



Felix qui potuit rerum cognoscere causas.
(Feliz es aquel que ha podido conocer la razón de las cosas)
Virgilio

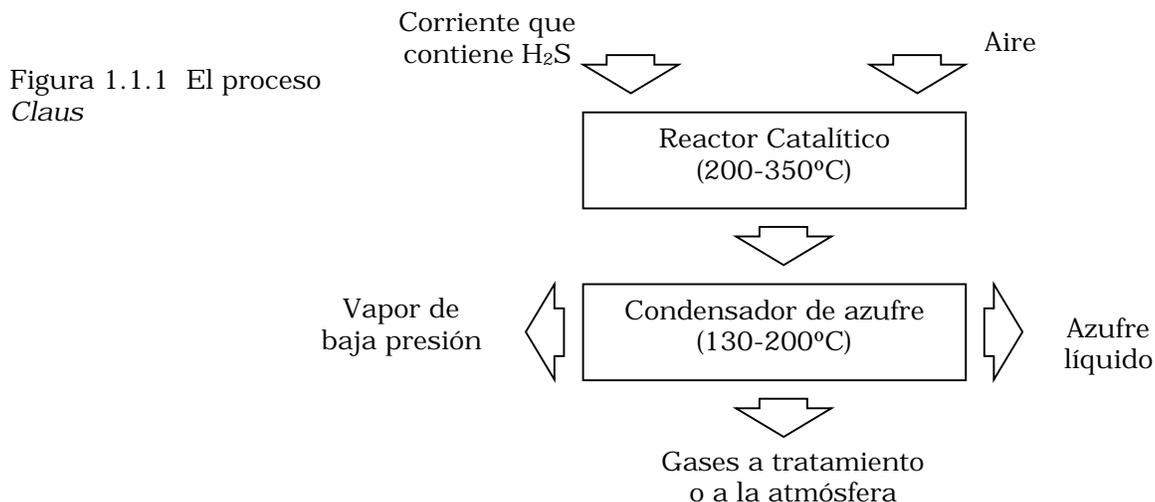
Capítulo 1. Antecedentes.

1.1 El Proceso Claus de recuperación de azufre.

El azufre está presente en el gas natural en forma de ácido sulfhídrico (H_2S) y en los combustibles fósiles en forma de compuestos sulfurados que son convertidos a H_2S durante su procesamiento. El H_2S junto con el dióxido de carbono (CO_2) presente en los gases naturales o de refinería, son removidos por medio del *endulzado de gases*. La corriente gaseosa resultante de este proceso contiene principalmente H_2S y CO_2 , además de amoníaco (NH_3) e hidrocarburos ligeros, dependiendo estos últimos de la procedencia de la corriente que se alimentan en el endulzado de gases.

El objetivo del proceso de recuperación de azufre, es procesar la corriente gaseosa que contiene H_2S y CO_2 -llamada comúnmente *gas ácido*- y disponer del H_2S de una manera segura, convirtiéndolo en azufre elemental, un material de fácil manejo que tiene valor comercial.

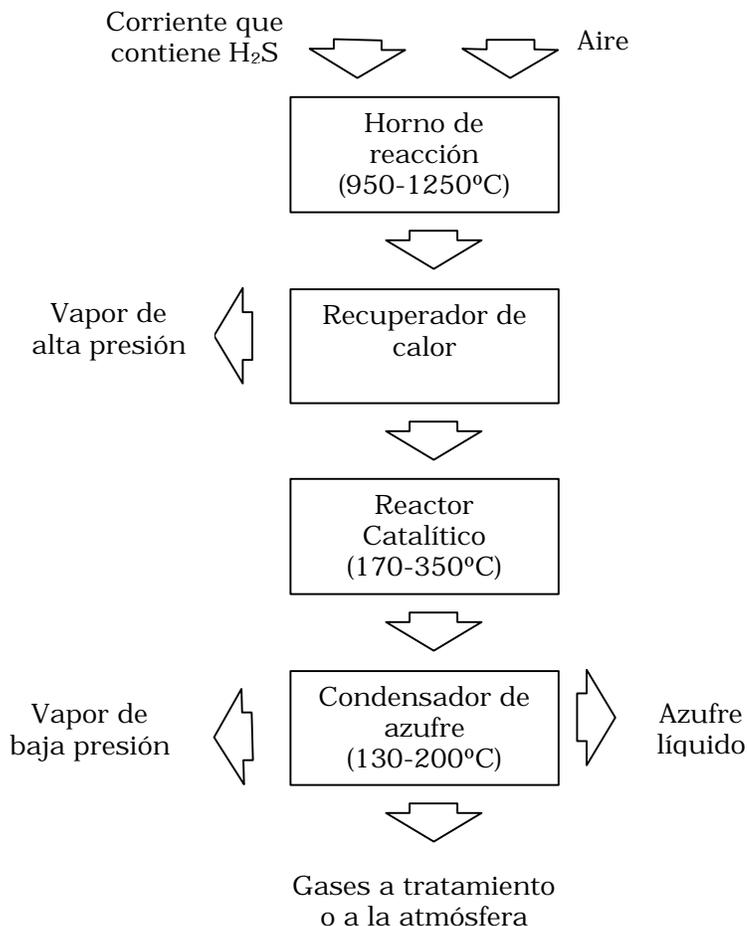
Al proceso de recuperación de azufre se le conoce comúnmente como *proceso Claus* en honor de su inventor, Carl Friedrich Claus, químico inglés quien registró su patente en el año de 1883. Originalmente el proceso Claus fue desarrollado con la finalidad de recuperar azufre durante la producción de carbonato de sodio por el método de Leblanc. La figura 1.1.1 muestra un esquema del proceso Claus original, consistente en una etapa catalítica seguida de la condensación del azufre producido^[13].





