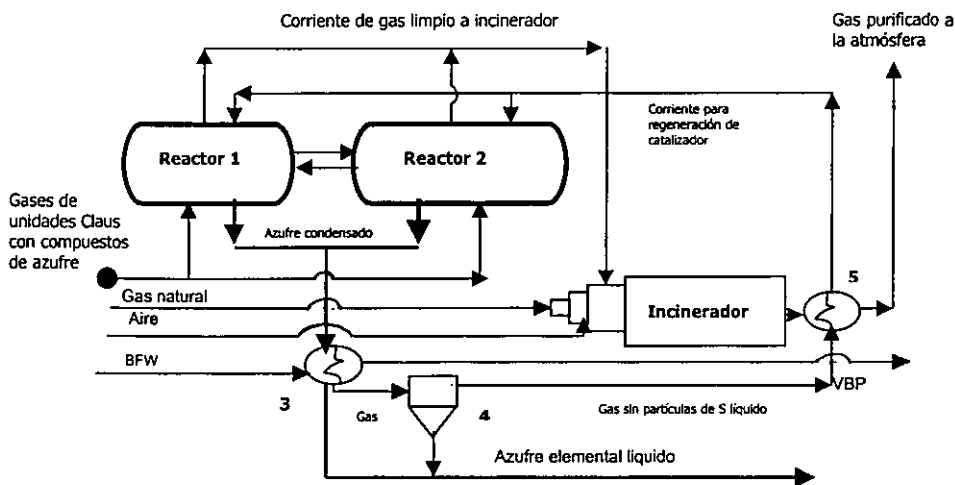


Figura 4.1 Diagrama del proceso Sulfreen, (1998)

Simbología de la Figura 4.1

- | | |
|-----------|--|
| 1 y 2 | Reactores de lecho catalítico en serie |
| 3 | Condensador de azufre |
| BFW - VBP | Línea de vapor de servicio |
| 4 | Recolector de polvos |
| 5 | Recuperador de calor del incinerador |

Otro de los procesos considerado dentro de los conocidos como APR es el proceso patentado por **Union Carbide Co.** Comercialmente el proceso es conocido como **Selectox (Selectox, 1996)**.

4.1.2 Descripción del proceso *Selectox* (Selectox, 1996)

El proceso *Selectox* recupera azufre de valor comercial de gases ácidos con concentraciones de $H_2S < 30\%$ volumen. En 1996 existían 50 unidades operando en el mundo.

El proceso *Selectox* utiliza como catalizador un material desarrollado por la misma empresa a la cual pertenece la licencia del proceso y es conocido como catalizador *Selectox*. El proceso está pensado para la recuperación de azufre en su forma elemental de corrientes con concentraciones bajas de H_2S (las concentraciones típicas de alimentación del gas son 5 a 25% en mol de H_2S).

La aplicación principal de dicho proceso es la recuperación de azufre en forma elemental a partir de corrientes gaseosas contaminadas con H_2S .

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

El proceso Selectox funciona de manera semejante a una unidad Claus, (Figura 4.2). El proceso ahora descrito utiliza al menos tres lechos catalíticos **(1), (2) y (3)** en lugar del quemador y reactor usado en las unidades Claus. En la primera etapa de reacción el H_2S es oxidado catalíticamente a SO_2 gracias a la actividad catalítica del catalizador Selectox y sin la necesidad de flama. El catalizador Selectox además es un buen promotor de la reacción de Claus, misma que se da en las dos siguientes etapas de reacción, llegando entonces a la formación de azufre elemental que, además, es de grado comercial. En el primer reactor se recupera cerca del 80% del azufre. En los reactores catalíticos posteriores **(2) y (3)**, los remanentes de H_2S y SO_2 son eliminados recuperando azufre líquido y de esta manera se alcanza un rendimiento global del 90 al 97%. La condensación de azufre se da en cada etapa de reacción **(6, 8, y 10)**. Cada reactor cuenta con su respectivo sistema de recuperación de calor (identificados como I1 a I7).

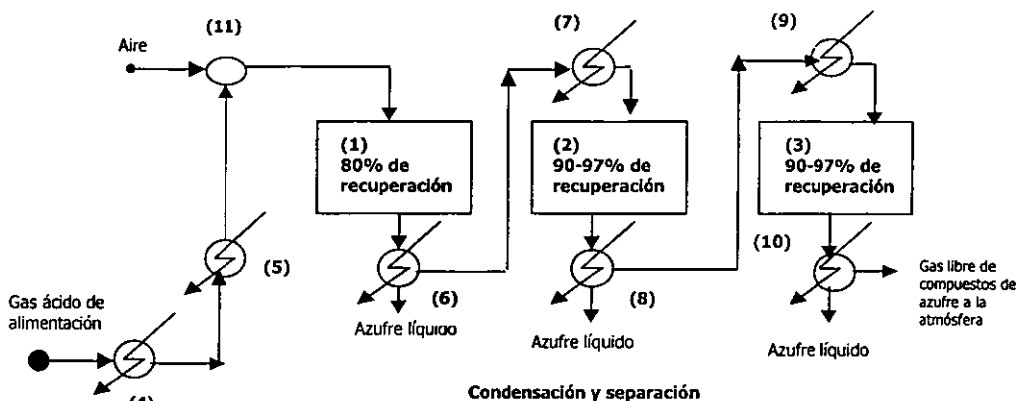


Figura 4.2 Diagrama del proceso Selectox (1996)

Simbología de la Figura 4.2

- | | |
|-----------------------|---|
| (1), (2), (3) | Reactores de lecho catalítico |
| (4), (5) | Calentadores previos al inicio de la reacción |
| (11) | Mezclador |
| (6), (8), (10) | Condensadores de azufre elemental |
| (7) y (9) | Calentadores previo a cada etapa de reacción (sólo reactores (2) y (3)) |

Es posible dar tratamiento a corrientes con mayor concentración de H_2S (hasta 60% en mol), sin embargo, la eficiencia de eliminación no podrá ser garantizada (**Goar, Allison y Associates Inc., 2001**).

4.2 PROCESOS DE RECIRCULACIÓN

Los procesos conocidos como procesos de recirculación o de regeneración se encargan de producir corrientes gaseosas ricas en SO_2 o H_2S para que éstas sean recirculadas a sistemas de recuperación de azufre como el proceso Claus.

La eliminación de los compuestos de azufre mediante los procesos que han sido incluidos en esta clasificación está basada en el fenómeno de absorción. Está comprobado que numerosos procesos actuales de tratamiento generan grandes cantidades de desechos sólidos como en el caso de tratamiento de lavado con carbonato de calcio. Ante esta situación surgen nuevas propuestas para la eliminación del SO_2 como los procesos de absorción, que constituyen una opción viable de tratamiento (**Treybal, 1995**). Considerando que el principio fundamental del fenómeno de absorción es la interacción entre el líquido y el gas, se establece que la eficiencia dependerá en gran medida de la correcta selección de disolvente.

4.2.1 Preselección del absorbente (Van Dam et al, 1997)

Actualmente, la selección del disolvente para la absorción ha evolucionado gracias a que han quedado establecidos ciertos parámetros de selección. Para una correcta selección de un absorbente se deben considerar las siguientes propiedades:

- *Solubilidad del gas.* Con el fin de aumentar la rapidez de la absorción y disminuir la cantidad requerida de disolvente, la solubilidad del gas debe ser elevada. En general, los absorbentes de naturaleza química similar a la del soluto que se va a absorber, proporcionan una buena solubilidad. Con frecuencia, la reacción química del agente absorbente con el soluto produce una solubilidad elevada del gas pero, si se quiere recuperar el material absorbente para volverlo a utilizar, la reacción debe ser reversible. Por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno puede eliminarse de mezclas gaseosas utilizando soluciones de etanol amina, puesto que el sulfuro se absorbe fácilmente a temperaturas bajas y se desorbe a temperaturas elevadas. La sosa cáustica absorbe perfectamente al sulfuro de hidrógeno, pero no lo elimina durante una operación de desorción.
- *Volatilidad.* El agente absorbente debe tener una presión alta de vapor, puesto que el gas saliente en una operación de absorción generalmente está saturado y, en consecuencia, puede perderse una gran cantidad del agente absorbente. Si es necesario, puede utilizarse un líquido menos volátil para recuperar la parte evaporada del primer absorbente. El sulfuro de hidrógeno se puede obtener en una solución acuosa de fenolato de sodio; el gas desulfurado se lava posteriormente con agua para recuperar el fenol evaporado.
- *Corrosión.* Los materiales de construcción que se necesitan para el equipo no deben ser raros o costosos.
- *Costo.* El absorbente debe ser barato, de forma que las pérdidas no sean costosas, y debe obtenerse fácilmente.
- *Viscosidad.* Se prefiere la viscosidad baja debido a que se favorece la rapidez de absorción y se tienen mejores características en la inundación de las torres de absorción, bajas caídas de presión en el bombeo y buenas características de transferencia de calor.
- *Misceláneos.* Si es posible, el agente absorbente no debe ser tóxico, ni inflamable, debe ser estable químicamente y tener un punto bajo de congelación.

Una vez que se ha preseleccionado un absorbente en función de los parámetros propuestos, para lograr buenos resultados en un proceso de este tipo se debe elaborar un estudio completo para llegar a establecer cual será el mejor absorbente a utilizar. Con este fin, se propone que el estudio considere las siguientes etapas:

- Preselección de los posibles absorbentes
- Estudio de la interacción absorbente-SO₂
- Estudio de la solubilidad del SO₂
- Estudio de la cinética de absorción
- Estudios sobre la regeneración del disolvente

Como primer paso se propone que se realice una preselección del absorbente fundamentada en los criterios ya mencionados, además de evaluar la capacidad de absorción del absorbente, la alta selectividad con respecto a la absorción de los óxidos de nitrógeno y el dióxido de carbono y la facilidad para regenerarlo.

Una vez hecha la preselección, para realizar un análisis más detallado de la funcionalidad de los posibles absorbentes se propone iniciar con el estudio que lleve a encontrar parámetros que correlacionen matemáticamente la solubilidad del gas en el absorbente; con estos parámetros puede establecerse una clasificación de absorbentes en función de su capacidad de absorción. Paralelo a lo anterior, se proponen también estudios de solubilidad de otros componentes del gas en el mismo absorbente para establecer así la selectividad del mismo ante la eliminación de SO_2 como sería el caso del estudio alterno de la solubilidad de CO_2 , principal componente de los gases de desecho.

Resulta de gran importancia también encontrar la forma de describir las interacciones absorbente- SO_2 con el fin de anticipar la reversibilidad del proceso considerando la etapa de regeneración del absorbente. Van Dam et al. (1997) proponen estudios por infrarrojo, espectrofotometría ultravioleta/visible y resonancia magnética nuclear. Una vez analizadas las características anteriores, se deberá hacer un análisis de la volatilidad de cada disolvente candidato así como su toxicidad.

Es así como quedan seleccionados los disolventes que se utilizarán en los diferentes procesos complementarios y la clave de estos procesos es la elección adecuada de disolvente y que éste sea regenerable para poder ser reutilizado. Las ventajas de estos procesos ante los denominados APR y de oxidación directa es que no hay reacción química y esto disminuyen los riesgos de operación.

Dentro de esta clasificación de procesos basados en el fenómeno de absorción, se ha encontrado que existen procesos para el tratamiento inmediato de SO_2 que puede provenir de unidades Claus o Unidades Recuperadoras de Azufre (URA). En ellos, la corriente producto se enriquece en bióxido de azufre y se recircula a la primera unidad de tratamiento para continuar con la recuperación de azufre en forma elemental.

Cuando se trata de purificar gases produciendo corrientes gaseosas ricas en SO_2 el ejemplo tipo a describir es el proceso *Clintox*, patentado por **Monsanto Company (EEUU)** en 1998.

4.2.2 Descripción del proceso *Clintox* (Burmester y McAlister, 1998)

Este proceso fue propuesto para la recuperación de azufre de corrientes gaseosas de bajo contenido de SO_2 (0.1–5% volumen). Es un proceso de absorción/desorción que utiliza como absorbente selectivo un disolvente líquido compuesto de diésteres orgánicos de fósforo. Como producto se obtiene una corriente de gas purificado y otra de gas rico en SO_2 .

Las corrientes de gas a tratar son aquellas provenientes de la combustión de combustibles líquidos ricos en azufre, de procesos de fundición de metales y de incineradores de plantas Claus y otros procesos complementarios del mismo.

En la Figura 4.3 se muestra el diagrama del proceso *Clintox*. La corriente de alimentación a este proceso no sólo contiene SO_2 . Es común encontrar, dependiendo del proceso del que provenga, CO_2 , O_2 , N_2 y otros gases inertes. Generalmente, contiene también impurezas sólidas y en tales circunstancias es necesario al inicio del proceso implementar un sistema de lavado y enfriamiento (1) para que dichas impurezas sean removidas y, adicionalmente, para ajustar la temperatura óptima de operación del absorbedor (2), como se aprecia en la Figura 4.3.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

La corriente de gas a tratar ingresa por la parte baja de una torre de absorción empacada **(2)** mientras que el disolvente de absorción ingresa por el domo de la torre.

Los absorbentes utilizados son preferentemente diésteres de fosfato orgánicos ya que éstos combinan una serie de propiedades que los hacen óptimos para esta aplicación, propiedades tales como: Alta capacidad de solubilidad del SO_2 , alta selectividad para la absorción de SO_2 , fácil de regenerar, bajas presiones de vapor reduciendo el riesgo de pérdida de disolvente por evaporación, material no higroscópico que, por su baja afinidad por el agua, limita la absorción de la misma. La presión de vapor de este tipo de disolventes es cercana a 1 Pa a 25°C y la solubilidad en agua no rebasa el 10% en peso a 25°C .

El equipo de absorción **(2)** opera preferentemente a una temperatura entre 30 y 40°C . La presión de operación en el equipo de absorción **(2)** se maneja entre 50 y 150 kPa absolutos.

Debido a la presencia de agua en el gas, la cual puede incrementar la rapidez de corrosión del equipo en el proceso y, además, complicar la regeneración del disolvente rico en SO_2 , es importante manejar la temperatura del disolvente por encima del punto de burbuja del gas a tratar, para lo cual se utiliza un intercambiador de calor **(3)**.

Por el fondo de la columna de absorción se obtiene la corriente de disolvente líquido rico en SO_2 y por el domo la corriente de gas sustancialmente libre de SO_2 . La concentración de SO_2 en el gas purificado no excede las 200 ppm. Este gas de salida contiene también CO_2 , O_2 , N_2 , otros gases inertes y vapor de agua.

La corriente de disolvente líquido rico en SO_2 debe ser precalentada para alcanzar las condiciones de operación en la columna de regeneración. Para ello, como se muestra en la Figura 4.3, se utiliza un intercambio de calor **(7)** con el disolvente regenerado que proviene de la columna de regeneración **(4)**, cuya temperatura debe estar entre los 90 y 110°C . Después de este precalentamiento será necesario equipo adicional para alcanzar la temperatura de operación del regenerador pero los requerimientos de energía serán mucho menores, comparados con el caso en el que no se aproveche el calor del disolvente regenerado **(3)**.

La corriente de disolvente líquido rico en SO_2 abandona el equipo de absorción y se dirige a una columna de regeneración **(4)**, de donde, por el fondo se obtiene el disolvente regenerado y por el domo la corriente de gas enriquecida en SO_2 . Con este proceso puede incrementarse al doble la concentración de SO_2 en el gas de salida con respecto a la concentración del gas de alimentación.

La regeneración del disolvente se realiza por oxidación con gases no condensables (por ejemplo, aire) y se da a temperaturas óptimas entre 90 y 110°C , intervalo en el cual se promueve la desorción de SO_2 del disolvente y además se evita su degradación. La presión de operación está comprendida en el intervalo de 30 a 150 kPa absolutos.

El gas rico en SO_2 que abandona la columna de regeneración se hace pasar por un condensador **(5)** para eliminar el vapor de agua que pudiera contener la corriente de gas utilizando agua de enfriamiento. Este condensado y el gas rico en SO_2 se someten a una etapa de separación **(6)** de donde los condensados regresan al equipo de regeneración y la corriente de gas producto rica en SO_2 es dirigida según el origen de la corriente de alimentación: Cuando la alimentación al proceso proviene de los incineradores de Claus, la corriente rica en SO_2 puede regresar a la etapa catalítica del proceso Claus para la recuperación del azufre en forma elemental, o bien, la corriente puede ser dispuesta para la producción de ácido sulfúrico lo cual se representa el diagrama de flujo como la etapa **(7)**.

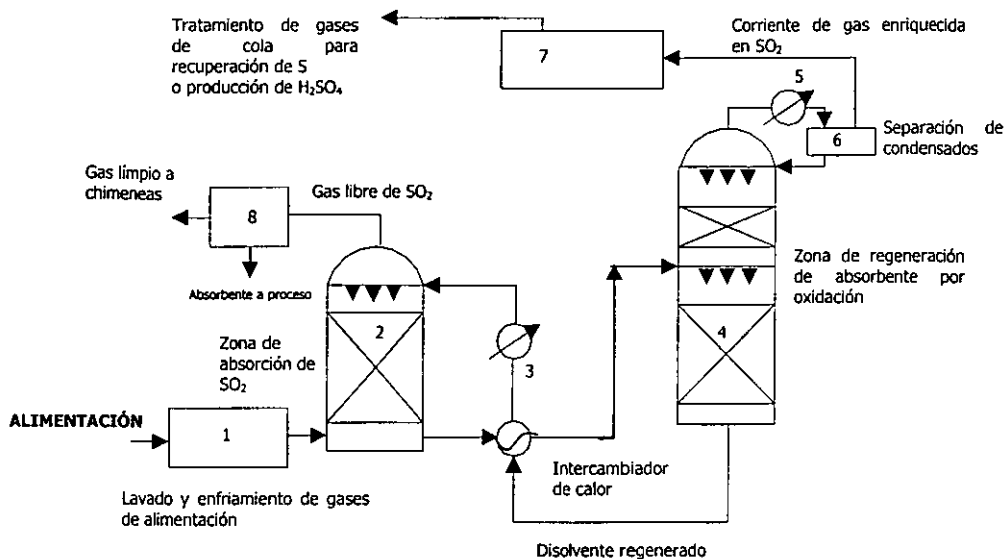


Figura 4.3 Diagrama del proceso Clintox (Burmester y McAlistler, 1998)

Simbología de la Figura 4.3

- (1) Equipo de lavado y enfriamiento de gases
- (2) Columna de absorción
- (7) Sistema de recuperación de calor de la zona de absorción
- (3) Calentador del absorbente previo a entrada a columna (2)
- (4) Columna de regeneración del absorbente
- (5) Condensador de la columna de regeneración del absorbente
- (6) Tanque de separación de condensados
- (7) Proceso optativo para tratamiento de SO₂ concentrado (unidad Claus o unidad para producir H₂SO₄)
- (8) Recuperador de absorbente que pueda arrastrar el gas tratado

En esta sección también se presentarán dos procesos conocidos como de "Lavado Húmedo de Gas", ambos propuestos para la eliminación de SO₂ por absorción y que fueron patentados por Exxon Research and Engineering Co. y por Lurgi Bamag GmbH.

4.2.3 Descripción del proceso de *Lavado Húmedo de Gas* (1996)

Dentro de este grupo se presenta la patente de Lurgi Bamag GmbH, que cuenta ya con 37 plantas operando en todo el mundo. Este proceso elimina eficientemente óxidos de azufre en corrientes gaseosas en una sola etapa de absorción. El proceso emplea una solución concentrada de sulfito de sodio con una gran capacidad para absorber SO₂ de gas combustible y gases de cola de unidades recuperadoras de azufre. El óxido de azufre absorbido es liberado térmicamente de la solución como solución de bisulfito en un evaporador/cristalizador de la sección de regeneración. El SO₂ removido emerge como una corriente de gas concentrado al 95% en volumen. Este SO₂ recuperado es inmediatamente dirigido a proceso para la recuperación de azufre elemental (URA).

Los condensados son empleados para regenerar la solución de lavado al disolver los cristales de sulfito de sodio que se generan durante la evaporación.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

El proceso está dividido en tres secciones principales (Figura 4.4): La primera sección es una etapa de absorción (1) (tratamiento del gas), en donde la solución de sulfito de sodio fluye de la sección de regeneración (2) y la sección de tratamiento de gas en un ciclo cerrado para evitar cualquier tipo de contaminación externa. La absorción de SO₂ se da en una torre multietapas de absorción a contraflujo. Conforme la solución absorbe mayor cantidad de SO₂, se incrementa la capacidad de solvatar al sulfito de sodio debido a la gran cantidad de bisulfito de sodio formado. De esta manera, no se forma ningún sólido dentro de la torre que pudiera generar la formación de lodos y provocar paros en el equipo. En la segunda etapa, la de regeneración, se encuentra un tanque de almacenamiento intermedio donde se lleva a cabo la regeneración del disolvente. Finalmente, la etapa de procesamiento de SO₂ donde dependiendo del equipo que se tenga, el SO₂ concentrado puede ser convertido a azufre elemental o a ácido sulfúrico, ambos de grado comercial.

El costo de inversión para este proceso está estimado en alrededor de los 50 millones de dólares por unidad para tratar un flujo aproximado de 500,000 m³/h a una concentración de SO₂ de 0.8% en volumen, incluyendo licencia, ingeniería, equipo, construcción, comisión y servicios de arranque, lo cual representa entonces un costo de 43,750 USD/Ton de SO₂ tratado.

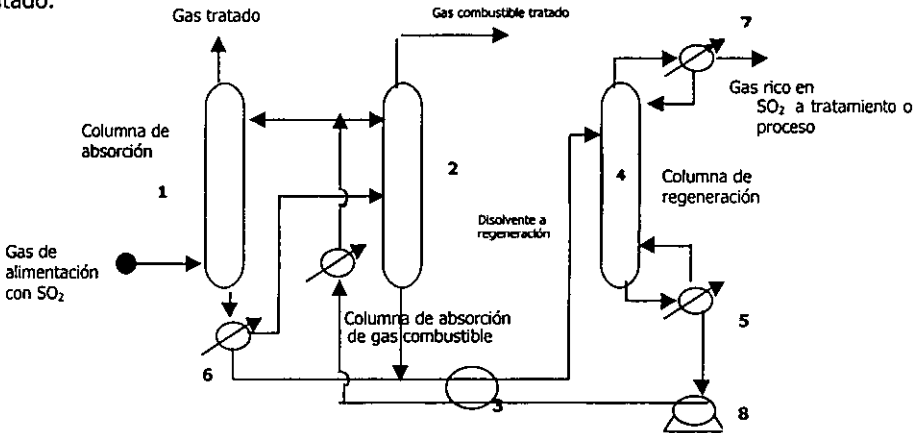


Figura 4.4 Diagrama del proceso "Lavado Húmedo de Gas" (1996)

Simbología de la Figura 4.4

- (1) Columna de absorción
- (2) Columna de absorción del gas combustible
- (3) Sistema de recuperación de calor de la columna de absorción
- (4) Columna de regeneración del absorbente
- (5) Rehervidor de la columna de regeneración
- (6) Calentador de la torre de absorción
- (7) Condensador de la columna de regeneración
- (8) Sistema de bombeo del absorbente regenerado

Por otro lado, cuando se trata de la producción de corrientes gaseosas ricas en H₂S es común encontrar procesos de absorción que proponen el uso de diferentes disolventes. Entre ellos se encuentran: Soluciones alcalinas (sulfato de sodio, soluciones de bisulfato, etc), soluciones de aminas (alcalinoaminas, tetrahidroxiethylalquilediaminas, etc), soluciones de sales de aminas, dimetil anilina, tetraetilglicoldimetiléter, etc.

Para ejemplificar a estos proceso de tratamiento con amina se incluye la descripción del proceso *Sulfinol®* patentado por Shell Oil Co. y Shell International Research Mij. B.V. quien cuenta con más de 200 plantas operando en el mundo.

4.2.4 Descripción del proceso *Sulfinol* (Shell Sulfinol Process, 2000)

La mezcla de absorbentes utilizada en el proceso *Sulfinol* está compuesta por un reactivo químico alcanoamina, agua y el disolvente de absorción física *Sulfolane* (dióxido de tetrahidrotiofeno).

Comparado con los procesos que utilizan aminas como disolventes, además de remover H₂S remueve también COS, RSH, otros compuestos orgánicos de azufre y todo o parte del CO₂ presente en el gas a tratar. Con este proceso se logra disminuir la concentración de compuestos de H₂S hasta 4 ppmv.

El proceso se compone de 4 etapas como se muestra en la Figura 4.5. La alimentación ingresa al absorbedor principal, que es una columna de absorción **(1)**, donde se da una absorción simultánea física (*Sulfolane*) y química (alcanoamina). El gas de alimentación ingresa por la parte baja del absorbedor y hace contacto con el solvente pobre en contaminante, mismo que fluye de la parte alta del absorbedor. Todos los compuestos ácidos presentes en el gas son absorbidos formando una solución rica en contaminantes. El gas tratado, que sale por la parte alta del absorbedor se dirige a una etapa de lavado para eliminar los residuos de solvente. Por los fondos del mismo equipo se evacua el disolvente rico en contaminantes.

El disolvente rico en contaminantes contiene el H₂S y otros compuestos de azufre absorbidos, contiene también el CO₂ absorbido y un porcentaje importante de hidrocarburos que llegan a ser coabsorbidos en el absorbedor principal.

El solvente rico en compuestos de azufre proveniente del absorbedor principal se somete a expansión en un tanque de expansión ("flash", en inglés) **(2)** previo descenso de presión para recuperar los hidrocarburos que pudieran haber sido absorbidos de la corriente de gas combustible. Los vapores de dicha etapa de expansión **(2)** son tratados en una segunda columna de absorción de gas combustible **(3)**. El solvente rico del absorbedor de gas combustible se combina con el solvente rico del absorbedor principal en el mismo tanque **(2)**.

Del tanque **(2)** sale la corriente de solvente rico en compuestos de azufre y fluye hacia la sección de regeneración de donde se obtiene la corriente de gas ácido y el solvente gastado que es reutilizado en los absorbedores.

El intercambio de calor entre el solvente rico y pobre **(4)** ayuda a minimizar el tamaño del regenerador y la carga térmica en el rehervidor y en el enfriador de solvente pobre.

En la torre de desorción **(5)**, el disolvente es regenerado por reversibilidad de los enlaces entre la amina y los gases ácidos a temperaturas elevadas y presiones reducidas. El calor del rehervidor provee energía para revertir los enlaces químicos, para proporcionar el calor sensible al disolvente y para eliminar los vapores.

Los vapores que salen de los domos del regenerador **(5)** ingresan a un condensador antes de ser emitidos a la atmósfera, con el fin de eliminar las trazas de agua y disolvente contenidos en la corriente de gas tratado.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Con dicha condensación también se puede evitar la pérdida de disolvente. De hecho, las pérdidas de disolvente con este proceso no exceden el 25% del total alimentado al proceso.

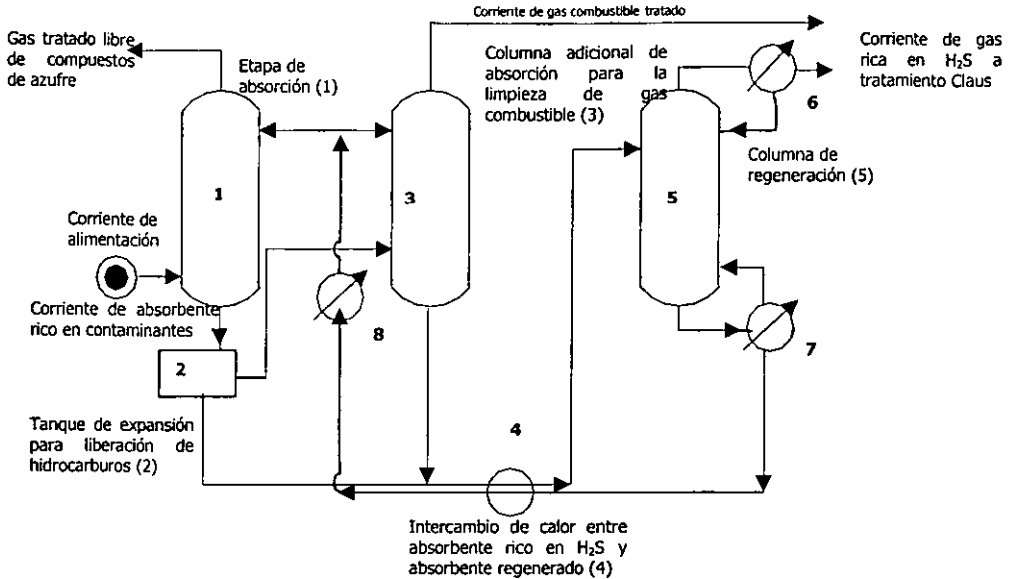


Figura 4.5 Diagrama del proceso Sulfinol (Shell Sulfinol Process, 2000)

Simbología de la Figura 4.5

- | | |
|-----|---|
| (1) | Columna de absorción |
| (2) | Tanque de expansión de torre de absorción (1) |
| (3) | Columna de absorción del gas combustible |
| (4) | Intercambiador de calor absorbente/absorbente regenerado |
| (5) | Columna de regeneración del absorbente |
| (6) | Condensador de la columna de regeneración |
| (7) | Rehervidor de la columna de regeneración |
| (8) | Sistema de recuperación de calor de la columna de absorción |

Sin embargo, se ha visto que este tipo de disolventes que interaccionan químicamente con los compuestos a tratar no son del todo eficientes para una alta eliminación de H_2S (Burmester y McAlister, 1998).

Ante ello, **Exxon Research y Engineering Co (EEUU)** patentó en 1984 un proceso de tratamiento que involucra el uso de disolventes conocidos como "*disolventes físicos*" que, en contraste con los disolventes de amina, no se combinan químicamente con los compuestos del gas (Pan y Stogryn, 1984).

La mayoría de los disolventes físicos conocidos son capaces de absorber simultáneamente todos los compuestos ácidos indeseables en el gas con tan sólo una etapa de lavado. Los disolventes físicos comerciales son dimetiléter de polietilenglicol, N-metil pirrolidona, metanol y carbonato de propileno. Pero se ha observado que la mayoría de los disolventes físicos utilizados hasta la fecha llegan a solubilizar también hidrocarburos. En el proceso de **Exxon Research** se observa que el uso de compuestos heterocíclicos como absorbentes presentan relaciones de absorción relativamente altas de compuestos ácidos/hidrocarburos pues hay baja solubilidad de hidrocarburos por la naturaleza "más polar" de los disolventes que se proponen además de presentar altos puntos de ebullición, lo que garantiza la disminución de pérdidas por evaporación del disolvente durante el proceso (Pan y Stogryn, 1984).

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

De modo general estos procesos incluyen una etapa de absorción, donde se lleva a cabo el contacto del disolvente físico (por ejemplo, hidroxialquil pirrolidona) con la corriente de gas a tratar y una segunda etapa de desorción donde los gases ácidos son removidos del disolvente físico.

Un disolvente de hidroxialquil pirrolidona puede ser: N-Hidroxietil-2-pirrolidona, N-(3-hidroxipropil)-2-pirrolidona, n-(2-hidroxipropil)-2-pirrolidona y mezclas de los mismos. Se manejan mezclas de agua/disolvente en concentraciones de 5 a 15% en peso de disolvente.

La presión de operación en este tipo de procesos es mayor que la atmosférica (3000 a 8000kPa) y los intervalos de temperatura que se manejan son de 20 a 40°C. La regeneración se lleva a cabo por reducción de presión en al menos dos etapas de expansión (tanque "flash", en inglés).

4.2.5 Descripción de procesos de tratamiento por absorción en *disolventes físicos* (Pan y Stogryn, 1984)

De acuerdo con el diagrama presentado en la Figura 4.6, los procesos de absorción con disolventes físicos cuentan con una columna de absorción **(1)**. El gas ingresa a la columna por el fondo a una presión de 1,000 a 10,000 kPa y entra en contacto con el disolvente físico que se encuentra a una temperatura entre 0 y 50°C.

La columna de absorción se compone de dos secciones, una sección alta y una sección baja. La absorción del H₂S se da en la porción baja de la columna y en la porción alta se lleva a cabo la absorción de CO₂. El gas purificado sale de la columna por el domo.

La solución de absorbente rica en H₂S y CO₂ se extrae de la columna de absorción y se dirige a un tanque de expansión (tanque "flash") **(2)**, donde el CO₂ liberado del absorbente sale del proceso y el gas absorbente ahora rico en H₂S es transportado a un tanque de regeneración **(3)** donde se libera el H₂S que es dirigido a tratamiento (un proceso Claus es la opción típica). La regeneración se lleva a cabo con vapor de agua.

El absorbente regenerado regresa al absorbedor y es reutilizado. En algunas modificaciones del proceso, el disolvente rico en CO₂ se extrae de la sección alta de absorción y es dirigido a un tanque de expansión **(4)** para liberar el CO₂ puro y los gases de cola en un segundo tanque de expansión **(5)**.

El absorbente rico en CO₂ se dirige a un tanque de desorción **(3)** donde se da una segunda etapa para regenerar el disolvente. El absorbente regenerado de **(3)** regresa a la columna de absorción **(1)**.

A continuación en la Tabla 4.1 se presenta una comparación de solubilidad y selectividad de los diferentes disolventes físicos utilizados comercialmente:

Tabla 4.1 Solubilidad y selectividad de disolventes físicos (Pan y Stogryn, 1984)

Disolvente	Solubilidad a 25°C				Selectividad		
	g*L/atm						
	H ₂ S	C ₃ H ₈	CO ₂	H ₂ S/C ₃ H ₈	CO ₂ /C ₃ H ₈	H ₂ S/CO ₂	Punto de fusión, °C
NHP ⁽¹⁾	29.2	1.29	3.87	22.6	3.0	7.5	295
NMP ⁽²⁾	39.8	3.95	3.4	10.1	0.86	11.7	202
Carbonato de propileno	13.2	2.6	3.7	3.8	1.42	3.6	240
DMETEG ⁽³⁾	26.0	4.65	3.6	5.6	0.77	7.2	276
Metanol	15	6.8	3.5	2.2	0.51	4.3	64.7

⁽¹⁾N-hidroxietil-2-pirrolidona

⁽²⁾N-metil pirrolidona

⁽³⁾Dimetiléter de tetraetilenglicol

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

En la Tabla 4.1 puede observarse que la NHP utilizada en el proceso patentado por Exxon Research presenta la solubilidad del hidrocarburo propano más baja comparada con el resto de los disolventes mencionados así como la selectividad más alta ante la absorción de H₂S y CO₂. Esta ventaja aunada a su alto punto de ebullición, 295°C, lo hace un disolvente físico excelente para la eliminación de compuestos ácidos en corrientes gaseosas.

Es así como el uso de este tipo de disolventes reduce la pérdida de hidrocarburos en los gases y presenta además puntos de ebullición más altos, lo cual evita la pérdida de disolvente durante el proceso de tratamiento.

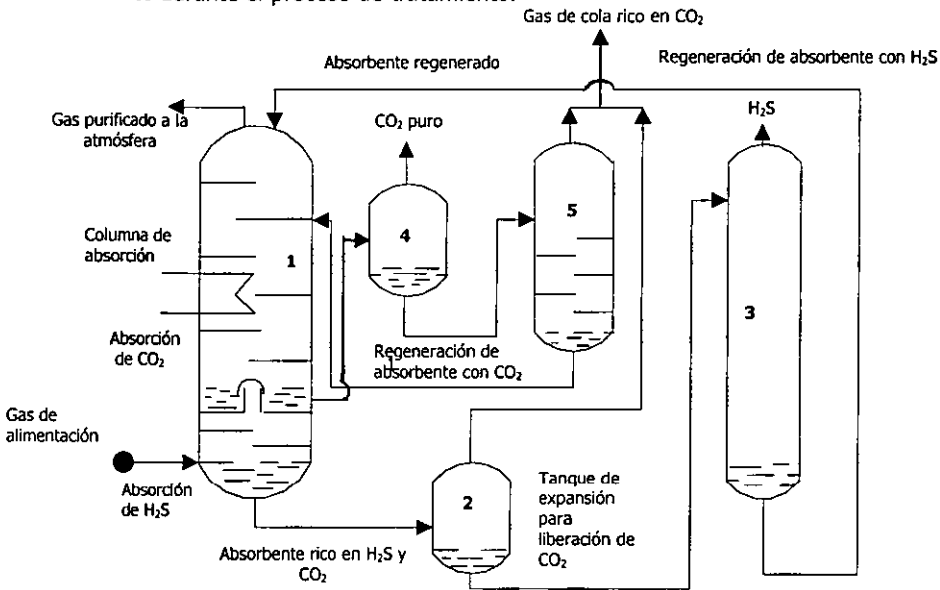


Figura 4.6 Diagrama general de un proceso de tratamiento por disolventes físicos (Pan y Stogryn, 1984)

Simbología de la Figura 4.6

- (1) Columna de absorción
- (2) Tanque de expansión para liberar CO₂
- (3) Columna de regeneración del absorbente
- (4) Tanque de expansión para liberar CO₂ (esta parte del proceso es opcional, ver texto)
- (5) Columna de regeneración del absorbente (para parte opcional del proceso, ver texto)

Union Carbide Co. también ha patentado un proceso de absorción con disolvente físico que comercialmente se conoce como *Selexol*®.

4.2.6 Descripción del proceso *Selexol* (Selexol, 1998)

Actualmente operan en el mundo más de 50 plantas que utilizan el proceso *Selexol*. Este proceso se ha propuesto para la eliminación selectiva o combinada de los diferentes compuestos de azufre mediante un proceso de absorción (H₂S, RSH, CS₂, COS, CO₂), agua, hidrocarburos e hidrocarburos clorados u oxigenados y compuestos orgánicos volátiles. Este proceso está enfocado a proyectos de endulzamiento de gas natural, gases provenientes de oxidaciones parciales, gases provenientes de procesos de gasificación de carbono y para proyectos de limpieza del aire.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Como productos se obtienen gases tratados con menos de 1 ppm de azufre y concentraciones de CO_2 que alcanzan los niveles de ppm, además de la corriente rica en H_2S que puede ser dirigida a tratamientos Claus.

El absorbente "Selexol" es un disolvente físico capaz de absorber varios compuestos gaseosos de carácter ácido en función de sus presiones parciales. La regeneración del absorbente se da por una reducción de la presión del disolvente rico y esencialmente no se requiere calor para la etapa de regeneración (Figura 4.7).

El gas de alimentación entra a una torre de absorción (1), donde los contaminantes son absorbidos en el disolvente "Selexol". El disolvente "rico" proveniente del fondo de la columna de absorción se recircula a un tanque de expansión (2) para separar la corriente ácida del absorbente y recomprimir cualquier producto que pudiera haber sido coabsorbido del gas. Finalmente, mediante una reducción de presión (3), se libera el gas tratado a la atmósfera. En algunos casos el absorbente se regenera en una columna de lavado (4) liberando gas rico en compuestos de azufre, el absorbente regenerado que se enfría (5) y se envía nuevamente a la primera etapa de absorción (1).

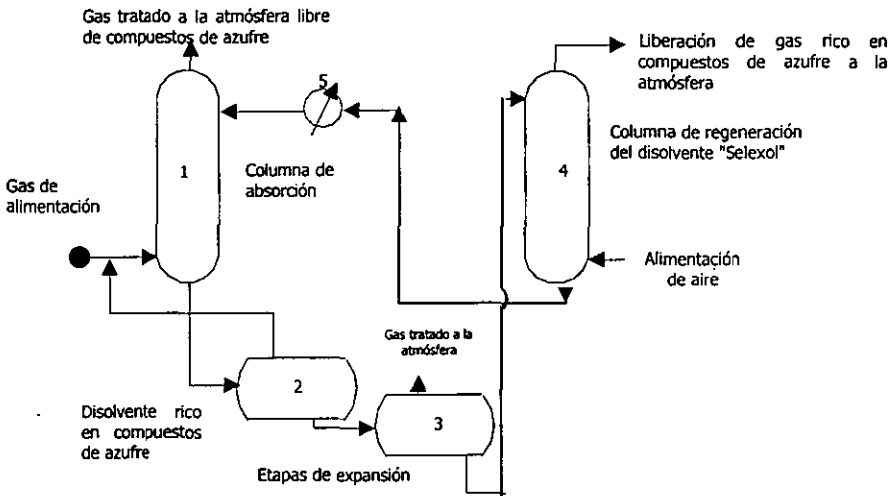


Figura 4.7 Diagrama del proceso Selexol (1998)

Simbología de la Figura 4.7

- | | |
|-----|---|
| (1) | Columna de absorción |
| (2) | Primera etapa de expansión |
| (3) | Segunda etapa de expansión |
| (4) | Columna de regeneración |
| (5) | Sistema de enfriamiento previo a columna de absorción |

Cuando se va a dar tratamiento a corrientes gaseosas con importantes concentraciones de CO_2 (aquellos casos en los que la relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ es 4:1 o mayores) es necesario aplicar procesos diseñados especialmente para estos casos.

Las mezclas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ son comunes en algunos procesos industriales como los de gasificación de carbón o aceites con alto contenido de H_2S . Por ejemplo, la gasificación con vapor y aire de carbón con azufre para la producción de gas con un bajo contenido calorífico. Este tipo de gases comúnmente contienen de un 0.5 a un 2% de H_2S y de un 8% a un 16% de CO_2 (base molar). Cuando estos gases serán utilizados en ciclos de generación de calor es altamente deseable promover la eliminación de H_2S y no así la eliminación de CO_2 , ésta deberá ser lo más baja posible.

Logrando niveles bajos de H₂S en estos gases de combustión se minimiza la producción de SO₂ en los gases de salida de estos ciclos de generación de energía. Está comprobado que la eliminación de H₂S presente en el gas antes de la combustión es mucho menos costosa y más eficiente que la eliminación de SO₂ de los gases producto de la combustión (**McCrea y Field, 1981**).

La minimización de la eliminación de CO₂ de este tipo de gases es deseable por las siguientes razones:

1. En generación de energía, reducir el CO₂ implica reducir el volumen del gas y, por tanto, la eficiencia del ciclo disminuye de manera importante.
2. La eliminación de CO₂ implica gasto de energía y, por tanto, reduce la eficiencia energética del proceso.
3. La eliminación de grandes cantidades de CO₂ complica el tratamiento de la mezcla CO₂/H₂S removida del gas. Este tipo de mezclas son las que generalmente son tratadas en el proceso Claus y como se he dicho la operación de una unidad Claus se vuelve ineficiente cuando el contenido de H₂S en la mezcla CO₂/H₂S cae por debajo del 15%. Por eliminación selectiva de H₂S de un gas que tiene una relación alta de CO₂/H₂S la mezcla recuperada puede ser enriquecida en H₂S hasta en un 6% de tal manera que el gas que ingresaría a la unidad Claus podría ser tratado con eficiencias razonables.

Un proceso para dar tratamiento a este tipo de gases es el proceso *Benfield*[®] patentado en 1982 por **Benfield Corporation (EEUU)**.

4.2.7 Descripción del proceso *Benfield*, (McCrea y Field, 1981)

La eliminación selectiva de H₂S de mezclas gaseosas que contienen H₂S y CO₂ puede ser completada con un lavado de la mezcla gaseosa con soluciones acuosas de carbonato de potasio ya que existe una marcada diferencia en la rapidez de absorción de H₂S con respecto a la absorción de CO₂. En general, la rapidez de absorción de H₂S es 10 veces mayor que la del CO₂. Adicionalmente, se toman ventajas de esta diferencia en la cinética de absorción mediante el diseño de columnas de absorción con capacidad de transferencia de calor relativamente bajas, lo cual limita la cantidad de CO₂ absorbido además de que se trabajan tiempos de residencia bajos limitando el contacto del CO₂ con la solución absorbente sin alterar la absorción del H₂S.

Para el proceso que se describe en la Figura 4.8, los absorbentes a utilizar son soluciones acuosas de carbonatos metálicos alcalinos.

Se utiliza un sistema de absorción cíclica en el cual la solución absorbente se hace circular en una columna de absorción que opera a contracorriente a temperaturas elevadas y presiones superiores a la atmosférica donde ocurre la absorción selectiva de H₂S continuando con un regenerador que opera a presión atmosférica donde los gases absorbidos son liberados por reducción de presión y por contacto con vapor de agua a contracorriente (Figura 4.8).

El gas de alimentación se satura con vapor conforme entra al sistema (1), el calor que contienen los gases es utilizado para calentar la solución de lavado y generar vapor. El gas alimentado abandona el rehervidor y pasa por un tanque de eliminación de condensados (2).

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

El gas a tratar se dirige a los fondos de la columna empacada de absorción **(3)** donde se lleva a cabo el contacto gas/líquido. El empaque de la columna es preferentemente: Anillos Rashig o Pall o sillas Berl o Intalox.

La solución absorbente utilizada es preferentemente carbonato de sodio o de potasio. En el caso de carbonato de potasio se maneja a concentraciones de 20 a 35% en peso. Estas soluciones suelen contener inhibidores de corrosión como pequeñas cantidades de vanadato de potasio.

El gas alimentado ingresa en el fondo de **(3)** con un flujo ascendente en contracorriente con la solución de lavado que se introduce por la parte alta de la misma columna. El contacto gas/líquido se da en la sección empacada donde se absorbe selectivamente el H₂S junto con un poco de CO₂.

La columna de absorción deberá operar a una presión por encima de la atmosférica $1.7 \cdot 10^3$ a $1.1 \cdot 10^4$ kPa mientras que la temperatura de absorción típicamente se maneja en los intervalos de 80 a 120°C.

La solución absorbente, ahora rica en H₂S, se acumula en el fondo de la columna de absorción y se conduce a una válvula de reducción de presión **(4)** para alcanzar las condiciones de presión en el domo de la columna de regeneración **(5)** y fluye de modo descendente.

Conforme la solución entra por el domo se libera inmediatamente el H₂S junto con la porción de CO₂ que pudo haber sido absorbida debido a la disminución de presión que se da en la válvula **(4)** y conforme ocurre la desorción los gases son liberados por los domos de la columna de regeneración y enfriados **(6)** para ser dirigidos a tratamiento.

Se logran mejores desorciones cuando, a contracorriente en el equipo de regeneración, fluye vapor de agua que es producido al enfriar la corriente de alimentación **(1)**.

La presión en la columna de regeneración es usualmente cercana a la atmosférica con el fin de que inmediatamente después de que el gas es liberado del disolvente éste pueda ser dirigido a la unidad de recuperación de azufre tipo Claus.

La solución de absorbente que ha sido regenerada se colecta en el fondo de la columna de regeneración **(2)** y se hace circular por el rehervidor donde se incrementa la temperatura por contacto con la corriente de alimentación.

Para ejemplificar el desempeño de este proceso, en la Tabla 4.2 se presentan las características de entrada de una corriente de gas tratada con el proceso Benfield, y por otro lado, en la Tabla 4.3 se presentan los porcentajes de eliminación de azufre y otros compuestos con el mismo proceso.

Tabla 4.2 Ejemplo de aplicación proceso Benfield (Mc Crea y Field, 1981)

Compuesto	Porcentaje en mol Corriente de entrada
CO ₂	15
H ₂ S	1
N ₂	49
CO	17
H ₂	17
Hidrocarburos	1

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Tabla 4.3 Resultados de eliminación, ejemplo de aplicación proceso Benfield (McCrea y Field, 1981)

% H ₂ S en el gas purificado	0.08%
% de H ₂ S removido	92.5%
% de CO ₂ en el gas purificado	10.6%
% de H ₂ S del gas que sale del regenerador	15.5%
% de CO ₂ del gas que sale del regenerador	84.5%

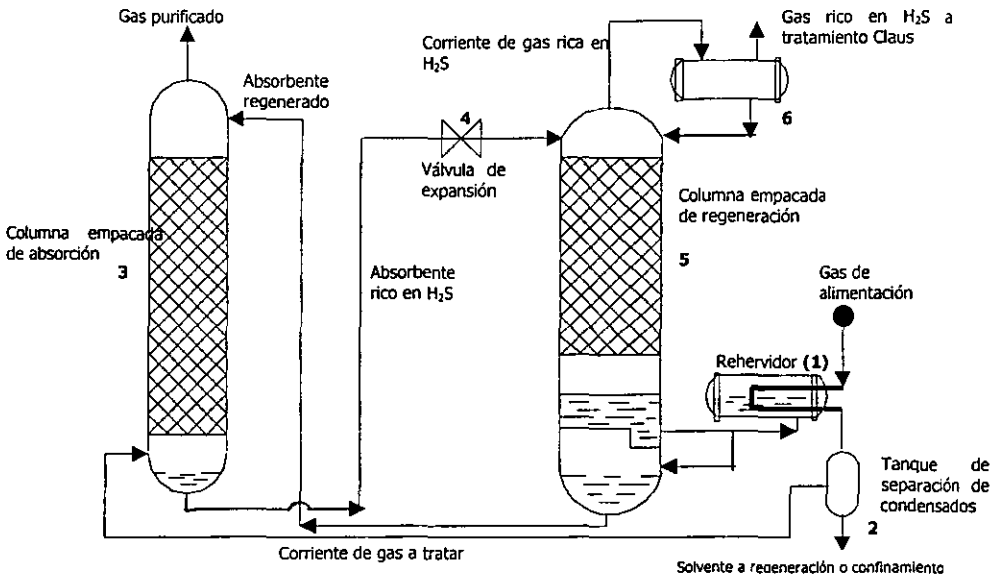


Figura 4.8 Diagrama del proceso Benfield (McCrea y Field, 1981)

Simbología de la Figura 4.8

- (1) Rehervidor de la columna de regeneración
- (2) Tanque de separación de condensados
- (3) Columna de absorción
- (4) Válvula de expansión
- (5) Columna de regeneración
- (6) Condensador de la columna de regeneración

Otros procesos también de recirculación o regeneración son aquellos en los que todos los compuestos de azufre presentes en el gas a tratar son convertidos mediante una reacción de hidrogenación a H₂S para producir corrientes ricas en el compuesto que regresan al tratamiento original Claus.

Un ejemplo típico de estos procesos de recirculación es el proceso **SCOT®** patentado por **Shell Oil Company, EEUUA**. Este proceso ejemplifica una variación de tratamiento complementario al Claus del tipo recirculado en donde todos los compuestos de azufre son convertidos por hidrogenación a H₂S para enriquecer a la corriente gaseosa en dicho compuesto y que ésta pueda regresar a la unidad Claus y así recuperar el azufre en forma elemental.

4.2.8 Descripción del proceso SCOT (Verloop et al, 1979)

El proceso SCOT es utilizado para tratar los gases de cola de unidades Claus que presentan concentraciones típicas de menos de 30% de H₂S, entre 20 y 95% de CO₂ y entre 0.1 y 2.5% de COS. Combinado con un Proceso Claus la recuperación total de azufre llega a ser hasta de 99.3%.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

El proceso **SCOT** puede dar tratamiento a corrientes gaseosas que, además de contener H₂S y CO₂ en concentraciones importantes, tienen otros compuestos de azufre como COS, CS₂, alquilmcaptanos y dialquilmcaptanos.

La ventaja de este proceso es que puede dar tratamiento a corrientes con contenidos importantes de H₂S sin importar las concentraciones de CO₂ en el gas que también pueden llegar a ser elevadas. Separar al CO₂ del resto de la corriente es importante porque, como se mencionó anteriormente, la presencia de altas concentraciones de CO₂ en los gases que ingresan a tratamiento en plantas Claus es perjudicial para la eficiencia del proceso.