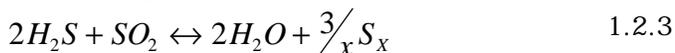
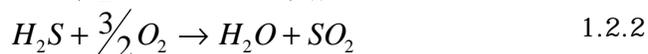
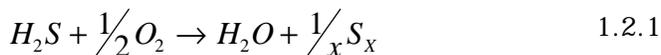
El proceso Claus ha sufrido varias modificaciones, siendo la más importante la hecha por *I. G. Farbenindustrie A. G.* en 1936, donde se adicionó una etapa térmica antes de la etapa catalítica. Las plantas existentes en la actualidad conservan el mismo principio que el *proceso Claus modificado* diferenciándose solo en el diseño y arreglo de las unidades de proceso [8]. En la figura 1.1.2 se muestra un esquema del proceso Claus modificado [13].

Figura 1.1.2 El proceso Claus modificado



1.2 Química del proceso Claus.

Las reacciones básicas, pero no las únicas, que ocurren en el proceso Claus se representan en las ecuaciones 1.2.1 a 1.2.3. La reacción 1.2.1 y la 1.2.2 ocurren principalmente en la etapa térmica -horno de reacción- y la reacción 1.2.3 principalmente en la etapa catalítica -convertidores catalíticos.

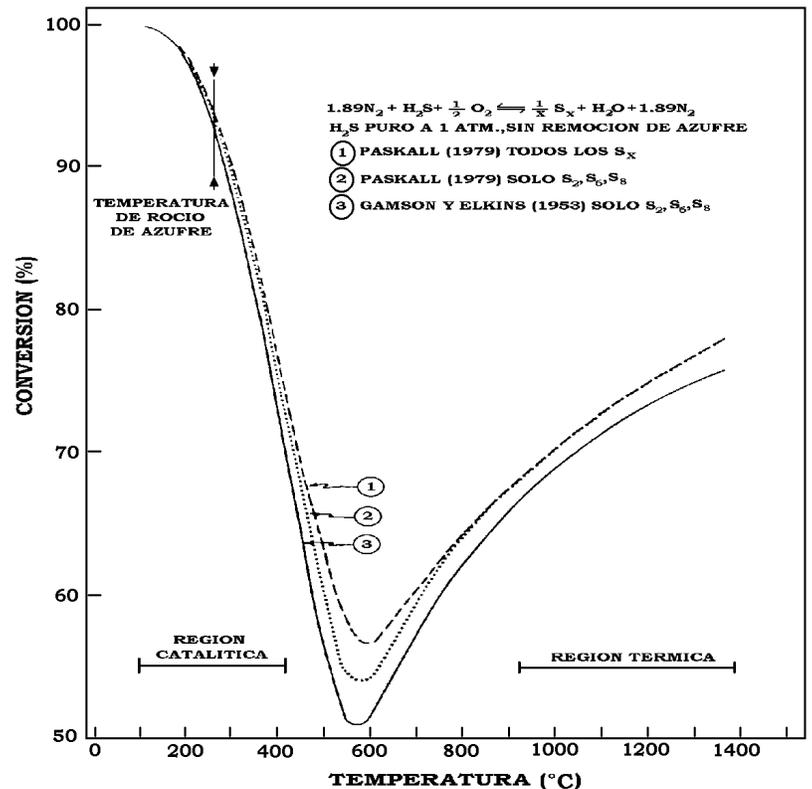




La disociación del azufre en la fase vapor complica el equilibrio químico existente. Se ha encontrado que el azufre en fase vapor puede contener a las especies S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 y S_8 mas cantidades insignificantes pero detectables de S_9 y S_{10} [1].