En la Figura 4.9 se muestra el diagrama del proceso SCOT. En dicho proceso el gas proveniente de la unidad Claus pasa a un mezclador **(1)** donde se combina con el gas reductor. Este gas reductor se compone de una mezcla de H₂ y CO. Posteriormente, el gas a tratar ingresa al proceso en la etapa **(2)** que consiste en un reactor de reducción donde todos los compuestos de azufre son convertidos a H₂S.

Dicho reactor opera preferentemente a temperaturas en el intervalo de 200 y 350°C. Es importante considerar este intervalo de temperaturas ya que como se sabe siempre habrá presentes trazas de azufre elemental en la corriente gaseosa y, por tanto, es importante trabajar por arriba del punto de ebullición del azufre elemental evitando además la contaminación del catalizador por la presencia de este compuesto en forma líquida o sólida.

También es necesario mencionar que usualmente los efluentes provenientes de unidades Claus abandonan la última etapa de condensación de azufre a temperaturas en el intervalo de 130 a 170°C, por lo que habrá que precalentar el gas antes de que éste ingrese al proceso.

Como catalizador para la reacción de reducción se recomienda el uso de metales sulfurados del Grupo VI, preferentemente: Molibdeno; tungsteno y cromo y del Grupo VIII, preferentemente: Cobalto, níquel y hierro. Es recomendable la mezcla de los metales de ambos grupos, que deberán ser soportados en óxidos inorgánicos. Dos mezclas recomendadas especialmente para esta aplicación son: Ni/Mo/Al₂O₃ o bien Co/Mo/Al₂O₃.

La reacción se lleva a cabo en presencia de una mezcla de H₂/CO, que puede obtenerse a partir de la combustión de alguna corriente de hidrocarburos. Puede utilizarse sólo H₂ pero es recomendable incluir CO ya que su capacidad de reducción es equivalente a la del H₂ y porque, en presencia de agua el CO reacciona como sigue:



de tal manera que, al producir H⁺ *in situ*, acelera la reducción del H₂S. Con este fin es preferible que la relación H₂/CO sea de 4:1.

La mezcla de gas a tratar con el gas reductor se da en el incinerador **(1)** que opera como paso previo a la zona de reacción. Los mezcla de gas reducido que sustancialmente contiene H₂S, CO₂ y N₂ sale de la etapa de reacción **(2)** para ingresar a la etapa de absorción/regeneración selectiva de H₂S **(4)**.

Para ello es necesario enfriar **(3)** los gases en un intervalo de temperatura de 6 a 60°C en presencia de carbón activado y agua para retirar el agua presente en el gas. Una vez enfriados los gases ingresan al equipo de absorción (es recomendable el uso de columnas empacadas o de platos) donde por contacto con el disolvente líquido regenerable se absorberá la mayor parte de H₂S.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Los gases que no fueron absorbidos, principalmente CO₂ y N₂, se liberan de (4) para ser incinerados y luego liberados a la atmósfera. La incineración (5) previa a la liberación de los gases a la atmósfera se recomienda para eliminar el H₂S remanente. Los procesos de oxidación directa son los mas recomendados para estos casos.

Por otro lado, el disolvente rico en H₂S se regenera para ser reutilizado en la absorción y la corriente de gas liberado rico en H₂S regresa a la unidad recuperadora de azufre (Planta Claus, zona denominada en el texto como (6)).

El disolvente recomendado para esta última etapa del proceso es una solución acuosa de polialcalinoamina en concentraciones molares de 1 a 3.

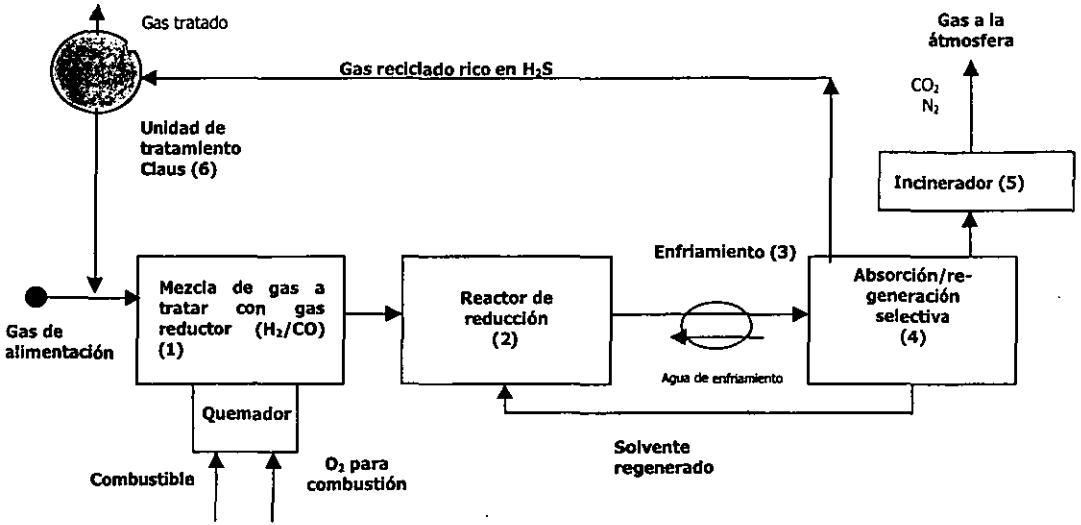


Figura 4.9 Esquema de proceso SCOT (Verloop et al, 1979)

- Simbología de la Figura 4.9
- (1) Mezclador de gases
 - (2) Reactor de reducción
 - (3) Sistema de recuperación de calor del reactor de reducción
 - (4) Sistema de regeneración del absorbente
 - (5) Incinerador
 - (6) Unidad Claus

4.2.9 Descripción del proceso Resulf(1998)

El proceso Resulf en sus versiones Resulf, Resulf-10 y Resulf-MM es fácilmente adaptado a las unidades recuperadoras de azufre. Tienen como ventaja una mínima caída de presión y pueden usar disolventes especiales para optimizar costos de operación. Dependiendo de la unidad Resulf utilizada se obtienen corrientes de gas con diferentes concentración de H₂S en el gas de salida:

RESULF	Concentración a la salida (ppm de H ₂ S)	Disolvente
Resulf MM	1000	Amina primaria de DEA, MEA o MDEA
Resulf	150	MDEA general
Resulf 10	10	MDEA formulado con aminas especiales

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Los dos primeros emiten gases que deben ser incinerados, mientras que el último emite gases que pueden ser directamente liberados a la atmósfera.

Resulf opera tratando a los gases provenientes de las unidades recuperadoras de azufre. Dichos gases son calentados en el intercambiador de calor (1) como se observa en la Figura 4.10. Posteriormente son mezclados con H_2 que es utilizado como agente reductor (2). Todo el SO_2 , azufre elemental y otros compuestos de azufre como COS, CS_2 son reducidos a H_2S en un primer reactor (3). El gas a alta temperatura se enfría mediante contacto con agua de enfriamiento (4) para finalmente ser tratado en una columna de absorción (5) donde por domos se libera el gas limpio que se dirige a incineración y por fondos se maneja el absorbente rico en H_2S que finalmente se separa del absorbente en la etapa de regeneración (6) para ser recirculado a la unidad recuperadora de azufre y el absorbente limpio regresa a la etapa de absorción (5).

Este proceso fue patentado por TAP, Inc y en sus diferentes versiones cuenta con 30 plantas operando en el mundo.

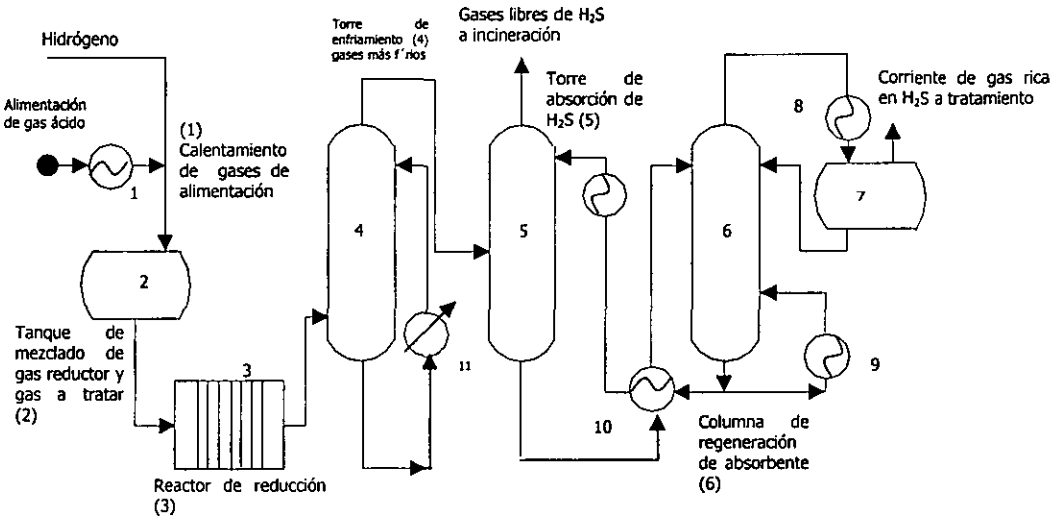


Figura 4.10 Diagrama del proceso Resulf (Result Recovery Unit, 1998)

Simbología de la Figura 4.10

- | | |
|------|--|
| (1) | Sistema de calentamiento de los gases a tratar |
| (2) | Mezclador de gases |
| (3) | Reactor de reducción |
| (4) | Columna de enfriamiento |
| (5) | Columna de absorción |
| (6) | Columna de regeneración del absorbente |
| (7) | Tanque de expansión |
| (8) | Condensador de la columna de regeneración |
| (9) | Rehervidor de la columna de regeneración |
| (10) | Sistema de recuperación de calor de la columna de regeneración |
| (11) | Intercambiador de calor para enfriar los gases |

4.2.10 Descripción del proceso *Beavon* (Beavon, 1998)

El proceso *Beavon* (Figura 4.11) fue patentado por Parsons Energy y Chemicals Group, Inc. and UOP y del cual se encuentran más de 100 plantas operando en el mundo. Este proceso se fundamenta en la conversión de todos los compuestos de azufre a H_2S . El gas de alimentación es llevado a la temperatura de reacción mezclándolo con gases, producto de la combustión (1) del gas, que se lleva a cabo con una deficiencia de aire para proveer el hidrógeno y el monóxido de carbono suficientes para la conversión absoluta a H_2S . La mezcla de gases atraviesa un lecho catalítico (2), donde todos los compuestos de azufre se convierten en H_2S por hidrogenación e hidrólisis. El producto es una corriente de gas rico en H_2S . La corriente de gas hidrogenado se enfría en un generador de vapor (3), por contacto directo con una solución amortiguadora (4), para luego ser enviado a tratamiento de H_2S en una unidad Claus. La temperatura de operación se encuentra entre 288 y 399°C. El proceso necesariamente debe ser complementado por una segunda etapa de separación o conversión del H_2S . Del proceso Beavon existen dos versiones:

Beavon - absorción de H_2S (5): Tal y como se mencionó anteriormente, para la eliminación de H_2S se han propuesto varios procesos basados en el uso de absorbentes capaces de eliminar al ácido del gas, entre ellos y como propuesta para estos casos se encuentra el proceso de absorción en MDEA (*Metildietanolamina*). Con esta alternativa se logra disminuir la concentración hasta 10 ppm de H_2S y la corriente rica en H_2S podrá ser recirculada al proceso Claus para la recuperación de azufre.

Beavon - Otros: Es una alternativa del mismo proceso Beavon con algún otro tratamiento de tipo catalítico que se encargará de la conversión del H_2S a azufre elemental (6).

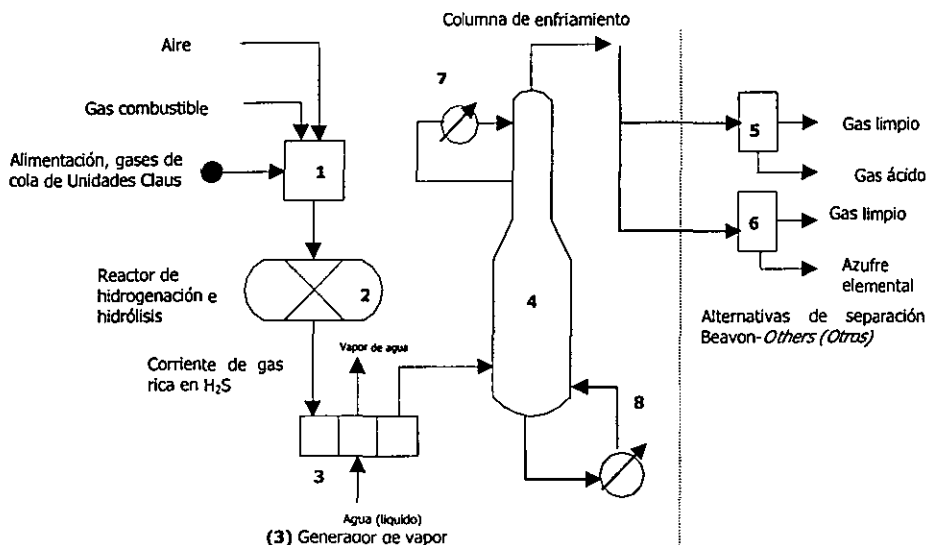


Figura 4.11 Diagrama del proceso Beavon (1998)

Simbología de la Figura 4.11

- (1) Mezclador
- (2) Reactor de hidrogenación e hidrólisis
- (3) Generador de vapor
- (4) Columna de enfriamiento
- (5) A unidad Beavon-absorción
- (6) A unidad Beavon - otros
- (7) Condensador de la columna de enfriamiento
- (8) Rehervidor de la columna de enfriamiento

4.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN DIRECTA

Existen muchos procesos conocidos para el tratamiento de H₂S. Como ya ha mencionado anteriormente en otras secciones, en algunos procesos el H₂S primero es concentrado por medio de un líquido absorbente y, posteriormente, es regenerado mediante su conversión a azufre elemental. Algunas ocasiones es posible omitir el primer paso concentrando el H₂S y convirtiéndolo directamente a azufre elemental. En este caso la condición es que el resto de los componentes del gas que no contienen azufre no sean reactivos. Dichos procesos son denominados de oxidación selectiva **(Berben y Geus, 1991)**.

En el proceso Claus se da la oxidación directa de H₂S a azufre elemental pero esta reacción no es cuantitativamente completa (Ec 4.53):



De acuerdo con esto, hay cantidades remanentes de H₂S y SO₂. Como el H₂S contenido en el gas residual es alto, el gas debe ser sometido a combustión y, de este modo, el H₂S y todos los compuestos de azufre presentes son oxidados a azufre elemental **(Berben y Geus, 1991)**.

Un proceso propuesto para la oxidación de H₂S a azufre elemental por oxidación directa es aquel en el cual el H₂S pasa junto con un gas oxidante sobre un catalizador en un reactor tubular. El catalizador es generalmente bauxita (óxido de aluminio) y silicato de aluminio. La efectividad del proceso, es insuficiente ya que no se puede evitar la formación de SO₂, debido a las bajas temperaturas a las que ocurre la reacción. La relación H₂S/SO₂ encontrada en el gas producido hace suponer que dicha formación de SO₂ está parcialmente conectada con el establecimiento parcial de equilibrio de la reacción de Claus **(Berben y Geus, 1991)**.

Las reacciones paralelas que afectan la eficiencia son:

1. La oxidación continua de azufre



2. La reacción de Claus revertida:



donde el azufre formado reacciona con el vapor de agua formando nuevamente H₂S y SO₂.

3. La sulfatación del catalizador, por ejemplo:



convirtiendo a los óxidos metálicos (MeO) en especies sulfatadas y reduciendo la actividad del catalizador.

4. La formación de SO₃ (sobre algunos óxidos metálicos)



5. La condensación del azufre formado sobre el lecho catalítico que ocurre al trabajar por debajo del punto de ebullición del azufre.

De modo general, los gases de cola que contienen azufre elemental y agua en concentraciones de 10 a 40% provocan la reacción revertida de Claus (**Berben y Geus, 1991**).

Por lo anterior, estos métodos tienen desventajas tecnológicas por la necesidad de etapas adicionales de enfriamiento/calentamiento, recuperación de azufre e hidrogenación, seguida por una etapa para la eliminación de agua (**Berben y Geus, 1991**).

Otra circunstancia considerable en un proceso de oxidación selectiva es que, generalmente, se necesitará exceso de oxígeno para la prevención de las fugas de H₂S sin reaccionar. Sin embargo, es este exceso de oxígeno el que incrementará la oxidación continua del azufre elemental formado, lo cual afecta la eficiencia del proceso.

Un proceso en el cual la selectividad no se vea afectada es altamente deseable y es debido a esto que, en 1991 fue patentado por **Veg-Gasinstituut N.V.**, un proceso que promete alta selectividad (**Berben y Geus, 1991**).

4.3.1 Descripción de un proceso de oxidación catalítica selectiva (Berben y Geus, 1991)

El objetivo es promover un nuevo proceso que opere con un catalizador de oxidación selectiva para azufre elemental que prevenga la ocurrencia de reacciones paralelas mientras que la reacción principal $H_2S + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{n} S_n$ ocurra con un grado de conversión y selectividad altos.

El catalizador propuesto tiene un soporte en el cual la superficie expuesta a la fase gaseosa y a las condiciones de reacción no exhibe propiedades alcalinas y contiene un compuesto catalíticamente activo con un área de 20 m²/g y menos del 10% de volumen total de peso con un radio de poro entre 5 y 500 Å.

El material catalíticamente activo está presente en un 0.1% en peso calculado sobre la masa total del catalizador. El material catalíticamente activo es preferentemente un óxido metálico o una mezcla de óxidos de diferentes metales.

Es sabido que los sitios alcalinos en la superficie del catalizador aceleran el equilibrio de la reacción de Claus



Para evitar la presencia de SO₂ en el sistema se recomienda regenerar frecuentemente el catalizador reduciendo la existencia de condiciones alcalinas. La presencia de SO₂ es indeseable porque éste podría inhibir la oxidación directa del H₂S a azufre elemental; la ocurrencia de una reacción de Claus en un proceso de oxidación de H₂S es contraproducente.

El proceso de oxidación se lleva a cabo adicionando el gas que contiene H₂S con oxígeno a relaciones molares reguladas de O₂/H₂S (0.5 a 5). En estas condiciones todos los compuestos de azufre pueden ser oxidados. Este proceso es recomendado para corrientes gaseosas con una concentración de H₂S de 1.5%. El esquema general se presenta en el la Figura 4.12.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Para una oxidación adecuada, la temperatura de entrada debe ser de 150°C y preferiblemente de 170°C. Esto se selecciona con base en que la temperatura del lecho debe ser mayor que el punto de ebullición del azufre formado. La temperatura máxima de operación de este proceso es de 300°C.

Cuando en la alimentación hay más del 1.5% de H₂S es necesario tomar medidas para prevenir fallas debido al calor liberado por la reacción. La temperatura en el reactor puede elevarse mucho. En este caso se deben incluir sistemas de enfriamiento para el reactor o bien distribuir al gas en varios reactores para regular la cantidad de oxígeno.

Además de la alta selectividad, una ventaja importante de los procesos de oxidación es que no se requiere remover agua antes de la etapa de oxidación. En algunas ocasiones, es preferible pasar los gases residuales primero por hidrogenación (con un catalizador de cobalto - molibdeno) para convertir todos los compuestos de azufre a H₂S, seguida por una etapa de absorción de H₂S. De este modo, el 98% de los compuestos de azufre son removidos en una sección previa a la hidrogenación logrando que el azufre recuperado sea del 100%.

En una variante del proceso, la hidrogenación es seguida de una oxidación selectiva en lugar de absorción y se alcanzan recuperaciones globales del 99.5 al 99.8%.

El proceso puede ser utilizado para desulfuración de gas combustible, gases de refinería, biógas, gases de hornos de coque y efluentes gaseosos de plantas químicas.

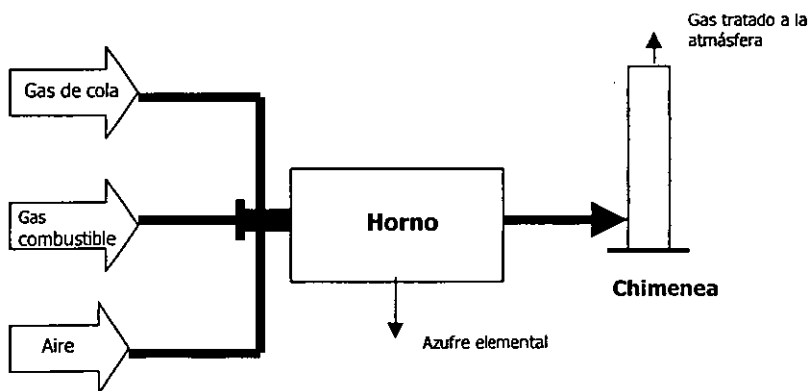
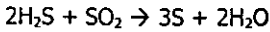


Figura 4.12 Esquema de proceso de una oxidación catalítica selectiva (Berben y Geus, 1991)

El proceso *Clauspol*[®], patentado por el **Institute Français du Pétrole, 1997 (Francia)**, es una alternativa de tratamiento interesante para los gases de cola de unidades Claus. El proceso trabaja también de acuerdo con la reacción que se ha definido como de oxidación directa en el cual, mediante la misma reacción Claus, se incrementa la recuperación de azufre en forma elemental con la diferencia de que, en este caso, la reacción se lleva a cabo en fase líquida (Viltrad et al, 1997).

4.3.2 Descripción del proceso *Clauspol* (Viltrad et al, 1999)

El proceso *Clauspol* se propone principalmente para el tratamiento de efluentes provenientes de unidades Claus. Los efluentes a tratar deberán contener únicamente H₂S y SO₂. La primera etapa del proceso es un reactor vertical que opera a contracorriente con un disolvente orgánico, donde el H₂S y el SO₂ contenido en el gas de alimentación será reducido a azufre en forma elemental. La reacción que ocurre es la misma que en un proceso Claus pero, en este caso, se lleva a cabo en fase líquida mediante el contacto con el disolvente orgánico que contiene como catalizador sales de ácido orgánico.



Ec 4.10

El reactor opera a contracorriente a una temperatura de 120°C, cuenta con dos lechos de contacto de empaque cerámico (sillas de montar Intalox o anillos Rashig). Para este proceso es necesario evitar el manejo de azufre sólido o líquido en el reactor, de ahí la importancia de trabajar a temperaturas por encima de los 120°C. Los disolventes propuestos y que con mayor frecuencia se utilizan son mono- o polialquilen glicoles o éteres de los mismos. Los catalizadores con los que normalmente se trabaja son sales de ácidos orgánicos como ácido benzoico y ácido salicílico. Una mezcla de disolvente y catalizador propuesta es polietilenglicol 400 y salicilato de sodio.

En la Figura 4.13 se observa cómo la corriente de alimentación ingresa por la parte baja del reactor **(1)** (por debajo de las dos zonas empacadas) y el disolvente ingresa por la parte alta del reactor (por encima de las dos zonas empacadas). Mediante el contacto de ambos flujos a contracorriente y a la temperatura propuesta se lleva a cabo la reacción para la producción de azufre elemental y agua. Es importante mencionar que esta reacción nunca se completa debido a que el H₂S y el SO₂ alcanzan el equilibrio con el azufre y el agua formadas. Por el domo se extrae la corriente de gas purificado el cual contiene vapor de azufre, vapor de agua y el H₂S y SO₂ que no reaccionó.

Este efluente se pone en contacto con el mismo disolvente orgánico utilizado para la reacción o con algún otro (se propone una mezcla del mismo PEG 400 con una solución de glicolato) a temperatura menor que el punto de solidificación del azufre (preferentemente 95°C) en un enfriador por contacto **(3)** de manera que se obtienen cristales de azufre en suspensión.

La mezcla de tres fases, gas, azufre sólido y disolvente líquido, se envía al separador **(4)** donde el líquido captura todo el azufre sólido formando una suspensión. Los cristales de azufre se separan del disolvente en al menos una zona de separación y el agua y vapor que no contienen más azufre son recuperados. También se recupera el disolvente agotado de azufre y se recircula a la zona de enfriamiento, no sin antes haber sido sometido a enfriamiento **(2)**. También es posible llevar a cabo una filtración para separar los cristales de azufre que pudieran permanecer en el disolvente.

El disolvente orgánico utilizado para la condensación de azufre puede ser enfriado de dos formas. Si el disolvente a utilizar es miscible con agua, puede ser enfriado por inyección de agua a una temperatura menor, misma que posteriormente al contacto con el gas efluente del reactor se evapora. Cuando el disolvente a utilizar para la condensación de azufre no es miscible con agua se utiliza intercambio de calor con agua de enfriamiento. Dependiendo de la disponibilidad de equipo, la temperatura a la cual debe ser enfriado este disolvente oscila entre los 50 y 100°C, siempre por debajo del punto de solidificación del azufre. El azufre sólido se extrae del separador y se bombea al fondo del reactor, cuya temperatura permite la fusión de azufre y, de este modo, podrá ser recuperado en forma líquida. La fase gaseosa purificada sale del separador **(4)**.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Un gas de cola de unidad Claus tratado con el proceso Clauspol presenta la recuperación de azufre que se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Composición típica de salida de una corriente gaseosa de una unidad Claus (Viltrad et al, 1999)

Componentes	% Vol en el gas de alimentación	% Vol en el gas de salida
H ₂ S	1.234	0.014
SO ₂	0.617	0.007
CO ₂	4.000	4.038
COS	0.015	0.006
CS ₂	0.015	0.004
N ₂	60	60.396
H ₂ O	34	35.384
Total de compuestos de azufre (expresado como azufre)	2.036	0.038

En el proceso Clauspol, la recuperación de azufre en forma elemental es de 98.13% para esta corriente tratada. Integrado con la planta Claus, la recuperación total de azufre es de 99.88% considerando que en la etapa Claus la recuperación de azufre es de 94%.

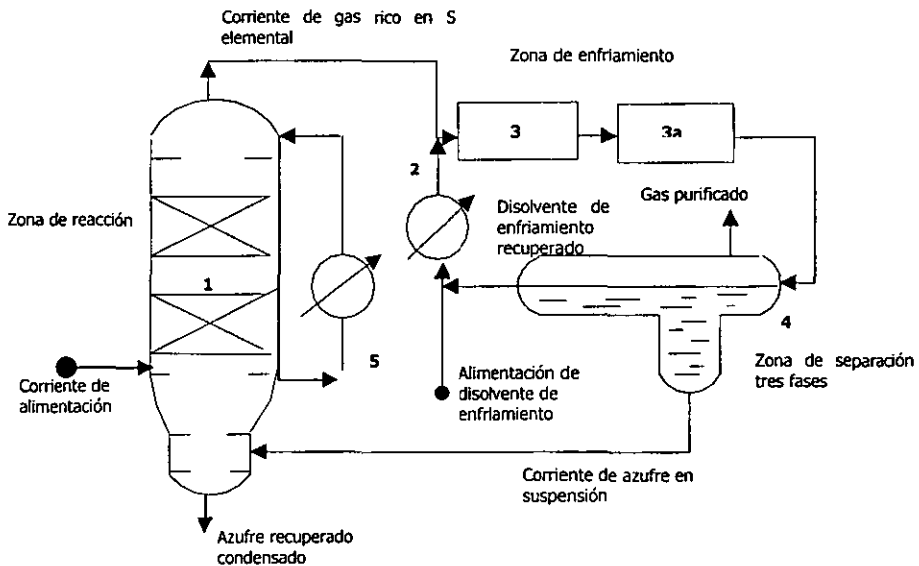


Figura 4.13 Esquema de proceso Clauspol (Viltrad et al, 1999)

Simbología de la Figura 4.13

- (1) Reactor en forma de columna empacada
- (2) Sistema de recuperación de calor
- (3) (3a) Sistema de enfriamiento
- (4) Tanque de separación de tres fases
- (5) Rehervidor del reactor (1)

4.3.3 Descripción del proceso *Clinsulf* (Heisel et al, 1997)

El proceso Clinsulf fue propuesto para el tratamiento de gases de cola de unidades Claus que operan tan sólo con una etapa térmica y una etapa catalítica para alcanzar recuperaciones por arriba del 99.3%.

El gas de cola de una unidad Claus que opera con una etapa térmica y una etapa catalítica contiene todavía compuestos de azufre (1 a 3% en volumen) que deben ser removidos. Dicha corriente gaseosa proveniente del proceso Claus, después de haber sido sometida a la condensación de azufre entra a un quemador (1) donde se alimentan también una corriente de gas natural y otra de aire u oxígeno para generar el gas de hidrogenación (Figura 4.14).

Los gases de cola del proceso Claus mezclados con el gas de hidrogenación ingresan al reactor de hidrogenación (2) donde todos los compuestos de azufre presentes todavía en el gas de cola de Claus son convertidos a H₂S. Si el gas de Claus contiene también COS y CS₂ también serán convertidos a H₂S por hidrólisis en el mismo reactor.

Los catalizadores propuestos para esta etapa de hidrogenación son aquellos que contienen cobalto y molibdeno y el reactor opera a la temperatura de los gases de salida del Proceso Claus (280 - 300°C)

El gas hidrogenado se somete a enfriamiento mediante un intercambiador de calor (3) por intercambio de calor indirecto e ingresa a una torre de enfriamiento (4) con agua. El agua de esta etapa es removida por el fondo de la torre y el gas ahora frío y deshidratado abandona la torre de enfriamiento por el domo y es utilizado como corriente de enfriamiento para el intercambiador de calor (3) donde intercambia calor con la corriente proveniente del reactor de hidrogenación (2).

La corriente de gases continúa en el proceso y se mezcla con aire y oxígeno suficiente para la oxidación catalítica directa a azufre elemental que se da en el reactor de oxidación denominado Clinsulf (5) que opera a temperaturas entre 280 y 300°C. Es necesario utilizar agua de enfriamiento en el reactor de oxidación directa para evitar que la temperatura sobrepase los 300°C ya que por arriba de dicha temperatura puede ocurrir la formación de SO₂ y considerando que la reacción es altamente exotérmica es necesario la inclusión de tubos de enfriamiento interno con agua. La corriente de gases, ahora rica en azufre elemental, abandona el reactor para ingresar a un condensador de azufre (6), donde se obtiene azufre elemental y el gas purificado se dirige a un quemador para eliminar las trazas de H₂S y convertirlo a SO₂, pues está comprobado que el H₂S es un contaminante más peligroso que el SO₂. Este último debe ser lavado de los gases (para formar H₂SO₄ diluido) con agua, la cual debe ser tratada para eliminar los sulfatos.

La reacción de oxidación directa es:



Los catalizadores empleados para esta reacción son aquellos que contienen TiO₂ como componente activo.

La recuperación de azufre en el reactor Clinsulf se da entre 90 y 95% del azufre contenido en los gases de cola del proceso Claus.

Si se operan en conjunto el proceso Claus con una unidad térmica y una catalítica y el proceso Clinsulf la recuperación global de azufre es del orden de 99.3% a 99.6%.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

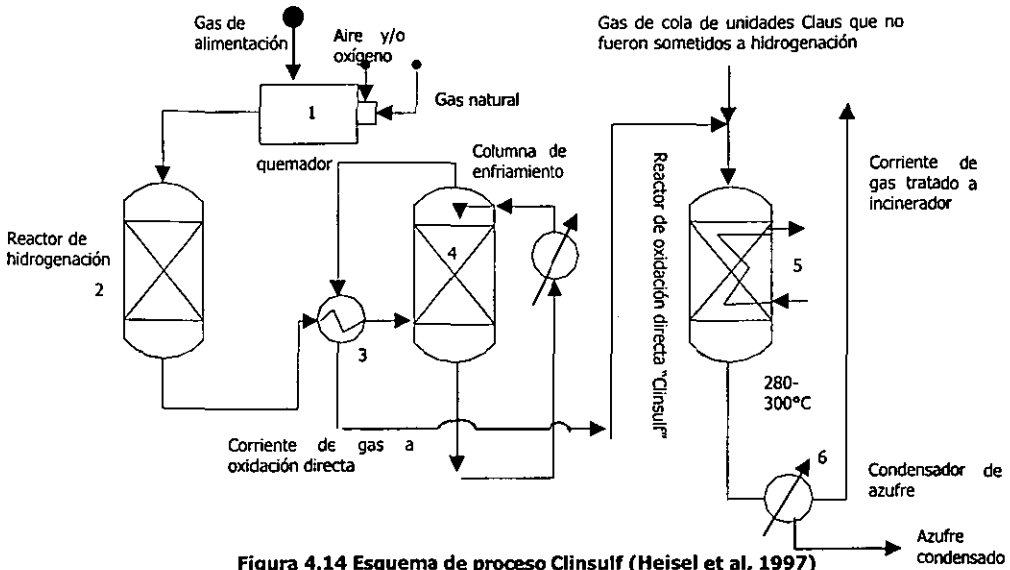


Figura 4.14 Esquema de proceso Clinsulf (Heisel et al, 1997)

Simbología de la Figura 4.14

- (1) Unidad quemador
- (2) Reactor de hidrogenación
- (3) Sistema de recuperación de calor del reactor (2)
- (4) Columna de enfriamiento
- (5) Reactor Clinsulf
- (6) Condensador de azufre

La cantidad de H_2S a remover de una corriente gaseosa varía según la fuente de emisión y pueden llegar a removerse desde kilogramos por día hasta miles de toneladas por día de H_2S (Nisula et al, 1991).

Para remover grandes cantidades de H_2S (más de 5 ton por día) se propone el proceso Claus complementado con procesos de tratamiento de los gases de cola para la conversión final de H_2S a azufre elemental. Sin embargo, para procesos en pequeña escala (cantidades menores de 250 kg/día de H_2S) un esquema de tratamiento de este tipo sería costoso debido a la naturaleza complicada del equipo. Para estos casos se proponen procesos sencillos y económicos.

Una característica de estos procesos sencillos y económicos es que operan por lotes y con equipo simple y de bajo costo. El proceso "Iron Sponge", por ejemplo, utiliza óxido de hierro impregnado en partículas pequeñas de madera para remover el H_2S del gas haciéndolo pasar por un lecho de reacción, donde el H_2S forma sulfuro de hierro. Cuando el material es agotado, se remueve del lecho para ser desechado de forma adecuada. La desventaja de este proceso es que a pesar de utilizar un reactivo de bajo costo, la carga y descarga del reactor implica un proceso de operación complicada. Adicionalmente, el material de desecho es considerado peligroso (Nisula et al, 1991).

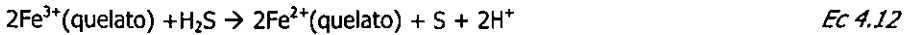
Otro proceso comercial utiliza una solución acuosa de nitrito de sodio que hace reaccionar el H_2S cuando el gas a tratar se hace pasar por una columna de fluido estático. Una vez que la solución de nitrito ha sido utilizada, el material se descarga de la columna y aunque no es considerado un desecho peligroso el nitrito de sodio es un reactivo de alto costo lo que lo encarece (Nisula et al, 1991).

Ante tales situaciones se propuso un proceso de tratamiento patentado por **Chevron Research y Technology Co (EEUU)**, en 1991 (Nisula et al, 1991).

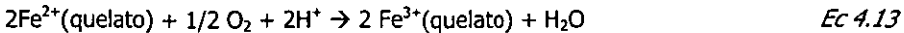
4.3.4 Descripción del proceso "*Iron Sponge*" Mejorado, (Nisula et al, 1991)

El proceso que a continuación se describe se basa en una reacción redox para la producción de azufre elemental a partir de la oxidación de H₂S. La reacción se describe como sigue:

Eliminación de H₂S (reducción):



Regeneración del catalizador (oxidación):



La reacción neta que se lleva a cabo en este proceso es:



El gas a tratar debe contener niveles bajos de H₂S (menores a 1000 ppmv) para lograr remover prácticamente todo el H₂S contenido en la corriente gaseosa. Por ejemplo, una corriente de gas que contiene 500 ppmv de H₂S puede ser tratada en un sólo paso para producir una corriente de gas purificado con menos de 4 ppmv de H₂S.

La corriente gaseosa a tratar puede contener otros compuestos gaseosos tales como CO₂ y N₂ pero es recomendable que no contenga hidrocarburos líquidos o algunos otros materiales que pudieran interferir con la actividad del catalizador polivalente metálico.

De forma general, el proceso se describe como un sistema de tratamiento para la eliminación de H₂S presente en corrientes gaseosas que consta de una etapa de contacto gas/líquido en la que el H₂S presente en la corriente gaseosa por contacto con la solución del catalizador metálico polivalente forma partículas de azufre elemental que son suspendidas en la misma solución. Dicho contacto se da en presencia de un exceso de oxígeno formándose una suspensión de partículas de azufre elemental en la solución acuosa, la cual contiene la cantidad suficiente de agente de dispersión para mantener suspendidas las partículas en forma homogénea.

El proceso consta básicamente de un tanque de contacto gas/líquido cuyo tamaño estándar es de 1 m de diámetro por 4 m de altura. Por la parte baja del tanque de contacto entra el gas para tratamiento siendo burbujeado en la solución acuosa del catalizador.

La composición de la solución acuosa en este proceso consiste de:

- 0.005 a 0.2% en peso del catalizador metálico polivalente
- 0.005 a 1% en peso del agente quelante
- Arriba del 10% en peso de una solución amortiguadora
- Al menos 0.001% de agente dispersante
- Más del 0.02% en peso de agente antiespumante

El H₂S presente en el gas a tratar se solubiliza en la solución acuosa por transferencia de masa. Para que este fenómeno se lleve a cabo a una rapidez óptima es necesario mantener el valor de pH de la solución en un intervalo entre 6.5 y 8.5. Para ello se utiliza una solución amortiguadora.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Es importante mantener este valor de pH ya que esto incrementa la rapidez de absorción del H_2S mejorando el lavado del gas. Sin embargo, debe ser controlado para evitar la rápida formación de azufre precipitado que puede aglomerarse y complicar la dispersión de las partículas formadas. Una solución amortiguadora recomendada puede hacerse con base en carbonatos.

Puede llegar a ser complicado mantener el azufre en suspensión, ya que el no lograrlo implicaría aglomeraciones de material. Sin embargo, cuando se utilizan agentes de dispersión, las partículas de azufre formado pueden mantenerse en suspensión hasta en una concentración de azufre en solución del 10% en peso. Cuando la concentración de azufre elemental alcanza estos niveles es necesario regenerarla para su correcta disposición. El tanque se recarga de solución limpia y es así como se dan los ciclos de operación. La carga y descarga de solución puede darse de forma continua para evitar interrupciones en la operación del proceso.

Las partículas de azufre suelen ser pegajosas y el hecho de no mantenerlas en suspensión provocaría que el equipo se ensuciara o bien podrían asentarse en el tanque y tapar los ductos de alimentación y descarga.

Los agentes dispersantes comunes para esta aplicación son pirofosfatos, sacarina, poliácridatos, aminometilpropanoles, policarboxilatos, ácidos poliácridicos y polielectrólitos. Comúnmente se utilizan en concentraciones que van de 20 a 100 ppm en peso en la solución acuosa y se agregan al inicio del proceso. El tamaño de partícula del azufre en suspensión no debe exceder los 10 micrómetros.

La función del agente antiespumante es también evitar la aglomeración de azufre por presencia de burbujas de aire. Se recomiendan los conocidos como SAG GT de Union Carbide, Sulfonal de Air Products y FG10 de Dow Corning. La concentración de antiespumante en la solución no debe exceder 50 ppm en masa.

Las etapas de la eliminación de azufre por este proceso son (Figura 4.15):

- a) El H_2S en el gas de alimentación al contacto con la solución acuosa forma partículas de azufre que precipitan en la solución.
- b) Los iones ferrosos formados en la reacción, en presencia de suficiente oxígeno se regeneran para volver a formar los iones férricos.
- c) El flujo de alimentación de gas se debe mantener constante hasta que la concentración de azufre en el gas ha alcanzado el 10% en peso momento en el cual la solución acuosa deberá ser renovada.
- d) El flujo de gas se detiene
- e) La solución gastada se descarga
- f) Se alimenta solución limpia para reiniciar el ciclo de tratamiento

Se dispone de la solución gastada que contiene el azufre con métodos convencionales de evaporación.

Para la regeneración de los iones ferrosos es necesaria la presencia de oxígeno. Frecuentemente será suficiente con el oxígeno que, por naturaleza, contiene el gas. Sin embargo, cuando éste llegara a ser insuficiente se deberá adicionar O_2 al proceso para asegurar la oxidación de los iones.

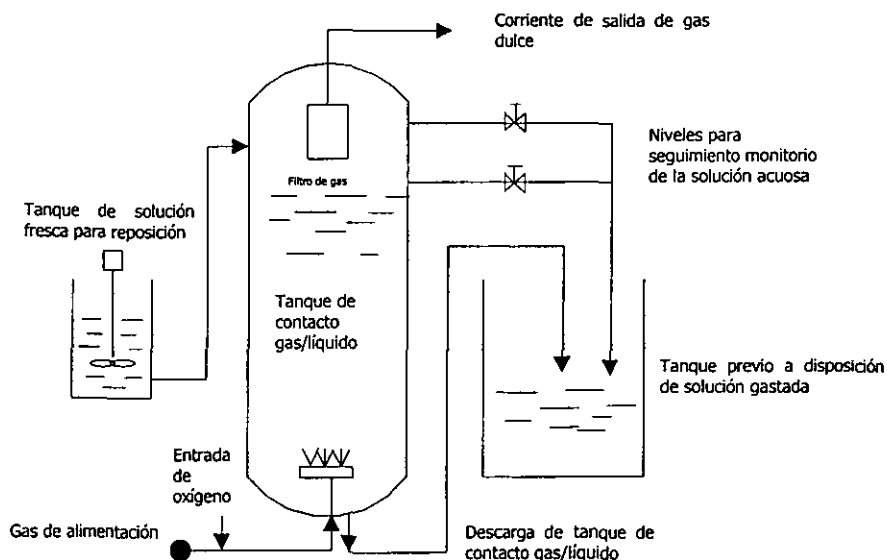


Figura 4.15 Esquema de proceso "Iron Sponge Mejorado" (Nisula et al, 1991)

La oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} ocurre de forma simultánea con la oxidación de H_2S a azufre elemental y ambas reacciones ocurren en el mismo tanque de contacto.

Cuando se requiera de oxígeno adicional éste puede ser burbujeado directamente en la solución acuosa. Es importante considerar que a pesar de que estequiométricamente por cada mol de H_2S sólo se requiere 0.5 mol de O_2 es recomendable que éste aparezca en exceso en una relación de, al menos, 10:1.

El proceso opera a temperatura ambiente y no presenta problemas cuando es necesario trabajar a temperaturas mayores o menores. La presión de operación puede ir de 101 kPa hasta 1500 kPa o mayores. Altas presiones favorecen la transferencia de H_2S del gas a la fase líquida. El tiempo de contacto no es particularmente crítico en este proceso y, en las plantas que actualmente operan, va de 1 a 270 segundos.

4.4 DEPURACIÓN BIOLÓGICA DE GASES CONTENIENDO H_2S

Este proceso de tratamiento biológico remueve el H_2S proveniente de biogás o de gas natural convirtiéndolo en azufre elemental (Figura 4.16). Este proceso consiste de un absorbedor, de un biorreactor y de un separador de azufre. En el absorbedor el H_2S es absorbido en una solución acuosa cuya determinación fue explicada en el 4.2.1. En el biorreactor, la especie disuelta HS^- es oxidada a azufre elemental por bacterias, las cuales están adaptadas a variaciones importantes de carga de H_2S . Las bacterias pueden ser comparadas a partículas de un catalizador con una alta afinidad por los sulfuros. La formación de partículas de azufre está acompañada por la formación de iones hidróxido. En la tercera etapa del proceso, las partículas de azufre son removidas por sedimentación en el plato de escurrimiento. El sobrenadante líquido es reciclado al absorbedor donde los iones hidróxido formados son utilizados para absorber el H_2S . Los lodos de azufre elemental pueden ser enviados a un espesador para disminuir la cantidad de agua hasta un 40% peso.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Los beneficios de este proceso pueden ser la ausencia del uso de compuestos químicos caros y corrosivos dado que solamente el oxígeno contenido en el aire ambiente es utilizado como agente oxidante. En este proceso sólo se requieren de 2 a 5 horas por semana para su mantenimiento. El azufre formado tiene una alta pureza, superior a 98%, lo cual lo hace adecuado para ser utilizado como fertilizante. Este proceso está patentado por la empresa Paques Bio System B.V. y Shell Global Solutions.

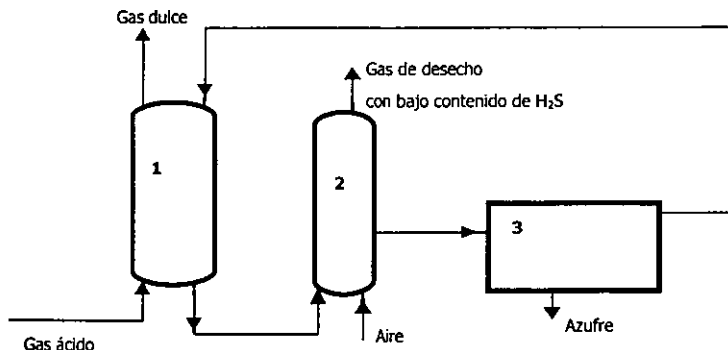


Figura 4.16 Esquema de proceso de remoción biológica de H₂S (Biological H₂S Removal, 1998)

Simbología de la Figura 4.16

- | | |
|---|------------------------|
| 1 | Columna de absorción |
| 2 | Biorreactor |
| 3 | Plato de escurrimiento |

4.5 PRINCIPALES PÁGINAS INTERNET SOBRE TECNOLOGÍAS DIVERSAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES DEL PROCESO CLAU

Las principales páginas de los proveedores de los procesos mencionados en el inciso anterior se muestran en la Tabla 4.4 e información mas detallada el Anexo 1.

Tabla 4.4 Principales proveedores de tecnología para el tratamiento de gases conteniendo SO_x y otros compuestos de azufre

Proveedor	Dirección en Internet
Union Carbide	http://www.unioncarbide.com/
Degussa AC	http://www.degussa.com/
Linde AG	http://www.linde.de/
Exxon Research and Engineering Co.	http://www.exxon.com/
Lurgi Bamat GmbH	http://www.lurgi.com/
Shell Oil Co	http://www.shell.com/
U.S. Filter/ LO-CAT	http://www.usfilter.com/
British Gas PLC	http://www.britishgasplc.co.uk/
British Oxygen Corp y The Ralph M. Parsons Co.	http://www.parsons.com/

4.6 RESUMEN DE TECNOLOGÍAS PARA LA DEPURACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS QUE CONTIENEN ÓXIDOS DE AZUFRE Y/O SUS PRECURSORES

En las Tablas 4.6 a 4.9 se hace un resumen de todas las tecnologías presentadas en este trabajo de investigación.

Tabla 4.5 Procesos APR

Nombre Del Proceso	Tipo de corriente a tratar	Compuesto a eliminar	Concentración de alimentación	Zona de Reacción		
				Catalizador	Temperatura de operación	Presión de operación
Sulfreen®	Para tratamiento de efluentes gaseosos de la Industria Petroquímica, Efluentes gaseosos de Unidades Claus	H ₂ S y SO ₂	Concentraciones típicas de alimentación: 10% vol H₂S y 5% vol de SO₂ o en gases de alto contenido de humedad 20% vol H₂O y 5% vol H₂S y 2.5% vol SO₂	γ-alúmina, Bauxita (Al ₂ O ₃)	Temperatura en zona de reacción: Primera etapa de reacción: 120-160 °C Segunda etapa de reacción: 300-400 °C Precipitación de azufre a temperaturas por debajo de 120 °C	ND
Selectox®	Efluentes de Unidades Claus	H ₂ S y SO ₂	Para tratamiento de gases con concentraciones típicas en la alimentación de 5 a 25 % en mol de H ₂ S.	Catalizador Selectox	ND	ND

Tabla 4.5 Procesos APR (continuación)

Nombre del Proceso	Eficiencia de eliminación	Comentarios
Sulfreen®	98.6%-98.8%	La eficiencia global de eliminación de compuestos de azufre utilizando ambos proceso (Claus/Sulfreen) llega a ser de 99-99.6%. Sulfreen tolera la presencia de COS y CO ₂ en el gas de alimentación así como O ₂ en bajas concentraciones.
Selectox®	90%-97%	La eficiencia del proceso depende en gran medida de la concentración del gas de alimentación, incluso el proceso es flexible al tratamiento de concentraciones mayores, de 50 a 60%, en tales casos la eficiencia se verá necesariamente afectada. La eficiencia global del proceso Selectox con el Proceso Claus es mayor del 98%.