La termodinámica de las reacciones principales ha sido estudiada ampliamente. El primer trabajo del que se tiene noticia es el de Gamson y Elkins de 1953, quienes como parte de su estudio, desarrollaron una curva que muestra la variación en la conversión teórica de H_2S puro a azufre elemental con la temperatura a una atmósfera de presión. La figura 1.2.1 muestra los resultados de Gamson y Elkins, los cuales están dados para un número limitado de especies de azufre - S_2 , S_6 , S_8 - y los resultados de Paskall que contemplan a mas especies de azufre - S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 -[8].

Figura 1.2.1
Variación en la conversión de H_2S a azufre elemental con la temperatura para H_2S puro a 1 atm.



La curva *conversión temperatura* pasa a través de un mínimo que se localiza generalmente entre 520 y 620°C para una presión entre 0.5 y 1.0 atm. La región de baja temperatura o *región catalítica*, se caracteriza por la necesidad de tener presente un catalizador para que la reacción ocurra y por sus conversiones que se aproximan al 100% conforme la temperatura disminuye. Si la temperatura disminuye mas allá de la temperatura de



rocío de la mezcla, el azufre se deposita sobre el catalizador. A temperaturas superiores a la región del punto del mínimo y particularmente arriba de 1020°C, la reacción ocurre rápidamente en la flama y alcanza una conversión máxima que depende de las características del sistema involucrado, a esta zona de alta temperatura se le conoce como *región térmica*. El mínimo en la curva *conversión temperatura* es debido al cambio en la especie de azufre predominante a la temperatura del sistema^[4].

En la etapa térmica, debido a las altas temperaturas y a la presencia de CO₂ e hidrocarburos ligeros, pueden producirse por reacciones laterales sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS₂). Estos compuestos son sumamente estables y pueden pasar casi sin ningún cambio a través de los convertidores catalíticos. La presencia de COS y CS₂ es importante en el diseño y la operación de las plantas de recuperación de azufre, ya que significan una pérdida apreciable en azufre. Se ha mostrado que entre el 17 y el 50% de las emisiones de azufre a la atmósfera es debida a la presencia de COS y CS₂ que no se convirtieron durante el proceso^[8]. Además de las reacciones principales, muchas más reacciones laterales pueden ocurrir en la etapa térmica y en la etapa catalítica, algunas de estas se listan en las tablas 1.2.1, 1.2.1 y 1.2.3^{[11][18]}.

Tabla 1.2.1
Reacciones laterales en el proceso Claus

Algunas reacciones que ocurren en el horno de reacción	Posibles reacciones laterales que ocurren en el horno y los convertidores
1) $H_2S + O_2 \leftrightarrow HO_2 + HS$	17) Hidrocarburos \rightarrow CO ₂ , CO, H ₂ O, H ₂
2) $H_2S \leftrightarrow HS + H$	18) $CO_2 + H_2S \leftrightarrow COS + H_2O$
3) $H + H_2S \leftrightarrow HS + H_2$	19) $CH_4 + SO_2 \leftrightarrow COS + H_2O + H_2$
4) $HS + O_2 \leftrightarrow SO + OH$	20) $2CO_2 + 2SO_2 \leftrightarrow 2COS + 3O_2$
5) $OH + H_2S \leftrightarrow H_2O + HS$	21) $CO + S \leftrightarrow COS$
6) $OH + HO_2 \leftrightarrow H_2O + O_2$	22) $CH_4 + 2S_2 \leftrightarrow CS_2 + 2H_2S$
7) $SO + O_2 \leftrightarrow SO_2 + O$	23) $2CO + S_2 \leftrightarrow CS_2 + CO_2$
8) $O + H_2S \leftrightarrow OH + SH$	24) $2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2$
9) $SO + SO \leftrightarrow S_2O_2$	25) $4NH_3 + 3O_2 \leftrightarrow 2N_2 + 6H_2O$
10) $HS + HS \leftrightarrow H_2 + S_2$	26) $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$
11) $HS + HO \leftrightarrow H_2O + S$	27) $2CO_2 + N_2 + H_2 \leftrightarrow 2HCN + 2O_2$
12) $S + O \leftrightarrow SO$	28) $2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2$
13) $S + S \leftrightarrow S_2$	29) $2HCN \leftrightarrow C_2N_2 + H_2$
14) $SO_2 + O \leftrightarrow SO_3$	
15) $SO + O_2 \leftrightarrow SO_3$	
16) $SO_3 + H_2 \leftrightarrow SO_2 + H_2O$	