Tabla 4.6 Procesos de tratamiento por regeneración

Nombre del proceso	Tipo de corriente a tratar	Compuesto a eliminar	Concentración de alimentación	Zona de reacción			Zona de absorción		
				Catalizador	Temperatura de operación	Presión de operación	Absorbente	Temperatura de operación	Presión de operación
<i>Clintox®</i>	Efluentes gaseosos de Unidades Claus y Procesos de Combustión	SO ₂	0.1 – 5% Vol de SO ₂	NA	NA	NA	Diésteres de fosfato orgánicos	30° - 40°C	50 - 150 kPa
<i>Lavado Húmedo de Gas</i>	Tratamiento de gas combustible y efluentes de plantas recuperadoras de azufre	SO ₂	Concentraciones no mayores a 0.8% de SO ₂	NA	NA	NA	Solución concentrada de sulfito de sodio que al contacto con SO ₂ forma bisulfito de sodio	ND	ND
<i>Sulfinol®</i>	Corrientes de gas natural y efluentes de refinería	H ₂ S y CO ₂	Concentraciones típicas de alimentación: 50%vol de H ₂ S y 3-4%vol de CO ₂ o 0.1-1%vol de H ₂ S y 18-20% de CO ₂	NA	NA	NA	Mezcla de Alcanoamina/Solvente Sulfolane (dióxido de tetrahidrotiofeno)	110 – 113 F	1000 psia
<i>Absorción por solventes físicos</i>	Efluentes contaminados con compuestos ácidos de azufre	H ₂ S	Concentraciones de H ₂ S en el gas hasta 5% en vol	NA	NA	NA	hidroxialquil pirrolidona	20 a 40°C	30 a 80 bar

Tabla 4.6 Procesos de tratamiento por regeneración (continuación)

Nombre del proceso	Zona de regeneración de absorbente			Eficiencia ^(*)	Comentarios
	Regenerador	Temperatura de operación	Presión de operación		
<i>Clintox®</i>	Oxidación con aire	90-110°C	30-150 kPa	Efluente con menos de 200 ppmv SO ₂	El proceso puede operar aun en presencia de gases que se comportan como inertes en el proceso CO ₂ , O ₂ y N ₂ .
<i>Lavado Húmedo de Gas</i>	Regeneración térmica de Bisulfito de sodio formado liberando la corriente de gas rica en SO ₂	ND	ND	Efluente de salida con menos de 4 ppm de H ₂ S.	Es necesario complementar el proceso con una etapa adicional para la recuperación de azufre elemental o ácido sulfúrico.
<i>Sulfinol®</i>	El disolvente es regenerado por reversibilidad de los enlaces químicos entre la amina y los gases ácidos a temperaturas elevadas y presiones reducidas	ND	ND	Efluentes con concentra-ciones menores a 4 ppmv y aprox 2% de CO ₂	El solvente utilizado absorbe también COS, RSH y prácticamente todo el CO ₂ presente en el gas de alimentación.
<i>Absorción por solventes físicos</i>	Vapor de agua y expansión en tanque flash	ND	ND	Ver Tabla 4.1	En la Tabla 4.1 puede observarse que los puntos de ebullición de los solventes utilizados son altos y esto se ve reflejado ya en proceso ya que las pérdidas de disolvente por evaporación son bajas

(*) Las eficiencias comentadas para estos procesos estan dadas considerando que los procesos de regeneración siempre complementan un proceso tradicional Claus

Tabla 4.6 Procesos de tratamiento por regeneración (continuación)

Nombre del proceso	Tipo de corriente a tratar	Compuesto a eliminar	Concentración de alimentación	Zona de reacción			Zona de absorción		
				Catalizador	Temperatura de operación	Presión de operación	Absorbente	Temperatura de operación	Presión de operación
Selexol®	Para tratamiento de gas natural y gas combustible	H ₂ S	ND	NA	NA	NA	Solvente Selexol	ND	ND
Benfield®	Efluentes de procesos de gasificación de carbón y aceites con altos contenidos de H ₂ S	H ₂ S	Concentraciones en el rango de 0.5 a 2% vol de H₂S y relaciones de CO ₂ /H ₂ S 4:1	NA	NA	NA	Sol acuosa de Carbonato de Potasio (20-35 %)	80° a 120°C	250 - 1500 psig
SCOT®	Efluentes de Unidades Claus	H ₂ S	Concentraciones menos de 30% vol de H₂S	Ni/Mo/Al ₂ O ₃ ó Co/Mo/Al ₂ O ₃	200° y 350°C	ND	Solución acuosa de polialcalinoamina 1-3 molar	6 - 60°C	ND
Resulf®	Efluentes provenientes de Unidades Recuperadoras de Azufre	Todos los compuestos de azufre	ND	ND	ND	ND	DEA, MEA, MDEA MDEA general MDEA a partir de aminas especiales	ND ND ND	ND ND ND
Beavon®		Todos los compuestos de azufre						288-399°C	

Tabla 4.6 Procesos de tratamiento por regeneración (continuación)

Nombre del proceso	Zona de regeneración de absorbente			Eficiencia ^(*)	Comentarios
	Regenerador	Temperatura de operación	Presión de operación		
Selexol®	ND	ND	ND	Efluentes con concentraciones menores a 1 ppm	Eliminación también de RSH, CS ₂ , COS, CO ₂ , agua, hidrocarburos y COV's
Benfield®	Expansión y vapor de agua	ND	Patm	92.5%	Pueden ser tratadas corrientes con importantes concentraciones de CO ₂ sin que la eficiencia o selectividad del se vea afectada proceso
SCOT®	Vapor de agua	ND	ND	99.3%	Pueden ser tratadas corrientes con importantes concentraciones de CO ₂ sin que la eficiencia o selectividad del se vea afectada proceso.
Resulf®	ND	ND	ND	Menos 1000ppmv	Existen varias versiones del proceso Resulf, las diferencia radica en el tipo de absorbente que se utiliza: Proceso Resulf MM, Resulf, Resulf 10
	ND	ND	ND	Menos de 150 ppmv	
	ND	ND	ND	Menos de 10 ppmv	
Beavon®	Regeneración con vapor y por contacto con solución buffer				

(*) Las eficiencias comentadas para estos procesos estan dadas considerando que los procesos de regeneración siempre complementan un proceso tradicional Claus

Tabla 4.7 Procesos de tratamiento por oxidación directa

Nombre del proceso	Tipo de corriente a tratar	Compuesto a eliminar	Concentración de alimentación	Zona de reacción		
				Catalizador	Temperatura de operación	Presión de operación
<i>Oxidación Catalítica Selectiva</i>	Gas combustible, gases de refinería, Efluentes gaseosos de plantas químicas	H ₂ S	Concentraciones no mayores a 1.5% vol de H ₂ S	Cobalto/Molibdeno	150-170°C	ND
Clauspol®	Efluentes de Unidades Claus	H ₂ S y SO ₂	Concentraciones no mayores a 1.5% vol de H ₂ S	Acido benzoico y ácido acetilsalicílico	120°C	ND
Clinsulf®	Efluentes de Unidades Claus	H ₂ S , COS, CS ₂	Concentraciones en el rango de 1-3% vol de H ₂ S	Catalizadores hechos de cobalto y molibdeno para la hidrogenación de los compuestos de azufre Ti ₂ O para oxidación	280 - 300 °C para la reacción de oxidación	ND
<i>Iron Sponge® Mejorado</i>	Efluentes gaseosos contaminados con H ₂ S	H ₂ S	Concentraciones en el rango de 500 a 1000 ppmv	Solución de catalizador metálico polivalente	El proceso opera a temperatura ambiente pero de ser necesario puede ajustarse a temperaturas mayores o menores	La presión de operación puede darse de 1 atm hasta 1000 psi

Tabla 4.7 Procesos de tratamiento por oxidación directa (continuación)

Nombre del proceso	Regeneración del Catalizador	Eficiencia	Observaciones
<i>Oxidación Catalítica Selectiva</i>	ND	Recuperación de azufre del 98%	Es una variante del proceso Claus, la hidrogenación es seguida de una oxidación selectiva en lugar de absorción y se alcanzan recuperaciones globales del 99.5 al 99.8%. El proceso puede ser utilizado para desulfuración de gas combustible, gases de refinería, biogas, gases de hornos de coque y efluentes gaseosos de plantas químicas.
Clauspol®		98.3%, en conjunto con una Unidad Claus, la recuperación global de azufre es de 99.88%	El proceso trabaja también de acuerdo con la reacción que se ha definido como de oxidación directa, en el cual mediante la misma reacción Claus se incrementa la recuperación de azufre en forma elemental con la diferencia que en este caso la reacción se lleva a cabo en fase líquida.
Clinsulf®	ND	90 – 95%	El proceso Clinsulf se propone principalmente para el tratamiento de efluentes de unidades Claus los efluentes a tratar deberán contener únicamente H ₂ S y SO ₂ .
<i>Iron Sponge® Mejorado</i>	Regeneración por oxidación de la solución de quelato polivalente metálico (Fe ²⁺ → Fe ³⁺)	Efluente de gas tratado con menos de 4 ppmv de H ₂ S	La corriente gaseosa a tratar puede contener otros compuestos gaseosos tales como CO ₂ y N ₂ pero es recomendable que no contenga hidrocarburos líquidos o algunos otros materiales que pudieran interferir con la actividad del catalizador polivalente metálico.

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Tabla 4.8 Procesos de tratamiento para gases provenientes de unidades de combustión (plantas generadoras de energía principalmente)

Tecnología	Compuesto a eliminar	Reactivo propuesto para la eliminación	Reacción de eliminación
Procesos Húmedos FGD	SO ₂ , presente en efluentes gaseosos provenientes de procesos de combustión	Lechada de Cal/Piedra Caliza	SO ₂ +CaCO ₃ →CaSO ₃ +CO ₂ CaSO ₃ +1/2 O ₂ →CaSO ₄
Procesos secos LIMB	SO ₂ , presente en efluentes gaseosos provenientes de procesos de combustión	Polvos CaCO ₃ y Ca(OH) ₂	Tratamiento con Hidróxido de Calcio Ca(OH) ₂ +SO ₂ →CaSO ₃ ·1/2H ₂ O+1/2H ₂ O Ca(OH) ₂ +SO ₂ +1/2O ₂ →CaSO ₄ ·1/2H ₂ O + 1/2H ₂ O Ca(OH) ₂ + CO ₂ ⇌CaCO ₃ + H ₂ O Tratamiento con Carbonato de Calcio CaCO ₃ +SO ₂ +1/2·H ₂ O⇌ CaSO ₄ ·1/2H ₂ O + CO ₂ CaCO ₃ +SO ₂ +1/2·H ₂ O⇌ CaSO ₃ ·1/2H ₂ O + CO ₂
Tecnología ADVACATE	SO ₂ , presente en efluentes gaseosos provenientes de procesos de combustión	Complejos de óxidos de silicato y calcio utilizados Ca(OH) ₂ +SiO ₂ + H ₂ O→ (CaO) _x (SiO ₂) _y (H ₂ O) _z Ca(OH) ₂ +Al ₂ O ₃ +H ₂ O→ (CaO) _x (Al ₂ O ₃) _y (H ₂ O) _z Ca(OH) ₂ +Al ₂ O ₃ +SiO ₂ +H ₂ O→ (CaO) _x (Al ₂ O ₃) _y (SiO ₂) _z (H ₂ O) _w Ca(OH) ₂ +Al ₂ O ₃ +SO ₃ +H ₂ O→ (CaO) _x (Al ₂ O ₃) _y (CaSO ₃) _z (H ₂ O) _w (CaO) _x SiO ₂ +(1.3+x)H ₂ O→(CaO) _x (SiO ₂)(H ₂ O) _{1+1.3x}	
Tratamiento con Sulfito de sodio	SO ₂ , presente en efluentes gaseosos provenientes de procesos de combustión		Reducción de SO ₂ hasta H ₂ S para su posterior recuperación como azufre elemental, reacciones: Na ₂ SO _{3(ac)} +SO _{2(g)} +H ₂ O(l)→2NaHSO _{3(ac)} 2Na ₂ SO _{3(l)} +3C(s)→2Na ₂ S(l)+ 3CO ₂ Na ₂ S(ac)+2CO _{2(g)} +H ₂ O(l)→2NaHCO _{3(ac)} +H ₂ S(g)
Tratamiento con carbón activado (Proceso Seco)	SO ₂ , presente en efluentes gaseosos provenientes de procesos de combustión	Carbón activado	Secuencia de reacción en la eliminación de SO ₂ : C+SO ₂ →C-SO ₂ C+1/2O ₂ →C-O C+H ₂ O→C-H ₂ O C-SO ₂ +C-O+C-H ₂ O→C-H ₂ SO ₄

Tabla 4.8 Procesos de tratamiento para gases provenientes de unidades de combustión (plantas generadoras de energía principalmente) (continuación)

Tecnología	Compuesto a eliminar	Reactivo propuesto para la eliminación	Reacción de eliminación
<p><i>Tratamiento con carbón activado (Proceso Húmedo)</i></p>	<p>SO₂ presente en efluentes gaseosos provenientes de procesos de combustión</p>	<p>Carbón activado</p>	<p>La eliminación de SO₂ procede de acuerdo con la siguiente serie de reacciones</p> $\text{SO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(aq)}$ $\text{SO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $\text{SO}_{2(aq)} + \text{C} \rightleftharpoons \text{C}^* \text{SO}_{2(aq)}$ $\text{HSO}_3^- + \text{C} \rightleftharpoons \text{C}^* \text{HSO}_3^-$ $\text{C}^* \text{HSO}_3^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{C}$ $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$
<p><i>Tratamiento con óxido de cobre soportado en alúmina (Proceso seco)</i></p>	<p>SO₂ presente en efluentes gaseosos provenientes de procesos de combustión</p>	<p>Óxido de cobre soportado en alúmina CuO/γAl₂O₃</p>	<p>La eliminación de SO₂ procede de acuerdo con la siguiente serie de reacciones</p> $\text{CuO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$ $\text{CuO} \cdot \text{SO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ $\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$ $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y SUS PRECURSORES EN EFLUENTES GASEOSOS

Tabla 4.8 Procesos de tratamiento para gases provenientes de unidades de combustión (plantas generadoras de energía principalmente) (continuación)

Tecnología	Eficiencia de eliminación	Comentarios
Procesos Húmedos FGD	90 a 95% del total del SO ₂ presente en la corriente de alimentación	A pesar de ser una tecnología tradicionalmente utilizada ha sido necesario el desarrollo de procesos que brinden mayores eficiencias además de disminuir el consumo de agua
<i>Procesos secos LIMB</i>	90% del total del SO ₂ presente en la corriente de alimentación	En esta tecnología pueden incluirse también los procesos semi-húmedos que tienen el mismo principio de eliminación pero se caracterizan por presentar una humedad en el sistema dentro del rango de 22.5 a 75.5%. Existen diversas sales comerciales que presentan diferentes eficiencias de eliminación pero se ha visto que actualmente se han publicado estudios para evaluar sales de calcio económicas y con eficiencias de eliminación aceptables.
Tecnología ADVACATE	89% del total del SO ₂ presente en la corriente de alimentación	Con estas sales la eficiencia de eliminación es menor sin embargo se ha comprobado que los procesos que las emplean son presentan menores costos de operación comparados con las sales puras de calcio utilizadas en tecnologías anteriores.
Tratamiento con Sulfito de sodio	95% del total de SO ₂ presente en la corriente de alimentación	Con la eliminación de SO ₂ a partir de este proceso se evita la formación de yeso (CaSO ₄) que mas allá de ser un subproducto con valor de valor comercial se presenta en forma de lodos que requieren de una disposición adecuada y costosa. Al producir un gas rico en H ₂ S se entiende que es necesario un tratamiento complementario para la eliminación del contaminante mediante la producción de azufre elemental.
Tratamiento con carbón activado (Proceso Seco)	La eficiencia de eliminación depende del tipo de carbón utilizado	El H ₂ SO ₄ es uno de los productos principales de la reacción lo cual le da gran ventaja a esta propuesta ya que el H ₂ SO ₄ es un compuesto de valor comercial. En general la tendencia actual es la sustitución de los carbones comerciales por carbones desarrollados a nivel experimental que resultan una alternativa económica.
Tratamiento con carbón activado (Proceso Húmedo)	92% del total de SO ₂ presente en la corriente de alimentación	Las desventajas operacionales de esta tecnología de carbón activado en seco son: bajos factores de eficiencia, altas caídas de presión, mala distribución de los líquidos, efluentes de baja concentración de H ₂ SO ₄ , la necesidad de alta resistencia mecánica en las partículas de carbón activado. Aunque es importante considerar que los requerimientos de agua son bajos comparados con los del proceso húmedo.
Tratamiento con óxido de cobre soportado en alúmina (Proceso seco)		El material adsorbente formado a partir de CuO soportado en alúmina (γ -Al ₂ O ₃) está considerado como un catalizador-adsorbente con diversas ventajas en el proceso de tratamiento de gases combustibles, ello debido a la estructura porosa que llegan a desarrollar dichos materiales.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Este trabajo tuvo por objetivo establecer el "Estado del Arte" sobre las tecnologías existentes para la eliminación de óxidos de azufre y H_2S de corrientes gaseosas. Para ello se revisaron exhaustivamente diversas fuentes de información que incluyeron: Libros de texto, revistas científicas, bases de datos digitales y la red internacional (Internet).

Del análisis de dicha información se logró establecer una clasificación global de las tecnologías de control de óxidos de azufre con base en la fuente de generación de las corrientes gaseosas contaminantes. Esta clasificación comprende las tecnologías empleadas para el control de óxidos de azufre provenientes de: Procesos de combustión y de procesos petroquímicos.

En el caso de las tecnologías de control de emisiones provenientes de procesos de combustión, éstas se basan principalmente en el principio de adsorción ya sea en procesos húmedos o secos. Los principales materiales adsorbentes que se utilizan son las sales de calcio, carbón activado, zeolitas y adsorbentes sintéticos fabricados con polímeros que incluyen sitios activos de calcio y sílice (Advacate). La tendencia actual es la utilización únicamente de los procesos secos porque estos no producen lodos contaminantes obteniéndose únicamente sólidos que pueden disponerse como residuos no peligrosos e incluso en algunos casos pueden tener un valor comercial (sulfato de calcio). Un estudio económico de estos procesos, elaborado por la EPA (1995), demostró que el proceso Advacate junto con el proceso E-SOx son los más económicos ofreciendo un costo aproximado de \$ 300.00 USD/ton de SO_2 removido. El proceso más caro es el que utiliza carbonato de calcio en un proceso seco, teniendo un costo asociado de \$ 615.00 USD/ton de SO_2 removido. Los procesos que utilizan carbón activado y zeolitas son poco utilizados; la información que se encontró sobre estos procesos son artículos científicos que reportan resultados de investigación básica y que, por lo tanto, no ofrecen datos sobre experiencias y costos de utilización a nivel industrial.

Para el control de emisiones gaseosas provenientes de la industria petroquímica que contienen óxidos de azufre, existe una muy amplia variedad de tecnologías disponibles. Estas tecnologías se basan en dos principios de conversión de los compuestos de azufre, ya sea una oxidación hasta la obtención de azufre elemental o una hidrogenación para una conversión completa a H_2S seguida de una absorción-desorción eliminando posteriormente el H_2S en un proceso Claus, con o sin tratamiento complementario de los gases de cola.

En la industria petroquímica el proceso básico para el control de los óxidos de azufre es el sistema Claus modificado (llamado también Claus convencional). El proceso Claus es utilizado para la depuración de corrientes gaseosas que contienen concentraciones de SO_2 superiores a 20 % en volumen. Las eficiencias de remoción de SO_2 en este proceso están comprendidas en el intervalo de 94 a 97%. Aunque estas eficiencias de remoción son altas, los volúmenes de "gases de cola" o residuales emitidos de un proceso Claus son enormes, representando varias decenas de toneladas de SO_2 de azufre por día. Por lo anterior, es común que los procesos Claus se complementen con procesos que depuran estos gases de cola o residuales.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Las tecnologías existentes para la depuración de los gases de cola de unidades Claus se clasifican en función de su principio de funcionamiento. Así se tiene: Tecnologías que operan abajo del punto de rocío del azufre, APR (SDP, por sus siglas en inglés, *Sub Dew Point*), tecnologías que absorben los compuestos de azufre concentrándolos para recircularlos a una unidad Claus o para enviarlos a una planta productora de ácido sulfúrico (tecnologías de regeneración) y, finalmente, tecnologías que oxidan directamente el H_2S a azufre elemental.

Los procesos APR o SDP ofrecen eficiencias de remoción de H_2S comprendidas en el intervalo de 97.5–99.5%. Estos procesos incrementan la capacidad de las unidades Claus llevando a cabo la reacción a temperaturas más bajas a las cuales el azufre precipita. Como la reacción de Claus se lleva a cabo en fase gaseosa, el azufre líquido no inhibe la reacción como lo hace el azufre en estado gaseoso.

Las tecnologías de regeneración son las más eficientes (99.5%) para el tratamiento de gases de cola de Claus siempre y cuando la concentración de H_2S no sea mayor de 3% en volumen. Dependiendo del desempeño requerido para estas unidades, el gas tratado puede tener niveles de concentración de H_2S tan bajos como 10 ppm (0.001% en volumen). Si se desea un tratamiento adicional del efluente de estas unidades se puede recurrir a las tecnologías de oxidación directa.

Las tecnologías de oxidación directa sólo son aplicables en el caso de corrientes gaseosas conteniendo menos de 1% de H_2S . Las eficiencias que se pueden obtener en estos procesos son de 98 a 99%.

La conclusión general de este estudio es que, para la selección de un proceso de depuración de una corriente gaseosa que contiene óxidos de azufre (o H_2S), se debe considerar la infraestructura existente en la instalación emisora de los compuestos de azufre, la eficiencia de eliminación que se requiere, la concentración de los compuestos de azufre presentes en el gas a tratar y la presencia de otros contaminante gaseosos (NH_3 , NO_x , CO_2 , etc). Debido a la enorme cantidad de variables que pueden presentarse en el control de óxidos de azufre o de H_2S o de otros compuestos azufrados, no se pueden emitir *a priori* criterios generales y definitivos de selección de una tecnología de control, por lo que cada caso en particular debe ser analizado exhaustivamente. En este trabajo se han elaborado tablas donde se ha concentrado la información más relevante de los principales procesos existentes para la depuración de corrientes gaseosas que contienen bióxido de azufre y/o sus precursores. Estas tablas se ofrecen como una guía general para realizar una selección preliminar de un proceso de depuración para una aplicación en particular.

En este trabajo, se ha mostrado que, en general, las tecnologías de control de óxidos de azufre en corrientes gaseosas pueden eliminar porcentajes muy altos de este contaminante (> 99%). Las tendencias tecnológicas están enfocadas en la actualidad a eliminar completamente los óxidos de azufre residuales de las corrientes tratadas con procesos convencionales. Es conveniente que se hagan esfuerzos adicionales en el desarrollo de investigación básica sobre procesos que permitan alcanzar tal objetivo. Se considera que las tecnologías que tienen ese potencial son las basadas en los procesos de adsorción y en el uso de catalizadores. Una rama tecnológica que también será interesante explorar es la basada en procesos biológicos o bioquímicos.

BIBLIOGRAFÍA

1. ATKINS P. (1986), Físicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, México, pp 889-910
2. BEAVON (1998), Hydrocarbon Processing, Abril, pág. 90
3. BERBEN P., GEUS J. (1991), Process for the selective oxidation of gaseous sulfur-containing compounds, hydrogen sulfide in particular, to form elemental sulfur, United States Patent, **(5037 629)**
4. BIOLOGICAL H₂S REMOVAL (1998), Hydrocarbon Processing, Agosto, pág. 89
5. BROGREN C., KARLSSON T. (1997), Modeling the absorption of SO₂ in a spray scrubber using the penetration theory, Chemical Engineering Science **(52)**, 3085-3099
6. BUCHANNAN J.S., STERN D.L., NARIMAN K.E., TEITMAN G.J., SODOMIN J.F., JOHNSON D.L. (1996), Regenerable Solid Sorbents for Claus Tailgas Cleanup: A Treatment Process for the Catalytic Removal of SO₂ and H₂S, Industrial Engineering Chemical Research, **(35)**, 2495-2499
7. BURMASTER B., McALISTER D. (1998), Selective removal and recovery of sulfur dioxide from effluent gases using organic phosphorous solvents, United States Patent, **(5 851 265)**
8. CENTI G., PERATHONER S. (1997), Role of the size and texture properties of copper-on-alumina pellets during the simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas, Industrial Engineering Chemical Research, **(36)**, 2945 - 2953
9. DeBARR J., LIZZIO A. (1997), Adsorption Of SO₂ on bituminous coal and char activated carbon fiber, Energy and Fuels, **(11)**, 267-271
10. DENG S.G., LIN Y.S. (1995), Sulfur Dioxide Sorption Properties and Thermal Stability of Hydrophobic Zeolites, Industrial Engineering Chemical Research, **(34)**, 4063 - 4070
11. DURÁN C., LÓPEZ J., GRANADOS E., BENVENUTA J., LÓPEZ X., BERNAL M. (1997), Estimación de un inventario de emisiones de óxidos de azufre provenientes de fuentes fijas en las zonas críticas del país y de óxidos de nitrógeno en las zonas metropolitanas de la ciudad de México y Guadalajara. Informe final de proyecto AIRE-02-97. Pub. UNAM/FQ/PIQAYQA-INE/DGGIA/ERF. México D.F., México, pp 88-120
12. DURÁN-MORENO, DURÁN C., TÉLLEZ I. (2001) Aplicación de compuestos de magnesio para la eliminación de sulfuros en aguas residuales. Informe de Proyecto elaborado para la empresa Servicios Industriales Peñoles, S.A. de C.V., Facultad de Química, UNAM
13. EPA, Environmental Protection Agency (1995), www.epa.com
14. EPA-CICA1 (2000), Fact Sheet, Packed-Bed/Packed-Tower Scrubber, www.epa.com
15. EPA-CICA2 (2000), Fact Sheet, Condensation Scrubber, www.epa.com
16. EPA-CICA3 (2000), Fact Sheet, Cyclones, www.epa.com
17. EPA-CICA4 (2000), Fact Sheet, Venturi Scrubber, www.epa.com
18. EPA-CICA5 (2000), Fact Sheet, Thermal Incinerator, www.epa.com
19. FAN L.S., JIANG P., AGNIHOTRI R., MAHULI S.K., ZHANG J., CHAUK S., GHOSH-ASTIDAR A. (1999), Dispersion and ultra-fast reaction of calcium-based sorbent powders for SO and air toxics removal in coal combustion, Chemical Engineering Science, **(54)**, 5585-5597
20. GAREA A., IRABIEN V. (1996), Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: fly ash/calcium (3/1) sorbent behaviour PII: S00009-2509 (96) 00452-6.

21. GHOSH-DASTIDAR A. MAHULI S., AGNIHOTRI R., FAN L. (1996), Investigation high – reactivity calcium carbonate sorbent for enhanced SO₂ capture, *Industrial Engineering Chemical Research*, **(35)**, 598 – 606
22. GOAR, ALLISON Y ASSOCIATES, Inc. (2001), www.goarallison.com
23. GOVINDARAO V., GOPALAKRISHNA K. (1995), Oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of activated carbon, *Industrial Engineering Chemical Research*, **(34)**, 2258 – 2271
24. HARRIOTT P., RUETHER J., SUDHOFF F. (1991), Prediction of SO₂ removal for power plants using duct Injection of lime slurry, *Energy and Fuels*, **(5)**, 254 – 258
25. HEISEL M., MAROLD F., GWINNER M. (1997), Method for the recovery of elemental sulfur from a gas mixture containing H₂S, United States Patent, **(5 676 921)**
26. HENRY G.J., HEINKE G.W. (1996), *Ingeniería Ambiental, Segunda Edición*, Prentice Hall, España, pp. 492 – 566
27. IBM (1999), www.ibm.com
28. KRAMMER G., BRUNNER CH., KHINAST J., STAUDINGER G. (1997), Reaction of Ca(OH)₂ with SO₂ at low temperature, *Industrial Engineering Chemical Research*, **(36)**, 1410 – 1418
29. LAGAS J.A., BORSBOOM J., HEIJKOOP (1989), Claus process gets extra gas boost, *Hydrocarbon Processing*, **(68)**, 40-42
30. LANCIA A., MUSMARRA D., PEPE F., (1997) Modeling of SO₂ absorption into limestone suspensions., *Industrial Engineering Chemical Research*, **(36)**, 197–203
31. LAVADO HÚMEDO DE GAS (1998), *Hydrocarbon Processing*, Abril, pág. 56
32. LAVADO HÚMEDO DE GAS (1996), *Hydrocarbon Processing*, Agosto, pág. 24
33. LU G. (1996), Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SOx and NOx removal, *Environmental Progress*, **(15)**, 12-81
34. MATROS J., ZAGORUIKO A., MALAKHOVA I. (1990), Process for producing elemental sulphur, United States Patent, **(4 978 519)**
35. Mc CABE W., SMITH J., HARRIOT P. (1991), *Operaciones básicas de ingeniería química*, McGraw Hill, 4ª Edición, España, pp 717-767, 797-850
36. McCREA D., FIELD J. (1981), Method for selectively removing hydrogen sulfide from gas mixtures containing carbon dioxide and hydrogen sulfide and product of said method, European Patent Application, **(0 046 061)**
37. MIGAU, V. (1996) Études de bioprocédés (filtres percolateurs et biolaveurs) de traitement de gaz- Approche des choix technologique. Tesis de doctorado, Universidad de Rennes 1, No. 1585, Francia
38. MOCHIDA I., KURODA K., MIYAMOTO S., SOTOWA C., KORAI Y., KAWANO S. (1997), Remarkable catalytic activity of calcined pitch based activated carbon fiber for oxidative removal of SO₂ as aqueous H₂SO₄, *Energy and Fuels*, **(11)**, 272 – 276
39. NISULA S., O'CALLAGHAN C., BOGACZYK G. (1991), Process for removal of hydrogen sulfide from gaseous stream, United States Patent, **(5 004 588)**
40. OECD (1998), Organization for Economic Co-operation and Development, *Environmental Performance Review*, Francia, pp. 250, 278-348
41. PAN Y. y STOGRYN E. (1984), Process for the removal of acid gases from hydrocarbon gases containing the same, United States Patent, **(4 460 385)**
42. PEMEX (2000), www.pemex.com
43. RESULF RECOVERY UNIT, (1998), *Hydrocarbon Processing*, Agosto, pág. 87

44. SANDERS J., KEENER T., WANG J. (1995), Heated fly ash/hydrated lime slurries for SO₂ removal in spray dryer absorbers, *Industrial Engineering Chemical Research*, **(35)**, 302 – 307
45. SANG M.J., SANG., D.K (1997), Enhancement of the SO₂ sorption capacity of CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent by an alkali-Salt promoter, *Industrial Engineering Chemical Research*, **(36)**, 5425 – 5431
46. SELECTOX (1996), *Hydrocarbon Processing*, Abril, pág. 136
47. SELEXOL (1998), *Hydrocarbon Processing*, Abril, pág. 123
48. SHELL J., NORMAN C. (1995), Flue gas desulfurization scheme to recover elemental sulfur, *Industrial Engineering Chemical Research*, **(34)**, 1428-1433
49. SHELL SULFINOL PROCESS (2000), www.sulfinol.com
50. SHIMIZU T., TACHIYAMA Y., FUJITA D., KUMAZAWA K., WAKAYAMA O., ISHIZU K., KOBAYASHI S., SHIKADA S., INAGAKI M. (1992), Effect of SO₂ removal by limestone on NO_x and N₂O emissions from a circulating fluidized bed combustor, *Energy and Fuels*, **(6)**, 753 – 757
51. SIMBECK D., DICKENSON R. (1984), Integrated gasification combined cycle for acid rain control, *Chemical Engineering Progress*, **(35)**, 28–38
52. SMITH J. (1995), *Ingeniería de la Cinética Química*, CECSA, 4ª Edición, México D.F., pp. 528-646
53. STOCCHI E. (1990) *Industrial Chemistry*, Ed Ellis Horwood, Washington, EEUUA, pp 116-123
54. SULFUR RECOVERY UNIT (1996), *Hydrocarbon Processing*, Abril, pág. 138
55. SULFREEN (1998), *Hydrocarbon Processing*, Agosto , pág. 25
56. SUPERCLAUS (1998), *Hydrocarbon Processing*, Agosto, pág. 91
57. TREYBAL R. (1995), *Operaciones de Transferencia de Masa*, 2ª Edición, Editorial Mc. Graw Hill, pp 321, México, D.F.
58. TSUCHIAI H., ISHIZUKA T., UENO T., HATTORI H., KITA H. (1995), Highly active absorbent for SO₂ removal prepared from coal fly ash, *Industrial Engineering Chemical Research*, **(34)**, 1404 – 1411
59. VAN DAM M.H.H., LAMINE A. S., ROIZARD D., LONCHON P., ROIZARD C. (1997), Selective sulfur dioxide removal using organic solvents, *Industrial Engineering Chemical Research*, **(36)**, 4628 – 4637
60. VAN VELZEN D. (1991) Sulphur dioxide and nitrogen oxides in industrial waste gases: Emission, Legislation, and Abatement, ESC, Bruselas, Bélgica.
61. VERLOOP J., GOETZEE R., WERNER S. (979), Sulfur recovery from gases rich in H₂S and CO₂ as well as COS or organic sulfur, United States Patent **(4 153 674)**
62. VILTRAD J., DEZAEL C., LECOMTE F. (1999), Process for treating a gas containing hydrogen sulphide and sulphur dioxide, comprising a step for eliminating sulphur by cooling a gaseous effluent, United States Patent, **(5 951 961)**
63. VLADEA R., HINRICHS N., HUDGINS R., SUPPIAH S., SILVERSTON P. (1997), High – efficiency structured-packing catalysts with activated carbon for SO₂ oxidation from flue gas, *Energy and Fuels*, **(11)**, 277 – 283
64. WARK K., WARNER C. (1990) *Contaminación del aire. Origen y control*. Ed. Limusa, México, D.F.
65. WUYIN W. Y INGEMAR B. (1998), Modeling of high-temperature desulfurization by Ca-based sorbents, *Chemical Engineering Science*, **(53)**, 1973-1989

ANEXO 1 PRINCIPAL INFORMACIÓN DISPONIBLE EN INTERNET SOBRE LAS TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE

BUSCADORES

Según el listado de yahoo, existen más de 120 buscadores en la red. Cada buscador de la red da diversos resultados en búsquedas de información con base a los criterios para encontrar y clasificar páginas e la red. En el presente trabajo se realizó una búsqueda red utilizando los buscadores mas solicitados.

Las palabras clave son aquellas que cada buscador emplea para identificar páginas relevantes al tema de interés. Para nuestra investigación se emplearon las siguientes palabras claves: **Azufre, óxido, aire contaminación eliminación.**

Es importante destacar que entre mas precisas sean las palabras claves, mejor será la búsqueda omitiendo centenares de páginas ajenas a nuestro tema de investigación. Además, debido a que la mayoría de la información es en inglés, las palabras claves son introducidas en ese mismo idioma (sulfur, oxide, air pollution elimination).

Nombre del Buscador	Dirección web
Buscador de Netscape:	http://home.netscape.com/escape/s/search/ntsrchrnd-D.html
Yahoo	http://www.yahoo.com/
Altavista	http://www.altavista.com
Metacrawler	http://www.metacrawler.com/
Lycos	http://www.lycos.com/
Infoseek:	http://www.go.com
Excite:	http://search.excite.com/
Britannica	http://search.britannica.com/
American Chemical Society	http://www.acs.org/index.html
Direct Hit	http://www.directhit.com/

También se utilizaron los buscadores nacionales con los siguientes resultados:

Nombre del Buscador	Dirección web
Yahoo mexico:	http://mx.search.yahoo.com/
Infoseek Mexico	http://busqueda.infoseek.com:81/infoseek/
Starmedia	http://www.mx.starmedia.com/guia
Buscador	http://www.buscador.com.mx/
Explora México	http://www.explore-mex.com/
Mexico	http://www.mexico.com
Mexico Web	http://mexico.web.com.mx/
Adnet	http://www.adnet.com.mx/

También se realizó una búsqueda específica de proveedores por cada una de las alternativas tecnológicas mencionadas en los capítulos 3 y 4 con los siguientes resultados:

Investigación en Internet de procesos con Calcio

Compañía: GEORGIA PACIFIC GROUP<http://www.gp.com/gypsum/index.html>

Principales productos:

G-P Gypsum

fire-rated gypsum sheathing to Dens-Glass® Gold glass mat sheathing.

GyProc® textures

glass reinforced gypsum (GRG)

Compañía: GREAT LAKES CALCIUM CORPORATION

<http://www.glcalcium.com/>

Maneja químicos especializados para la eliminación de SOx en efluentes de procesos de combustión.

Productos:

Chemical Compound	Percent of Sample
Calcium Carbonate (CaCO ₃)	98.18
Elemental Calcium (Ca)	39.30
Magnesium Carbonate (MgCO ₃)	1.36
Elemental Magnesium (Mg)	0.40
Silica (SiO ₂)	0.23
Aluminum (Al ₂ O ₃)	0.08
Iron (Fe ₂ O ₃)	0.13
Sulfur (S)	0.059
Total Available Carbonates	99.54
Chemical Compound	Percent of Sample
Calcium Carbonate (CaCO ₃)	95.32
Elemental Calcium (Ca)	38.13
Magnesium Carbonate (MgCO ₃)	2.75
Elemental Magnesium (Mg)	0.79
Silica (SiO ₂)	1.50
Aluminum Oxide (Al ₂ O ₃)	0.24
Iron Oxide (Fe ₂ O ₃)	0.12
Sulfur (S)	0.03
Total Available Carbonates	98.07

Compañía: PROVENCAL<http://www.provencale.com/>

Principales productos:

Mikhart1	0-8 µm	1.7 µm
Mikhart 1T	0-8 µm	1.7 µm
Mikhart 2	0-10 µm	3.0 µm
Mikhart C	0-10 µm	2.5 µm
Mikhart M	0-12 µm	3.5 µm
Mikhart 5	0-25 µm	5.0 µm
Mikhart AC	0-20 µm	4.5 µm
Mikhart 10	0-50 µm	10 µm
Mikhart SPL	0-50 µm	20 µm
Mikhart 15	0-125 µm	17 µm
Mikhart 40	0-160 µm	30 µm
Mikhart 65	30-250 µm	60 µm
Mikhart 101	30-300 µm	120 µm
Mikhart 130	60-400 µm	140 µm
Mikhart 0.35-0.7	0.25-0.9 mm	
Mikhart 110	0-1 mm	
Mikhart 0.5-1	0.7-1.2 mm	
Mikhart 0.5-1.5	0.63-1.8 mm	
Mikhart 0.5-2	0.63-2.5 mm	
Mikhart 1-2	1.4-2.5 mm	

TIMMINCO LIMITED <http://www.timminco.com/>

Principales productos:

- Magnesium and calcium desulfurizing products
- MAG-CAL™
- Magnesium-calcium alloys for lead refining
- Calcium metal & alloys
- Calcium particulate
- CAL-AL™
- Calcium-aluminum

BARIUM & CHEMICALS INC <http://www.bariumchemicals.com/>

Principales Productos:

CALCIUM ACETATE	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ H ₂ O, Molecular Weight: 176.18, Grades: Technical; Reagent
CALCIUM HYDROXIDE	Ca(OH) ₂ , Molecular Weight: 74.10, Grades: Purified
CALCIUM NITRATE	Ca(NO ₃) ₂ , Molecular Weight: 164.10, Grades: Technical
CALCIUM OXALATE	CaC ₂ O ₄ H ₂ O, Molecular Weight: 146.12, Grades: Technical; Purified
CALCIUM OXIDE	CaO, Molecular Weight: 56.08, Grades: Purified
CALCIUM PEROXIDE	CaO ₂ , Molecular Weight: 72.08, Grades: Commercial
CALCIUM RESINATE	Ca(C ₂₀ H ₂₉ O ₂) ₂ , Molecular Weight: 642.98, Grades: Fused; Precipitated
CALCIUM STEARATE	Ca(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Molecular Weight: 607.03, Grades: Purified; Meets Government Spec.

MERCER LIME AND STONE CO <http://www.mercerlime.com/>

Principales Productos:

- Metallurgical Pebble Lime
- Metallurgical Pebble Lime
- Metallurgical Blended Lime
- Acid and Water Treatment Lime
- Acid Mine Drainage Hydrated Lime
- Landfill Stabilization Lime

MISSISSIPPI LIME COMPANY <http://mississippilime.com/>

Principales Productos

Lime**High Purity Calcium Oxide (CaO) - Rotary Kiln**

- Pebble Quicklime (Bags & Bulk)
- Pulverized Quicklime (Bulk)
- Granular Quicklime (Bags & Bulk)
- Flow-Treated Pulverized Quicklime (Bulk)

High Purity Calcium Oxide (CaO) - Vertical Kiln

- Codex Pulverized Quicklime (Bags & Bulk)
- Pulverized Quicklime (Bags & Bulk)

High Purity Hydrated Lime Ca(OH)₂ - Rotary Kiln

- Chemical Hydrate (Bags & Bulk)
- Special Rotary Hydrate (Bags & Bulk)

High Purity Hydrated Lime Ca(OH)₂ - Vertical Kiln

- Codex Hydrated Lime (Bags & Bulk)
- Chemical Hydrate (Bags & Bulk)

Limestone**Limestone Products - (CaCO₃) - Natural**

- Agricultural Limestone
- Feed Grade Limestone
- Glass Stone (R1 - R2)
- Asphalt Mineral Filler
- Environmental Limestone
 - High Purity Calcium Oxide (CaO) - Rotary Kiln
 - High Purity Calcium Oxide (CaO) - Vertical Kiln
 - High Purity Hydrated Lime Ca(OH)₂ - Rotary Kiln
 - High Purity Hydrated Lime Ca(OH)₂ - Vertical Kiln

High Purity Calcium Oxide (CaO) - Rotary Kiln

- Pebble Quicklime (Bags & Bulk)
- Pulverized Quicklime (Bulk)
- Granular Quicklime (Bags & Bulk)
- Flow-Treated Pulverized Quicklime (Bulk)

High Purity Calcium Oxide (CaO) - Vertical Kiln

Codex Pulverized Quicklime (Bags & Bulk)

Pulverized Quicklime (Bags & Bulk)

High Purity Hydrated Lime Ca(OH)₂ - Rotary Kiln

Chemical Hydrate (Bags & Bulk)

Special Rotary Hydrate (Bags & Bulk)

High Purity Hydrated Lime Ca(OH)₂ - Vertical Kiln

Codex Hydrated Lime (Bags & Bulk)

Chemical Hydrate (Bags & Bulk)

Products - (CaCO₃) - Natural

Agricultural Limestone

Feed Grade Limestone

Glass Stone (R1 - R2)

Asphalt Mineral Filler

Environmental Limestone

DIRECCIÓN DE LA EPA PARA EL USO DE ADVACATE(ADVANCED SILICATE)<http://www.ntis.gov/fcpc/epn4155.htm>***Investigación en Internet de procesos con carbón activado***Calgon Carbon Corporation<http://www.calgoncarbon.com/>**Activated Carbon****Catalytic Carbon**

Centaur@ HSL

Centaur@ LAD

Centaur@ 4x6

Centaur@ 6x16

Centaur@ 8x30

Centaur@ 12x40

Centaur@ 20x50

Centaur@ Powder

US Filter:<http://www.nwcarbon.com/>

Principal producto

VOCARB™

Taiwan carbon technology co, ltd<http://www.taicarbon.com.tw/>

Principales productos:

Item	AW2001	AW1501	AW1101	AW1102
Surface area(m ² /g)	2000	1500	1100	1100
Total pore volume(ml/g)	0.8~0.9	0.7~0.8	0.5~0.6	0.5~0.6
Average pore Dia. (A _o)	19~20	19~20	19~20	19~20
Fabrics weight(g/m ²)	40~50	65~75	95~105	100~115
Fabrics thickness(m/m)	0.25~0.30	0.35~0.45	0.40~0.50	0.35~0.45
Fabrics width(cm)	69~73	98~102	98~102	98~102
Texture	Plain	Plain	Plain	Plain
Decomposition temp.(°C)	>500	>500	>500	>500

**The specification of
Activated Carbon Felt**

Item	AM1131	AM1132
Surface area(m ² /g)	1100	1100
Total pore volume(ml/g)	0.5~0.6	0.5~0.6
Average pore Dia.(A ^o)	19~20	19~20
Fabrics weight(g/m ²)	172~212	250~290
Fabrics thickness(mm)	about 2mm	about 2.5~3mm
Fabrics width(cm)	117	117
Texture	Felt	Felt
Decomposition temp. (°C)	>500	>500

CARBOCHEM <http://www.carbochem.com/>

Typical Properties of Some Popular CARBOCHEM® Grades

Grade	A.D.	Iodine No.	Hardness (Abrasion)	Mesh	Application
GS-75	0.44	1150	98	4 mm	solvent recovery
GL-80	0.45	1040	96	4 x 10	vapor phase
VP-20	0.40	1200	98	6 x 16	hydrocarbons
HP-50	0.50	1120	98	6 x 16	PSA
DC-50	0.48	1050	(90)	12 x 40	acid washed
DC-40	0.50	1050	(90)	12 x 40	decolorize
LQ-900	0.50	1000	(90)	8 x 30	decolorize
LQ-1000	0.50	1050	(84)	12 x 40	water treatment
LQ-900S	0.50	1000	(92)	8 x 30	water treatment
LQ-1240	0.50	950	(92)	12 x 40	water treatment
CA-10	0.30	1020		325	decolorize

United Manufacturer International <http://www.activatedcarbon.com/>COAL-BASED ACTIVATED CARBON
TABLE OF PRODUCT SPECIFICATION

CARBON TYPE	PARTICLE SIZE mm dia. or U.S. mesh	ADSORPTION PROPERTIES			PHYSICAL PROPERTIES			
		CC I4 % ml n	Iodine # mg/g	Surface Area Sq.m./g	Bulk Density g/ml	Hardness % min	Moisture % max	Total Ash % max
PELLETIZED FORM								
UMI-15p	1.5 mm	60	950	950-1000	0.48-0.55	95	3	12
UMI-150p	1.5 mm	70	1050	1050-1100	0.45-0.52	90	3	15
UMI-30p	3.0 mm	60	950	900-1000	0.48-0.55	95	3	12
UMI-300p	3.0 mm	70	1050	1000-1050	0.45-0.52	90	3	15
UMI-40p	4.0 mm	60	950	900-1000	0.48-0.55	95	3	12
UMI-400p	4.0 mm	70	1050	1000-1050	0.45-0.52	90	3	15
GRANULAR FORM								
UMI-40x	4 x 6	60	950	1000-1050	0.45-0.52	95	3	12
UMI-400x	4 x 6	70	1000	1050-1100	0.42-0.50	90	3	15
UMI-30x	4 x 8	60	950	1000-1050	0.45-0.52	95	3	12
UMI-300x	4 x 8	70	1000	1050-1100	0.42-0.50	90	3	15
UMI-2x	8 x 30	50	850	800-900	0.48-0.55	95	3	12
UMI-20x	8 x 30	60	950	950-1050	0.45-0.52	95	3	12
UMI-200x	8 x 30	70	1000	1050-1100	0.42-0.50	90	3	15
UMI-09x	12 x 40	60	950	950-1050	0.42-0.50	95	3	12

*Investigación en Internet de procesos con Zeolitas*ZEOLYST INTERNATIONAL <http://www.zeolyst.com/>

Principales Productos

Producto de Zeolyst	Relación SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Catión	% peso Na ₂ O	Tamaño de célula (A)	Área superficial m ² /g
CBV 100	5.1	SODIO	13.0	24.65	900
CBV 300	5.1	AMONIO	2.8	24.68	925
CBV 400	5.1	HIDROGENO	2.8	24.50	730
CBV 500	5.2	AMONIO	0.2	24.53	750
CBV 600	5.2	HIDROGENO	0.2	24.35	660
CBV 712	12	AMONIO	0.05	24.35	730
CBV 720	30	HIDROGENO	0.03	24.28	780
CBV 760	60	HIDROGENO	0.03	24.24	720
CBV 780	80	HIDROGENO	0.03	24.24	780
CBV 901	80	HIDROGENO	0.03	24.24	780
Producto de Zeolyst	Relación SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Catión	% peso Na ₂ O	Área superficial m ² /g	
CPB14E	25	Amonio	0.05	660	
CPB11E-75	75	Hidrógeno	0.05	650	
CPB11E-150	150	Hidrógeno	0.05	650	
CPB11C-300	300	Hidrógeno	0.05	620	
Producto de Zeolyst	Relación SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Catión	% peso Na ₂ O	Área superficial m ² /g	
CBV 10A	13	Sodio	6.6	425	
CBV 21A	20	Amonio	0.08	500	

ANEXO 2 LISTADO DE PATENTES SOBRE TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE (BASE DE DATOS IBM PATENT)

PATENTES DE ALÚMINA

CÓDIGO	FECHA	PATENTE
JP10174868A	06/30/1998	CATALYST FOR CLEANING OF EXHAUST GAS
JP08117602A	05/14/1996	CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS
JP11076831A	03/23/1999	CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND PREPARATION THEREOF
JP10043592A	02/17/1998	WASTE GAS PURIFICATION MATERIAL AND METHOD FOR PURIFYING WASTE GAS
JP09299801A	11/25/1997	EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST AND FILTER FOR EXHAUST GAS PURIFICATION USING THE CATALYST AND EXHAUST GAS PURIFICATION APPARATUS USING THE FILTER
JP09249472A	09/22/1997	USE OF EXHAUST GAS COMPONENT
US05585082	12/17/1996	SOx/NOx sorbent and process of use
JP08024582A	01/30/1996	TREATMENT OF WASTE GAS
US05427995	06/27/1995	SOx/NOx sorbent and process of use
US05413771	05/09/1995	SOX/NOX sorbent and process of use
US05180703	01/19/1993	SOx/NOx sorbent and process of use
JP02157042A	06/15/1990	EXHAUST GAS CLEANUP CATALYST
JP63147518A	06/20/1988	METHOD FOR CLEANING AIR
JP62298452A	12/25/1987	CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS
JP62097628A	05/07/1987	METHOD FOR DEODORIZING SOIL CONTAINING POROUS INORGANIC SUBSTANCE
JP61263620A	11/21/1986	DRY DESULFURIZING METHOD
JP61164624A	07/25/1986	SOX REMOVAL FILTER
JP56051230A	05/08/1981	CLEANING METHOD FOR COMBUSTION WASTE GAS
JP52078752A	07/02/1977	SIMULTANEOUS TREATMENT OF DRY PROCESS DESULFURIZATION AND DENITRATION

PATENTES DE CALCIO

CÓDIGO	FECHA	PATENTE
JP07155586A	06/20/1995	ADSORBENT FOR GASEOUS NOX AND SOX
JP07213894A	08/15/1995	REMOVING AGENT FOR NOX AND SOX ATTACHED TO MASK OR AIR PURIFYING DEVICE
JP10057757A	03/03/1998	TREATMENT OF DRY WASTE GAS
JP10057756A	03/03/1998	TREATMENT OF DRY WASTE GAS
JP10009510A	01/16/1998	DESULFURIZATION PROCESS, FUEL CONTAINING DESULFURIZATION AGENT AND MANUFACTURE THEREOF
WO09712662A1	04/10/1997	WASTE GAS AND DUST TREATMENT METHOD
JP08131775A	05/28/1996	DRY TREATMENT METHOD FOR EXHAUST GAS
JP06319940A	11/22/1994	METHOD AND APPARATUS FOR EXHAUST DESULFURIZATION IN WET PROCESS
JP03131318A	06/04/1991	METHOD AND APPARATUS FOR TREATING COMBUSTION EXHAUST GAS
JP02268829A	11/02/1990	PRODUCTION OF DRY ABSORBENT FOR ACIDIC GAS
JP63185433A	08/01/1988	DEVICE FOR TREATING HARMFUL GAS
JP58079597A	05/13/1983	DESULFURIZING METHOD FOR STACK GAS
JP56159291A	12/08/1981	REMOVAL OF SULFUR OXIDE AND NITROGEN OXIDE
JP56051230A	05/08/1981	CLEANING METHOD FOR COMBUSTION WASTE GAS
JP55086521A	06/30/1980	DRY DESULFURIZATION OF EXHAUST GAS
JP52068070A	06/06/1977	WET TREATING METHOD OF EXHAUST GAS
US05985223	11/16/1999	Removal of NOx and SOx emissions from pickling lines for metal treatment
JP11090166A	04/06/1999	WET FLUE GAS DESULFURIZER AND DESULFURIZING METHOD
JP11030406A	02/02/1999	COMBUSTION METHOD FOR FLUIDIZED BED
JP09290294A	11/11/1997	TREATMENT OF DRY DESULFURIZATION WASTE WATER
JP08219431A	08/30/1996	WASTE INCINERATION TREATMENT
JP08165467A	06/25/1996	SOIL-HARDENING AGENT
JP08159413A	06/21/1996	DESULFURIZER SUPPLY METHOD AND APPARATUS FOR FLUIDIZED BOILER
JP08131764A	05/28/1996	WET TYPE EXHAUST GAS TREATMENT METHOD AND APPARATUS
JP08024566A	01/30/1996	METHOD FOR CONTROLLING OXIDATION OF SULFITE
JP07116456A	05/09/1995	METHOD FOR CONTROLLING FLUE GAS WET DESULFURIZATION

		APPARATUS
JP06285327A	10/11/1994	METHOD AND DEVICE FOR FLUE GAS DESULFURIZATION
JP06226041A	08/16/1994	HIGH-PERFORMANCE FLUE GAS DESULFURIZING METHOD
JP06086911A	03/29/1994	METHOD FOR SIMULTANEOUS TREATMENT OF DESULFURIZATION AND DECARBONATION
JP05239485A	09/17/1993	OIL COMPOSITION FOR DIESEL ENGINE USED ON LAND
JP05146636A	06/15/1993	DRY EXHAUST GAS TREATMENT METHOD
JP05146635A	06/15/1993	DRY EXHAUST GAS TREATMENT METHOD
JP04243520A	08/31/1992	HIGH PERFORMANCE EXHAUST GAS DESULFURIZING METHOD
JP04222619A	08/12/1992	METHOD AND APPARATUS FOR WET DESULFURIZATION OF EXHAUST GAS
JP04141284A	05/14/1992	TREATMENT OF ASH COLLECTED BY DUST COLLECTOR
JP03195809A	08/27/1991	METHOD OF INCINERATING WASTE RESIN WITHOUT GENERATION OF SOX
JP03154615A	07/02/1991	SEMIDRY SULFURIZATION
JP03094813A	04/19/1991	METHOD FOR REMOVING HARMFUL GAS IN WASTE GAS GENERATED BY INCINERATION OF REFUSE
JP03154615A	07/02/1991	SEMIDRY SULFURIZATION
JP03094813A	04/19/1991	METHOD FOR REMOVING HARMFUL GAS IN WASTE GAS GENERATED BY INCINERATION OF REFUSE
JP02180636A	07/13/1990	CATALYST CARRIER COMPOSITION AND CATALYST CARRIER USING SAME COMPOSITION
JP63105308A	05/10/1988	
JP62141408A	06/24/1987	CIRCULATION TYPE FLUIDIZED BED COMBUSTOR
JP59169523A	09/25/1984	CONTROL OF WET WASTE GAS DESULFURIZATION APPARATUS
JP59162927A	09/13/1984	DESULFURIZATION IN FURNACE
JP58124550A	07/25/1983	TREATMENT OF WASTE GAS OF COAL BURNING BOILER
JP58014933A	01/28/1983	METHOD AND APPARATUS FOR DESULFURIZING AND DENITRATING EXHAUST GAS IN DRY SYSTEM
JP58012927A	01/25/1983	METHOD FOR INCINERATING SLUDGE
JP56130210A	10/13/1981	TREATMENT OF WASTE GAS
JP53106674A	09/16/1978	DENITRATING METHOD
JP53065269A	06/10/1978	REMOVING METHOD FOR SULFUR OXIDES CONTAINED IN EXHAUST GAS
JP53062776A	06/05/1978	DECOMPOSING METHOD FOR NITROGEN OXIDES
JP53062775A	06/05/1978	DECOMPOSING METHOD FOR NITROGEN OXIDES
JP53056164A	05/22/1978	DECOMPOSING METHOD FOR NITROGEN OXIDES BY CATALYTIC REDUCTION
JP53014164A	02/08/1978	DESULFURIZATION AND DENITRATION METHOD BY WET PROCESS
JP52074565A	06/22/1977	WET TREATING PROCESS OF EXHAUST
JP52049970A	04/21/1977	WET SMOKE REMOVAL METHOD
JP56112426A	09/04/1981	TREATMENT OF EXHAUST GAS IN EXHAUST GAS CIRCULATING TYPE SINTERING
JP09099236A	04/15/1997	WASTE GAS TREATING AGENT AND TREATMENT OF WASTE GAS AND SOOT AND DUST
JP08323152A	12/10/1996	WASTE GAS TREATMENT
JP03101812A	04/26/1991	METHOD FOR DRY-PURIFYING WASTE GAS
JP03052623A	03/06/1991	WET TYPE FLUE GAS DESULFURIZATION FACILITY UTILIZING SEA WATER
JP63185433A	08/01/1988	DEVICE FOR TREATING HARMFUL GAS
JP63127006A	05/30/1988	METHOD OF DESULFURIZATION
JP61197021A	09/01/1986	STACK-GAS DESULFURIZATION METHOD BY WET LIME GYPSUM METHOD
JP57144024A	09/06/1982	WET TYPE WASTE GAS DESULFURIZATION DEVICE
JP56017926A	02/20/1981	MANUFACTURE OF GYPSUM DIHYDRATE
JP56009221A	01/30/1981	MANUFACTURE OF GYPSUM
JP55062129A	05/10/1980	REMOVING METHOD FOR SOX IN EXHAUST GAS IN REDUCED PELLET MANUFACTURING PROCESS
JP55032789A	03/07/1980	PRODUCTION OF HEXAGONAL PRISMATIC CRYSTAL ALPHA-TYPE HEMIHYDRATE GYPSUM
JP55032788A	03/07/1980	PRODUCTION OF GYPSUM WHISKER
JP54020905A	02/16/1979	SINTERING METHOD WITH ADDITION OF QUICK LIME TO FLOOR LAYING ORES AND ITS EQUIPMENT
JP11094214A	04/09/1999	HAZARDOUS GAS REMOVING UNIT OF WASTE PROCESSING EQUIPMENT
JP09141049A	06/03/1997	PRODUCTION OF DESULFURIZING AGENT AND FLUE GAS DESULFURIZING METHOD
WO09712662A1	04/10/1997	WASTE GAS AND DUST TREATMENT METHOD
JP08291014A	11/05/1996	WEED-CONTROLLING AGENT, ITS PRODUCTION AND WEED CONTROL USING THE SAME
JP06198127A	07/19/1994	WASTE GAS TREATING DEVICE
JP06126127A	05/10/1994	METHOD AND APPARATUS FOR SIMULTANEOUS TREATMENT OF DUST COLLECTION AND DESULFURIZATION
JP06114232A	04/26/1994	METHOD FOR DESULFURIZING EXHAUST GAS
JP05329462A	12/14/1993	METHOD FOR SOLIDIFYING EP-COLLECTED ASH WITH CEMENT

JP05146636A	06/15/1993	DRY EXHAUST GAS TREATMENT METHOD
JP05137954A	06/01/1993	DRY TYPE FLUE GAS DESULFURIZATION APPARATUS UTILIZING COAL ASH
JP04354538A	12/08/1992	CATALYST FOR DENITRIFYING EXHAUST GAS AND EXHAUST GAS TREATING DEVICE
JP04094721A	03/26/1992	WASTE COMBUSTION GAS PURIFYING DEVICE
JP03242226A	10/29/1991	PRODUCTION OF DESULFURIZING AGENT
JP03070907A	03/26/1991	METHOD AND DEVICE FOR TREATING EXHAUST GAS OF BOILER
JP01169214A	07/04/1989	FUEL SWITCHING METHOD OF FLUIDIZED BED BOILER
JP01103940A	04/21/1989	PRODUCTION OF GLAZED INORGANIC BUILDING MATERIAL
JP01284324A	11/15/1989	METHOD FOR SIMULTANEOUSLY REMOVING SULFUR OXIDE AND NITROGEN OXIDE
JP01080425A	03/27/1989	TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP63147518A	06/20/1988	METHOD FOR CLEANING AIR
JP63108097A	05/12/1988	PRODUCTION OF BRIQUETTE
JP63105308A	05/10/1988	METHOD OF RECOVERY OF COMBUSTION HEAT OF WASTE TIRES AND THE LIKE
JP62254824A	11/06/1987	PRODUCTION OF TREATING AGENT FOR FLUE GAS
JP62141408A	06/24/1987	CIRCULATION TYPE FLUIDIZED BED COMBUSTOR
JP62074439A	04/06/1987	METHOD FOR TREATING EXHAUST GAS
JP61271018A	12/01/1986	STACK-GAS DESULFURIZATION METHOD
JP60071025A	04/22/1985	DESULFURIZATION OF WASTE GAS FROM FLUIDIZED BED BOILER
JP60058230A	04/04/1985	WASTE GAS DESULFURIZATION AND APPARATUS THEREOF
JP60000827A	01/05/1985	MANUFACTURE OF AIR PURIFYING AGENT
JP59162927A	09/13/1984	DESULFURIZATION IN FURNACE
JP59109225A	06/23/1984	STACK GAS TREATMENT
JP58210894A	12/08/1983	TREATMENT OF WASTE WATER OF WET STACK GAS DESULFURIZATION %
JP58012927A	01/25/1983	METHOD FOR INCINERATING SLUDGE
JP57145024A	09/07/1982	RECOVERY OF BORONIC COMPOUND IN STACK GAS DESULFURIZATION
JP57107226A	07/03/1982	DRY TYPE GAS ABSORBER
JP56118717A	09/17/1981	TREATMENT OF WASTE GAS
JP56096034A	08/03/1981	TREATMENT OF EXHAUST GAS IN SINTERING FACILITY
JP56087418A	07/16/1981	METHOD AND APPARATUS FOR TREATING WASTE GAS OF INCINERATOR OF URBAN GARBAGE AND SLUDGE
JP56044023A	04/23/1981	EXHAUST GAS PURIFYING METHOD
JP55084518A	06/25/1980	WASTE GAS TREATMENT FOR URBAN WASTE INCINERATOR
JP54110195A	08/29/1979	GYPNUM RECOVERING METHOD IN WET EXHAUST GAS DESULFURIZATION APPARATUS
JP54110169A	08/29/1979	TREATING METHOD FOR DUST CONTAINED IN EXHAUST GAS
JP54107468A	08/23/1979	WET SYSTEM EXHAUSTED SMOKE TREATMENT
JP54099075A	08/04/1979	IMPROVED OPERATING METHOD FOR DESULFURIZATION APPARATUS
JP54062970A	05/21/1979	SCALING PREVENTING METHOD IN WET LIME GYPNUM METHOD DESULFURIZATION APPARATUS OR DESULFURIZATION AND DENITRATION APPARATUS
JP54061070A	05/17/1979	PREVENTING METHOD FOR SCALE FORMATION IN WET DESULFURIZATION OF EXHAUST COMBUSTION GAS USING LIME AND GYPNUM
JP54049998A	04/19/1979	QUICK LIME PRODUCING APPARATUS
JP54039373A	03/26/1979	METHOD OF DEHYDRATING AND INCINERATING SLUDGE
JP54020904A	02/16/1979	SINTERING EQUIPMENT WITH ADDITION QUICK LIME AND CIRCULATION OF EXHAUST GAS
JP54020903A	02/16/1979	SINTERING METHOD WITH ADDITION OF QUICK LIME AND ITS EQUIPMENT
JP54004879A	01/13/1979	METHOD AND APPARATUS FOR SIMULTANEOUS TREATMENT OF WET PROCESS DESULFURIZATION AND DENITRATION
JP53123395A	10/27/1978	GYPNUM RECOVERING METHOD IN WET EXHAUST GAS DESULFURIZATION
JP53113775A	10/04/1978	ABSORPTION APPARATUS FOR GAS
JP55084518A	06/25/1980	WASTE GAS TREATMENT FOR URBAN WASTE INCINERATOR
JP54110195A	08/29/1979	GYPNUM RECOVERING METHOD IN WET EXHAUST GAS DESULFURIZATION APPARATUS
JP54110169A	08/29/1979	TREATING METHOD FOR DUST CONTAINED IN EXHAUST GAS
JP54107468A	08/23/1979	WET SYSTEM EXHAUSTED SMOKE TREATMENT
JP54099075A	08/04/1979	IMPROVED OPERATING METHOD FOR DESULFURIZATION APPARATUS
JP54062970A	05/21/1979	SCALING PREVENTING METHOD IN WET LIME GYPNUM METHOD DESULFURIZATION APPARATUS OR DESULFURIZATION AND DENITRATION APPARATUS
JP54061070A	05/17/1979	PREVENTING METHOD FOR SCALE FORMATION IN WET DESULFURIZATION OF EXHAUST COMBUSTION GAS USING LIME AND GYPNUM
JP54049998A	04/19/1979	QUICK LIME PRODUCING APPARATUS
JP54039373A	03/26/1979	METHOD OF DEHYDRATING AND INCINERATING SLUDGE
JP54020904A	02/16/1979	SINTERING EQUIPMENT WITH ADDITION QUICK LIME AND CIRCULATION OF EXHAUST GAS

JP54020903A	02/16/1979	SINTERING METHOD WITH ADDITION OF QUICK LIME AND ITS EQUIPMENT
JP54004879A	01/13/1979	METHOD AND APPARATUS FOR SIMULTANEOUS TREATMENT OF WET PROCESS DESULFURIZATION AND DENITRATION
JP53123395A	10/27/1978	GYPNUM RECOVERING METHOD IN WET EXHAUST GAS DESULFURIZATION
JP53113775A	10/04/1978	ABSORPTION APPARATUS FOR GAS
JP53112274A	09/30/1978	TREATING METHOD FOR NITROGEN OXIDE-CONTAINING EXHAUST GAS
JP53103997A	09/09/1978	RECOVERY OF GYPSUM BY DESULFURIZATION OF EXHAUST GAS
JP53063278A	06/06/1978	WET DESULFURIZING METHOD FOR EXHAUST GAS
JP52120964A	10/11/1977	WET PROCESS EXHAUST GAS TREATMENT
JP52023563A	02/22/1977	WET EXHAUST GAS TREATMENT PROCESS
JP51128675A	11/09/1976	WET TYPE EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD
JP06210130A	08/02/1994	WET TYPE FLUE GAS DESURFURIZER
JP63010695A	01/18/1988	MOVING BED GASIFIER
JP60220125A	11/02/1985	PREPARATION OF LIMESTONE SLURRY
JP59090619A	05/25/1984	DRY DESULFURIZATION METHOD OF COMBUSTION GAS
JP56112426A	09/04/1981	TREATMENT OF EXHAUST GAS IN EXHAUST GAS CIRCULATING TYPE SINTERING
JP11165026A	06/22/1999	STACK GAS PURIFIER
JP09038453A	02/10/1997	TREATMENT OF FLUE GAS
US05535687	07/16/1996	Circulating fluidized bed repowering to reduce Sox and Nox emissions from industrial and utility boilers
JP06285327A	10/11/1994	METHOD AND DEVICE FOR FLUE GAS DESULFURIZATION
JP06145735A	05/27/1994	METHOD FOR UTILIZING VARIOUS KINDS OF STEEL MAKING SLAG TO MELTING FURNACE FOR WASTE TREATMENT
JP06114232A	04/26/1994	METHOD FOR DESULFURIZING EXHAUST GAS
JP04354538A	12/08/1992	CATALYST FOR DENITRIFYING EXHAUST GAS AND EXHAUST GAS TREATING DEVICE
JP04222619A	08/12/1992	METHOD AND APPARATUS FOR WET DESULFURIZATION OF EXHAUST GAS
JP04161791A	06/05/1992	CIRCULARLY FLUIDIZED LAYER
JP01203026A	08/15/1989	WET EXHAUST GAS DESULFURIZER AND ITS ABSORBING SOLUTION AND COOLING DUSTING SOLUTION
JP62080411A	04/13/1987	OPERATION PROCESS FOR FLUIDIZED BED TYPE COMBUSTION DEVICE WITH LOW VOLUME OF DISCHARGING OF SOX, AND NOX AND HIGH EFFICIENCY OF COMBUSTION
JP61293528A	12/24/1986	WET STACK-GAS DESULFURIZATION METHOD
JP61287422A	12/17/1986	STRUCTURE OF SELF-SUPPORTING DESULFURIZATION TOWER
JP61185316A	08/19/1986	WET WASTE GAS DESULFURIZATION APPARATUS
JP61157328A	07/17/1986	PURIFICATION OF EXHAUST GAS BY DRY DOLOMITE METHOD
JP61033216A	02/17/1986	REMOVING METHOD OF SULFUR COMPOUND AND HALOGEN COMPOUND IN WASTE GAS
JP52144828A	12/02/1977	FUEL COMBUSTING METHOD
JP60232228A	11/18/1985	FILTER FOR AUTOMOBILE EXHAUST GAS
JP60212210A	10/24/1985	TREATMENT OF WASTE LIQUID IN EXHAUST GAS TREATING APPARATUS
JP60071025A	04/22/1985	DESULFURIZATION OF WASTE GAS FROM FLUIDIZED BED BOILER
JP59169523A	09/25/1984	CONTROL OF WET WASTE GAS DESULFURIZATION APPARATUS
JP58150416A	09/07/1983	TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP58019612A	02/04/1983	FLUIDIZED BED COMBUSTION DEVICE
JP57075123A	05/11/1982	METHOD AND DEVICE FOR DESULFURIZATION OF WASTE GAS
JP56062521A	05/28/1981	REMOVING METHOD OF SULFUR OXIDE IN EXHAUST GAS
JP56017927A	02/20/1981	MANUFACTURE OF GYPSUM BY DRY PROCESS
JP55112916A	09/01/1980	METHOD FOR COMBUSTION AND DESULFURATION IN FLUIDIZED BED BOILER
JP54049998A	04/19/1979	QUICK LIME PRODUCING APPARATUS

PATENTES DE CARBÓN

CÓDIGO	FECHA	PATENTE
US05591417	01/07/1997	Removing SOx, CO and NOx from flue gases
EP00786282A1	07/30/1997	Method for SOx removal by catalytic carbon
JP08323149A	12/10/1996	DRY DESULFURIZING AND DENITRIFICATING DEVICE
JP06126132A	05/10/1994	METHOD FOR TREATING EXHAUST GAS WITH CARBON MATERIAL
JP58133820A	08/09/1983	TREATMENT OF WASTE GAS
JP58079597A	05/13/1983	DESULFURIZING METHOD FOR STACK GAS
JP58114716A	07/08/1983	ADSORPTIVE TREATMENT FOR WASTE GAS IN DRY DESULFURIZER FOR STACK GAS
JP05264008A	10/12/1993	METHOD FOR REDUCING EMISSION OF NOX, SOX, UNBURNT CARBON, ETC., AND FOR MODIFYING FURNACE GAS
JP03131318A	06/04/1991	METHOD AND APPARATUS FOR TREATING COMBUSTION EXHAUST GAS
JP62080411A	04/13/1987	OPERATION PROCESS FOR FLUIDIZED BED TYPE COMBUSTION DEVICE WITH LOW VOLUME OF DISCHARGING OF SOX, AND NOX AND HIGH

		EFFICIENCY OF COMBUSTION
JP03293017A	12/24/1991	TREATMENT OF WASTE COMBUSTION GAS
JP03101812A	04/26/1991	METHOD FOR DRY-PURIFYING WASTE GAS
JP63242321A	10/07/1988	REMOVAL OF HYDROGEN HALIDE IN EXHAUST GAS CONTAINING SOX AND NOX
JP10057756A	03/03/1998	TREATMENT OF DRY WASTE GAS
JP01274826A	11/02/1989	PROCESS AND APPARATUS FOR DRY DESULFURIZATION AND DENITRATION OF WASTE GAS
JP01226754A	09/11/1989	METHOD FOR SINTERING GRANULATED FLY ASH MATERIAL
JP60129127A	07/10/1985	DESULFURIZATION AND DENITRATION PROCESS FOR WASTE GAS
JP59036527A	02/28/1984	DRY TYPE STACK GAS DESULFURIZATION PROCESS
JP58166921A	10/03/1983	METHOD FOR DESULFURIZING AND DENITRATING GAS CONTAINING SOX AND NOX IN HIGH CONCENTRATION
JP58153523A	09/12/1983	DRY TYPE STACK GAS DESULFURIZATION AND DENITRATION METHOD
US05384301	01/24/1995	Catalyst for elemental sulfur recovery process
JP57102222A	06/25/1982	TREATMENT OF WASTE GAS CONTAINING SULFUR OXIDES
JP57007229A	01/14/1982	WASTE GAS DESULFURIZING METHOD
JP11090168A	04/06/1999	DESULFURIZING AGENT
JP10156136A	06/16/1998	METHOD FOR TREATING WASTE COMBUSTION GAS OF FOSSIL FUEL
JP57019016A	02/01/1982	DRY TYPE FLUE-GAS DESULFURIZATION APPARATUS
JP56133549A	10/19/1981	AIR PURIFYING HEAT EXCHANGING TYPE VENTILATING DEVICE
JP56124429A	09/30/1981	DESULFURIZATION IN FURNACE
JP56045746A	04/25/1981	PURIFICATION EQUIPMENT FOR COAL COMBUSTION WASTE GAS
JP55032758A	03/07/1980	SO3/SO2 CONVERTING METHOD
JP54048693A	04/17/1979	WET TYPE FLUE GAS DESULFURIZATION
JP11104447A	04/20/1999	DESULFURIZATION TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP11076753A	03/23/1999	TREATMENT OF INCINERATION WASTE GAS
JP11013454A	01/19/1999	AUTOMOTIVE EXHAUST GAS PURIFIER
JP10338517A	12/22/1998	REACTIVE COMPOUND FOR REMOVING ACID COMPOUND AT HIGH TEMPERATURE FROM FUME OR GAS AND ITS PRODUCTION
JP10309440A	11/24/1998	PURIFYING APPARATUS
JP10174867A	06/30/1998	CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND PURIFYING METHOD OF EXHAUST GAS
JP10094730A	04/14/1998	EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND EXHAUST GAS PURIFYING METHOD
JP10009510A	01/16/1998	DESULFURIZATION PROCESS, FUEL CONTAINING DESULFURIZATION AGENT AND MANUFACTURE THEREOF
JP10000357A	01/06/1998	CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS CONTAINING NITROGEN OXIDE. AND PURIFYING METHOD OF EXHAUST GAS
JP10000338A	01/06/1998	PURIFYING METHOD FOR EXHAUST GAS AND CATALYST
JP10000321A	01/06/1998	TUBULAR CONTAINER IN WHICH GAS ADSORBENT IS HOUSED
WO09748480A1	12/24/1997	HYDROTALCITE SULFUR OXIDE SORPTION
JP09285721A	11/04/1997	METHOD FOR REMOVING POLLUTANT IN AIR
JP09249472A	09/22/1997	USE OF EXHAUST GAS COMPONENT
JP09234333A	09/09/1997	METHOD FOR DRY TREATMENT OF EXHAUST GAS AND APPARATUS THEREFOR
JP09141049A	06/03/1997	PRODUCTION OF DESULFURIZING AGENT AND FLUE GAS DESULFURIZING METHOD
WO09716376A1	05/09/1997	METHOD FOR PROCESSING FLUE GASES CONTAINING SULPHUR OXIDES
JP09047791A	02/18/1997	TREATMENT OF WASTE STACK GAS DESULFURIZATION EFFLUENT
US05591417	01/07/1997	Removing SOx, CO and NOx from flue gases
JP08323142A	12/10/1996	INJECTION METHOD OF CARRIER GAS
JP08299755A	11/19/1996	FLUE GAS DESULFURIZATION METHOD AND DEVICE THEREFOR
JP08257352A	10/08/1996	EXHAUST GAS TREATING DEVICE
JP08252425A	10/01/1996	REMOVAL OF NOXIOUS GAS AND DEVICE THEREFOR
JP08219431A	08/30/1996	WASTE INCINERATION TREATMENT
JP08168646A	07/02/1996	EXHAUST GAS TREATING METHOD BY ELECTRON BEAM METHOD
JP08164323A	06/25/1996	METHOD FOR PREVENTING HARDENING OF BY-PRODUCT IN SHUTDOWN OF ELECTRON BEAM-IRRADIATED EXHAUST GAS TREATMENT
JP08117560A	05/14/1996	HARMFUL GAS REMOVING APPARATUS
JP08103632A	04/23/1996	TREATMENT OF GAS
JP08024582A	01/30/1996	TREATMENT OF WASTE GAS
JP07284634A	10/31/1995	HARMFUL GAS REMOVING DEVICE
JP07213894A	08/15/1995	REMOVING AGENT FOR NOX AND SOX ATTACHED TO MASK OR AIR PURIFYING DEVICE
JP07136514A	05/30/1995	EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND EXHAUST GAS PURIFYING METHOD
US05384301	01/24/1995	Catalyst for elemental sulfur recovery process
WO09420788A1	09/15/1994	COAL COMBUSTION PROCESS FOR SOx AND NOx CONTROL

WO09416799A1	08/04/1994	METHOD FOR SO _x REMOVAL BY CATALYTIC CARBON
JP06198127A	07/19/1994	WASTE GAS TREATING DEVICE
US05270279	12/14/1993	Production process of formed activated coke for SO _x and NO _x removal having high NO _x -removing ability
JP05245339A	09/24/1993	METHOD FOR REMOVING CARBON DIOXIDE AND SULFUR COMPOUNDS IN COMBUSTION EXHAUST GAS
JP05137954A	06/01/1993	DRY TYPE FLUE GAS DESULFURIZATION APPARATUS UTILIZING COAL ASH
JP04277006A	10/02/1992	DRY EXHAUST GAS TREATMENT APPARATUS OF WASTE REFUSE INCINERATOR
JP04243520A	08/31/1992	HIGH PERFORMANCE EXHAUST GAS DESULFURIZING METHOD
JP04094721A	03/26/1992	WASTE COMBUSTION GAS PURIFYING DEVICE
JP04045827A	02/14/1992	EXHAUST GAS TREATMENT METHOD
JP03242226A	10/29/1991	PRODUCTION OF DESULFURIZING AGENT
JP03213116A	09/18/1991	METHOD FOR RETURNING ATMOSPHERIC POLLUTANTS TO GROUND
JP62155923A	07/10/1987	TWO-STAGE TREATMENT EQUIPMENT FOR DRY DESULFURIZATION AND DENITRATION
JP61287423A	12/17/1986	TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP61205708A	09/11/1986	RE-BURNING METHOD FOR UNBURNED RESIDUAL IN FLUIDIZED BED BURNING BOILER
JP61184326A	08/18/1986	FLUID FLOW REGULATING METHOD FOR FLUID DISTRIBUTOR IN BOILER COAL FEEDING SYSTEM
JP61050621A	03/12/1986	TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP61011510A	01/18/1986	FLUIDAL BURNING METHOD OF COAL
JP59130522A	07/27/1984	DRY DESULFURIZING METHOD
JP59090618A	05/25/1984	TREATMENT OF WASTE GAS
JP59090619A	05/25/1984	DRY DESULFURIZATION METHOD OF COMBUSTION GAS
JP59046115A	03/15/1984	DESULFURIZATION OF DRY WASTE GAS USING WATER GRANULATED SHAFT FURNACE SLAG
JP58186421A	10/31/1983	DENITRATING AND DESULFURIZING METHOD OF WASTE COMBUSTION GAS
JP58150705A	09/07/1983	DENITRIFICATION AND DESULFURIZATION FOR FLUE GAS OF FLUIDIZED COMBUSTION BOILER
JP58150416A	09/07/1983	TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP58124550A	07/25/1983	TREATMENT OF WASTE GAS OF COAL BURNING BOILER
JP58067322A	04/21/1983	TREATMENT OF POWDERY DUST IN DRY TYPE DESULFURIZATION APPARATUS
JP58043220A	03/12/1983	DRY TYPE DESULFURIZING APPARATUS
JP58043219A	03/12/1983	DRY TYPE WASTE GAS DESULFURIZATION METHOD AND ITS APPARATUS
JP58014933A	01/28/1983	METHOD AND APPARATUS FOR DESULFURIZING AND DENITRATING EXHAUST GAS IN DRY SYSTEM
JP57194023A	11/29/1982	REMOVING DEVICE FOR HARMFUL COMPONENTS AND DUST FROM WASTE GAS
JP57184811A	11/13/1982	DESULFURIZING PROCESS AT HIGH TEMPERATURE FROM HYDROCARBON SERIES COMBUSTION GAS
JP56141816A	11/05/1981	METHOD FOR REACTIVATING ACTIVATED CARBON FOR DESULFURIZATION OF COMBUSTION GAS
JP56126422A	10/03/1981	CONTINUOUS GAS ADSORBING APPARATUS
JP56124428A	09/30/1981	CONVERSION OF SULFUR DIOXIDE CONTAINED IN COMBUSTION WASTE GAS TO SULFUR
JP56105733A	08/22/1981	TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP56087426A	07/16/1981	SOLID-GAS CONTACT APPARATUS
JP56062519A	05/28/1981	DESULFURIZER FOR EXHAUST GAS
JP56062518A	05/28/1981	TREATING METHOD OF EXHAUST GAS
JP56058520A	05/21/1981	PURIFYING METHOD OF BOILER EXHAUST GAS
JP56048251A	05/01/1981	EXHAUST GAS TREATING CATALYST
JP56037030A	04/10/1981	SIMULTANEOUS DESULFURIZATION AND DENITRIFICATION OF COMBUSTION EXHAUST GAS
JP56028644A	03/20/1981	CATALYST REGENERATION METHOD
JP56026523A	03/14/1981	WASTE GAS DESULFURIZATION EQUIPMENT
JP55107824A	08/19/1980	REDUCING METHOD FOR SO _x CONCENTRATION IN EXHAUST-GAS FROM INCINERATOR ON BURNING WASTE OF HIGH SULFUR CONTENT
JP55046330A	04/01/1980	FEEDING METHOD FOR DESULFURIZING AGENT PARTICLE AT FLUIDIZED BED TYPE COMBUSTION
JP54086490A	07/10/1979	ADSORBENT FOR REMOVING SULFUR OXIDES
JP54077278A	06/20/1979	CONCURRENT REMOVAL OF NITROGEN OXIDES AND SULFUR OXIDES IN COMBUSTOR EXHAUST GAS
JP54064091A	05/23/1979	ADSORBENT FOR REMOVAL OF NITROGEN OXIDES
JP56026523A	03/14/1981	WASTE GAS DESULFURIZATION EQUIPMENT
JP55107824A	08/19/1980	REDUCING METHOD FOR SO _x CONCENTRATION IN EXHAUST-GAS FROM

		INCINERATOR ON BURNING WASTE OF HIGH SULFUR CONTENT
JP55046330A	04/01/1980	FEEDING METHOD FOR DESULFURIZING AGENT PARTICLE AT FLUIDIZED BED TYPE COMBUSTION
JP54086490A	07/10/1979	ADSORBENT FOR REMOVING SULFUR OXIDES
JP54077278A	06/20/1979	CONCURRENT REMOVAL OF NITROGEN OXIDES AND SULFUR OXIDES IN COMBUSTOR EXHAUST GAS
JP54064091A	05/23/1979	ADSORBENT FOR REMOVAL OF NITROGEN OXIDES
JP54062970A	05/21/1979	SCALING PREVENTING METHOD IN WET LIME GYPSUM METHOD DESULFURIZATION APPARATUS OR DESULFURIZATION AND DENITRATION APPARATUS
JP54004868A	01/13/1979	CLEANING METHOD FOR AIR
JP53056127A	05/22/1978	LIQUID PHASE REDUCTION REFINING METHOD FOR METAL
JP53004800A	01/17/1978	RECOVERY METHOD OF AMMONIUM HALIDE
JP53004765A	01/17/1978	TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP52148466A	12/09/1977	TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP52068070A	06/06/1977	WET TREATING METHOD OF EXHAUST GAS
JP52049970A	04/21/1977	WET SMOKE REMOVAL METHOD
JP52041161A	03/30/1977	TREATING PROCESS OF FLUIDS CONTAINING NITROGEN OXIDES AND SULFUR OXIDE S
JP52037589A	03/23/1977	CATALYST
JP52037588A	03/23/1977	CATALYST
JP52037587A	03/23/1977	CATALYST

PATENTES DE SALES DE MAGNESIO

CÓDIGO	FECHA	PATENTE
JP09294914A	11/18/1997	METHOD AND APPARATUS FOR REDUCTION TREATMENT OF NOX AND SOX
JP06277444A	10/04/1994	TREATMENT OF EXHAUST GAS AND COLLECTED DUST
JP10057757A	03/03/1998	TREATMENT OF DRY WASTE GAS
JP10057756A	03/03/1998	TREATMENT OF DRY WASTE GAS
JP08155264A	06/18/1996	DESULFURIZATION AND DENITRATION OF FLUE GAS AND APPARATUS THEREFOR
JP07256052A	10/09/1995	SIMULTANEOUS DESULFURIZATION AND DENITRATION OF EXHAUST GAS
JP07024252A	01/27/1999	S WET FLUE GAS DESULFURIZER BY MAGNESIUM OXIDE AND METHOD THEREOF
US05968870	10/19/1999	Catalyst for purifying exhaust gas from internal combustion engine and purifying method thereof
WO09930808A1	06/24/1999	IMPROVED PROCESS FOR TREATING H2S-LEAN STREAMS WITH RECYCLE OF SOx FROM BURNER
JP10180225A	07/07/1998	WET PROCESS TREATMENT OF PETROLEUM COMBUSTION ASH
JP10043592A	02/17/1998	WASTE GAS PURIFICATION MATERIAL AND METHOD FOR PURIFYING WASTE GAS
JP10000357A	01/06/1998	CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS CONTAINING NITROGEN OXIDE AND PURIFYING METHOD OF EXHAUST GAS
JP10000338A	01/06/1998	PURIFYING METHOD FOR EXHAUST GAS AND CATALYST
JP09248423A	09/22/1997	PROCESSING AGENT FOR EXHAUST GAS AND TREATMENT OF EXHAUST GAS AND FLY ASH
JP08243340A	09/24/1996	EXHAUST GAS TREATING DEVICE AND METHOD THEREOF
JP08219431A	08/30/1996	WASTE INCINERATION TREATMENT
JP07213894A	08/15/1995	REMOVING AGENT FOR NOX AND SOX ATTACHED TO MASK OR AIR PURIFYING DEVICE
JP06114232A	04/26/1994	METHOD FOR DESULFURIZING EXHAUST GAS
JP61157329A	07/17/1986	METHOD FOR TREATING ABSORBING SOLUTION OF WASTE GAS DESULFURIZATION APPARATUS
JP57088026A	06/01/1982	MANUFACTURE OF MAGNESIUM SULFATE
JP55023808A	02/20/1980	INCINERATING AND TREATING METHOD OF WASTE LIQUID CONTAINING SULFUR
JP52019174A	02/14/1977	EXHAUST GAS DESULFURIZATION PROCESS WHEREBY MAGNESIUM SULFATE IS OBTAINED

PATENTES CON CATALIZADORES DE METALES PESADOS

CÓDIGO	FECHA	PATENTE
JP10202052A	08/04/1998	EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE
JP09225308A	09/02/1997	EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST FOR INTERNAL ENGINE AND EXHAUST GAS TREATMENT METHOD
JP08117602A	05/14/1996	CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS
JP63126560A	05/30/1988	CATALYST FOR CATALYTIC REDUCTION OF NOX
JP60202714A	10/14/1985	SOX REMOVING FILTER
US05985223	11/16/1999	Removal of NOx and SOx emissions from pickling lines for metal treatment
JP11114377A	04/27/1999	PURIFYING METHOD OF EXHAUST GAS FROM INNER COMBUSTION ENGINE

		AND CATALYST
JP11076753A	03/23/1999	TREATMENT OF INCINERATION WASTE GAS
US05843862	12/01/1998	Process for manufacturing an absorbent composition
JP10192649A	07/28/1998	TREATMENT OF EXHAUST GAS
US05750020	05/12/1998	Process for removing sulfur oxides or nitrogen oxides from a gaseous mixture in an FCC process
US05744015	04/28/1998	Solid multi-component membranes, electrochemical reactor components, electrochemical reactors and use of membranes, reactor components, and reactor for oxidation reactions
JP10109032A	04/28/1998	EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE
US05693212	12/02/1997	Solid multi-component membranes, electrochemical reactor components, electrochemical reactors and use of membranes, reactor components, and reactor for oxidation reactions
JP09294914A	11/18/1997	METHOD AND APPARATUS FOR REDUCTION TREATMENT OF NOX AND SOX
JP09249472A	09/22/1997	USE OF EXHAUST GAS COMPONENT
JP09099236A	04/15/1997	WASTE GAS TREATING AGENT AND TREATMENT OF WASTE GAS AND SOOT AND DUST
WO09712662A1	04/10/1997	WASTE GAS AND DUST TREATMENT METHOD
US05591418	01/07/1997	Process for removing sulfur oxides or nitrogen oxides from a gaseous mixture
JP08220082A	08/30/1996	TEST PIECE FOR INVESTIGATING ENVIRONMENT, AND TEST METHOD
JP08192051A	07/30/1996	CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS
JP08131775A	05/28/1996	DRY TREATMENT METHOD FOR EXHAUST GAS
JP07136514A	05/30/1995	EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND EXHAUST GAS PURIFYING METHOD
JP07088381A	04/04/1995	CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS OF ENGINE
JP06165912A	06/14/1994	HIGH PERFORMANCE STACK GAS DESULFURIZING METHOD
JP04114719A	04/15/1992	TREATING DEVICE FOR COMBUSTION EXHAUST GAS
JP03202125A	09/03/1991	SIMULTANEOUS REMOVAL OF SULFUR OXIDE AND NITROGEN OXIDE
JP61164624A	07/25/1986	SOX REMOVAL FILTER
JP60129127A	07/10/1985	DESULFURIZATION AND DENITRATION PROCESS FOR WASTE GAS
JP58045723A	03/17/1983	TREATMENT OF WASTE GAS
JP58045722A	03/17/1983	TREATMENT OF WASTE GAS
JP55107824A	08/19/1980	REDUCING METHOD FOR SOX CONCENTRATION IN EXHAUST-GAS FROM INCINERATOR ON BURNING WASTE OF HIGH SULFUR CONTENT
JP54155190A	12/06/1979	PRODUCTION OF CATALYST USING METAL AS BASE MATERIAL
JP54048693A	04/17/1979	WET TYPE FLUE GAS DESULFURIZATION
JP53056127A	05/22/1978	LIQUID PHASE REDUCTION REFINING METHOD FOR METAL
JP11179143A	07/06/1999	METHOD FOR TREATING EXHAUST GAS
JP11169708A	06/29/1999	EXHAUST GAS PURIFICATION DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE
US05914293	06/22/1999	Absorbent and process for removing sulfur oxides from a gaseous mixture
JP11104447A	04/20/1999	DESULFURIZATION TREATMENT OF EXHAUST GAS
JP11090168A	04/06/1999	DESULFURIZING AGENT
JP11076831A	03/23/1999	CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND PREPARATION THEREOF
JP11076814A	03/23/1999	ACIDIC GAS ADSORPTION DECOMPOSER, ITS MANUFACTURE AND METHOD FOR ADSORBING/DECOMPOSING ACIDIC GAS
JP10263416A	10/06/1998	EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST
JP10258232A	09/29/1998	CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION AND MANUFACTURE THEREOF
JP10174868A	06/30/1998	CATALYST FOR CLEANING OF EXHAUST GAS
JP10174867A	06/30/1998	CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND PURIFYING METHOD OF EXHAUST GAS
JP10094730A	04/14/1998	EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND EXHAUST GAS PURIFYING METHOD
JP10060555A	03/03/1998	PRODUCTION OF FELDSPAR-ADDED METAL AND FELDSPAR-ADDED METAL PRODUCT
JP10000357A	01/06/1998	CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS CONTAINING NITROGEN OXIDE. AND PURIFYING METHOD OF EXHAUST GAS
JP09299801A	11/25/1997	EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST AND FILTER FOR EXHAUST GAS PURIFICATION USING THE CATALYST AND EXHAUST GAS PURIFICATION APPARATUS USING THE FILTER
EP00554968B1	10/29/1997	Metal passivation/SOx control compositions for FCC
JP09253530A	09/30/1997	OPERATION CONTROL METHOD OF ELECTRIC PRECIPITATOR
JP09248423A	09/22/1997	PROCESSING AGENT FOR EXHAUST GAS AND TREATMENT OF EXHAUST GAS AND FLY ASH
JP09192451A	07/29/1997	NITROGEN AND SULFUR OXIDES TREATING DEVICE
JP09047791A	02/18/1997	TREATMENT OF WASTE STACK GAS DESULFURIZATION EFFLUENT

US05585082	12/17/1996	SO _x /NO _x sorbent and process of use
JP08024582A	01/30/1996	TREATMENT OF WASTE GAS
JP07313843A	12/05/1995	METHOD FOR DETERMINING OPTIMUM QUANTITY OF REDUCING AGENT IN DENITRIFICATION EQUIPMENT
US05427995	06/27/1995	SO _x /NO _x sorbent and process of use
US05426083	06/20/1995	Absorbent and process for removing sulfur oxides from a gaseous mixture
US05413771	05/09/1995	SO _x /NO _x sorbent and process of use
JP07096194A	04/11/1995	WASTE GAS PURIFICATION CATALYST AND METHOD FOR REMOVING NO _x
JP07096193A	04/11/1995	WASTE GAS PURIFICATION CATALYST AND METHOD FOR REMOVING NO _x
JP07096175A	04/11/1995	ADSORBENT
US05384301	01/24/1995	Catalyst for elemental sulfur recovery process
JP06277444A	10/04/1994	TREATMENT OF EXHAUST GAS AND COLLECTED DUST
JP06233999A	08/23/1994	TREATMENT OF PUBLIC SEWAGE SLUDGE CAKE AND DEVICE THEREFOR
JP06170233A	06/21/1994	CATALYST COMPOSITION FOR FLUIDIZED BED CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBON
JP06088518A	03/29/1994	EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE
US05288675	02/22/1994	SO _x control compositions
JP05345932A	12/27/1993	METHOD FOR OPERATING SINTERING MACHINE
EP00554968A1	08/11/1993	Metal passivation/SO _x control compositions for FCC
JP05023544A	02/02/1993	CLEANING TREATMENT OF WASTE GAS CONTAINING NITROGEN OXIDE COMPOUND
WO09300985A1	01/21/1993	SUPPORTED METAL OXIDE CATALYSTS FOR THE SIMULTANEOUS REMOVAL OF NO _x AND SO _x FROM GAS STREAMS
WO09300984A1	01/21/1993	A LOW TEMPERATURE, SUPPORTED METAL OXIDE CATALYTIC NO _x AND SO _x REMOVAL PROCESS FOR RETROFIT TO WET FLUE GAS DESULFURIZATION SYSTEMS
US05180703	01/19/1993	SO _x /NO _x sorbent and process of use
JP05010508A	01/19/1993	CATALYTIC COMBUSTION APPARATUS CATALYTIC COMBUSTION APPARATUS
JP04354538A	12/08/1992	CATALYST FOR DENITRIFYING EXHAUST GAS AND EXHAUST GAS TREATING DEVICE
JP04161251A	06/04/1992	REGENERATION OF EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST
EP00397098A2	11/14/1990	Process for the removal of NO _x and SO _x from gas streams using a water-soluble polymeric chelate of a polyvalent metal and membrane separation means
US04963520	10/16/1990	Metal-containing spinel composition and process of using same
JP02187117A	07/23/1990	FLUE GAS TREATMENT DEVICE FOR INCINERATION AND ITS PROCESS
JP02157042A	06/15/1990	EXHAUST GAS CLEANUP CATALYST
JP62023420A	01/31/1987	TREATMENT OF COMBUSTION EXHAUST GAS
JP57001424A	01/06/1982	TREATING METHOD FOR WASTE GAS CONTAINING HYDROGEN CHLORIDE AND SULFUR OXIDE
JP56159291A	12/08/1981	REMOVAL OF SULFUR OXIDE AND NITROGEN OXIDE
JP56130210A	10/13/1981	TREATMENT OF WASTE GAS
JP56118717A	09/17/1981	TREATMENT OF WASTE GAS
JP56062519A	05/28/1981	DESULFURIZER FOR EXHAUST GAS
JP54011072A	01/26/1979	ABSORBING METHOD AND ABSORPTION TOWER STRUCTURE IN SIMULTANEOUS WET DESULFURIZATION AND DENITRATION
JP53058478A	05/26/1978	TREATING METHOD FOR ALKALI IN SIMULTANEOUS TREATMENT OF WET DESULFURIZATION AND DENITRATION
JP53058477A	05/26/1978	SIMULTANEOUS TREATING METHOD FOR WET DESULFURIZATION AND DENITRATION
JP53058476A	05/26/1978	WET DESULFURIZING AND DENITRATING METHOD
JP53022159A	03/01/1978	TREATING METHOD FOR EXHAUST GAS
JP52120964A	10/11/1977	WET PROCESS EXHAUST GAS TREATMENT
JP52109489A	09/13/1977	ABSORPTIVE SOLUTION FOR DESULPHURIZATION AND DENITRATION AND ITS DEVICE
JP52092888A	08/04/1977	SIMULTANEOUS WET DESULFURIZATION-DENITRATION TREATMENT
JP52092875A	08/04/1977	WASHING WASTE GAS
JP52085068A	07/15/1977	WASTE GAS SCRUBBING
JP52078752A	07/02/1977	SIMULTANEOUS TREATMENT OF DRY PROCESS DESULFURIZATION AND DENITRATION
JP52074566A	06/22/1977	GAS PURIFYING METHOD
JP52074565A	06/22/1977	WET TREATING PROCESS OF EXHAUST
JP52065188A	05/30/1977	PROCESS FOR TREATING EXHAUST GAS
JP52053773A	04/30/1977	FLUE GAS DESULFURIZATION DENITRATION
JP52028459A	03/03/1977	PROCESS FOR REMOVAL OF SULFUR OXIDES IN EXHAUST GASES
JP51142481A	12/08/1976	A PROCESS FOR DESULFURIZATION OF EXHAUST GAS
JP51151257A	12/25/1976	AN EXHAUST GAS DESULFURIZATION AND DENITRATION PROCESS

PATENTES CON DISOLVENTES ORGÁNICOS

CÓDIGO	FECHA	PATENTE
JP04187208A2	07/03/1992	PRESSURE SWINGING-TYPE H2S REMOVING METHOD
JP04187207A2	07/03/1992	PRESSURE SWINGING-TYPE H2S REMOVING METHOD
WO09832518A1	07/30/1998	DOUBLE LOOP LIQUID-LIQUID H2S REMOVAL PROCESS
KR09600652B1	01/11/1996	H2S REMOVAL FROM STREAM GAS
KR09511090B1	9/28/1995	THE H2S REMOVING METHOD USING ARSENIC CATALIST
KR09405061B1	06/10/1994	PROCESS AND COMPOSITION FOR H2S REMOVAL
JP04349914A2	12/04/1992	METHOD AND APPARATUS FOR TREATING EXHAUST GAS
EP00279085B1	09/30/1992	H2S removal from gas streams
JP04177013A2	06/24/1992	GENERATOR UTILIZING WASTE
AU00596594B2	05/10/1990	H2S REMOVAL FROM GEOTHERMAL STEAM
AU00594343B2	03/08/1990	H2S REMOVAL FROM GEOTHERMAL STEAM
EP00322924A1	07/05/1989	Selective H2S removal from fluid mixtures using high purity triethanolamine
AU00582550B2	04/06/1989	H2S REMOVAL FROM GAS MIX
JP55001843A2	01/09/1980	HYDROGEN SULFIDE REMOVING AGENT
JP10249133A2	09/22/1998	METHOD FOR RECOVERING HYDROGEN SULFIDE IN GAS AT HIGH CONCENTRATION AND APPARATUS THEREFOR
CA01245179A1	11/22/1988	H2S REMOVAL WITH OXIDIZING POLYVALENT METAL CHELATE AND ELECTROLYTIC REGENERATION THEREOF
ZA08709594A	08/31/1988	H2S REMOVAL FROM GAS STREAMS
EP00279085A2	08/24/1988	H2S removal from gas streams
AU05896786A1	03/19/1987	H2S REMOVAL FROM GEOTHERMAL STEAM
AU05896886A1	01/08/1987	H2S REMOVAL FROM GEOTHERMAL STEAM
DE03363770C0	07/03/1986	H2S REMOVAL
EP00107213B1	05/28/1986	H2S removal
CA01193828A1	09/24/1985	H2S REMOVAL PROCESS
AU03423484A1	08/01/1985	H2S REMOVAL FROM GAS MIX
JP59127628A2	07/23/1984	GAS PURIFYING METHOD
JP59112824A2	06/29/1984	WET REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE
EP00107213A1	05/02/1984	H2S removal
AU00535120B2	03/01/1984	H2S REMOVAL PROCESS
JP57012817A2	01/22/1982	TREATMENT OF GAS CONTAINING CARBONYL SULFIDE
AU05466380A1	07/23/1981	H2S REMOVAL PROCESS
JP55047213A2	04/03/1980	PRODUCTION OF HIGH PURITY AMMONIUM PHOSPHATE
AU04337779A1	07/26/1979	V COMPOUNDS FOR H2S REMOVAL
JP54079171A2	06/23/1979	REMOVING METHOD FOR HYDROGEN SULFIDE CONTAINED IN GAS
JP54067597A2	05/31/1979	PREPARATION OF HIGH-PURITY PHOSPHATE FREE OF CD AND AS
JP54040802A2	03/31/1979	MODIFICATION OF HYDROCARBON OIL, WITH WATER VAPOR
JP53120704A2	10/21/1978	PURIFICATION OF COAL GAS
JP53110990A2	09/28/1978	HOT GAS PURIFYING METHOD
JP53104594A2	09/11/1978	SEPARATING METHOD OF CARBON DIOXIDE AND HYDROGEN SULFIDE FROM ACIDIC SOLUTION OF ABSORBED GASES
JP53073492A2	06/29/1978	TREATING METHOD FOR HYDROGEN SULFIDE GAS
JP53037192A2	04/06/1978	REGENERATING METHOD FOR HYDROGEN SULFIDE REMOVING AGENT
JP52061174A2	05/20/1977	METHOD OF REMOVING H ₂ S IN HIGH TEMPERATURE GAS
US03777010	12/04/1973	H2S REMOVAL
US03435590	04/01/1969	CO ₂ AND H2S REMOVAL

PATENTES CON ZEOLITAS

CÓDIGO	FECHA	PATENTE
JP63126560A	05/30/1988	CATALYST FOR CATALYTIC REDUCTION OF NOX
JP61247939A	11/05/1986	SAMPLING DEVICE FOR EXHAUST GAS MONITOR
JP10196469A	07/28/1998	COMBUSTION GAS PURIFIER OF AUTOMOBILE AND INCREASE OF FUEL TANK BURNING EFFICIENCY
JP10000321A	01/06/1998	TUBULAR CONTAINER IN WHICH GAS ADSORBENT IS HOUSED
JP09249472A	09/22/1997	USE OF EXHAUST GAS COMPONENT
JP08071423A	03/19/1996	EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST, METHOD FOR REMOVING NOX AND PRODUCTION OF ZEOLITE
JP08024582A	01/30/1996	TREATMENT OF WASTE GAS
JP07213894A	08/15/1995	REMOVING AGENT FOR NOX AND SOX ATTACHED TO MASK OR AIR PURIFYING DEVICE
JP07096194A	04/11/1995	WASTE GAS PURIFICATION CATALYST AND METHOD FOR REMOVING NOX
JP07088381A	04/04/1995	CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS OF ENGINE

JP06170233A	06/21/1994	CATALYST COMPOSITION FOR FLUIDIZED BED CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBON
JP05221628A	08/31/1993	PRODUCTION OF ZEOLITE
JP07088381A	04/04/1995	CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS OF ENGINE
JP06170233A	06/21/1994	CATALYST COMPOSITION FOR FLUIDIZED BED CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBON
JP05221628A	08/31/1993	PRODUCTION OF ZEOLITE
JP05049864A	03/02/1993	METHOD FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS
JP63294943A	12/01/1988	DRY DESULFURIZING ADSORBENT
JP62097628A	05/07/1987	METHOD FOR DEODORIZING SOIL CONTAINING POROUS INORGANIC SUBSTANCE
JP6000827A	01/05/1985	MANUFACTURE OF AIR PURIFYING AGENT
JP54110170A	08/29/1979	EXHAUST GAS TREATING METHOD