Tabla 1.2.2
Mas
reacciones
laterales en el
proceso Claus

Reacciones principales que ocurren en el horno de reacción
1) $3\text{H}_2\text{S}+3/2\text{O}_2\rightarrow\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{H}_2\text{S}$
2) $2\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2\rightarrow3/2\text{S}_2+2\text{H}_2\text{O}$
3) $3\text{H}_2\text{S}+3/2\text{O}_2\rightarrow3/2\text{S}_2+3\text{H}_2\text{O}$
4) $\text{H}_2\text{S}+1/2\text{O}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{S}_1$
5) $\text{S}_1+\text{O}_2\rightarrow\text{SO}_2$
6) $2\text{S}_1\rightarrow\text{S}_2$
7) $\text{S}_2+2\text{O}_2\rightarrow2\text{SO}_2$
8) $\text{CH}_4+2\text{O}_2\rightarrow\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}$
9) $\text{C}_2\text{H}_6+7/2\text{O}_2\rightarrow2\text{CO}_2+3\text{H}_2\text{O}$
10) $\text{C}_6\text{H}_6\rightarrow6\text{C}+3\text{H}_2$
11) $\text{C}_7\text{H}_8\rightarrow7\text{C}+4\text{H}_2$

Reacciones que involucran a CO y H ₂
Formación
12) $\text{CH}_4+3/2\text{O}_2\rightarrow\text{CO}+2\text{H}_2\text{O}$
13) $\text{CH}_4+\text{O}_2\rightarrow\text{CO}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$
14) $\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}_2+4\text{H}_2$
15) $\text{H}_2+\text{CO}_2\rightarrow\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$
16) $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}\rightarrow\text{CO}+\text{H}_2\text{O}+1/2\text{S}_2$
17) $2\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}\rightarrow2\text{CO}+\text{H}_2+\text{SO}_2$
18) $\text{H}_2\text{S}\rightarrow1/2\text{S}_2+\text{H}_2$
Consumo:
19) $2\text{CO}+\text{O}_2\rightarrow2\text{CO}_2$
20) $4\text{CO}+2\text{SO}_2\rightarrow4\text{CO}_2+\text{S}_2$
21) $\text{H}_2+1/2\text{O}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}$
22) $\text{H}_2+1/2\text{S}_2\rightarrow\text{H}_2\text{S}$

Tabla 1.2.3
Reacciones
laterales en el
proceso Claus
que involucran
a COS y CS₂.

Reacciones que involucran a COS
Formación de COS
1) $2\text{CH}_4+3\text{SO}_2\rightarrow2\text{COS}+1/2\text{S}_2+4\text{H}_2\text{O}$
2) $2\text{CO}_2+3\text{S}_1\rightarrow2\text{COS}+\text{SO}_2$
3) $\text{CS}_2+\text{CO}_2\rightarrow2\text{COS}$
4) $2\text{S}_1+2\text{CO}_2\rightarrow\text{COS}+\text{CO}+\text{SO}_2$
5) $\text{CO}+\text{S}_1\rightarrow\text{COS}$
6) $\text{CH}_4+\text{SO}_2\rightarrow\text{COS}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$
7) $\text{CS}_2+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{COS}+\text{H}_2\text{S}$
Consumo de COS
8) $\text{COS}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$
9) $2\text{COS}+\text{SO}_2\rightarrow3/2\text{S}_2+2\text{CO}_2$
10) $\text{COS}+\text{CO}+\text{SO}_2\rightarrow\text{S}_2+2\text{CO}_2$
11) $\text{COS}+\text{H}_2\rightarrow\text{CO}+\text{H}_2\text{S}$
12) $\text{COS}+3/2\text{O}_2\rightarrow\text{CO}_2+\text{SO}_2$
13) $\text{COS}\rightarrow\text{CO}+1/2\text{S}_2$

Reacciones que involucran a CS ₂
Formación de CS₂
14) $\text{C}+2\text{S}_1\rightarrow\text{CS}_2$
15) $\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{S}\rightarrow\text{CS}_2+4\text{H}_2$
16) $\text{CH}_4+4\text{S}_1\rightarrow\text{CS}_2+2\text{H}_2\text{S}$
17) $\text{CH}_4+2\text{S}_2\rightarrow\text{CS}_2+2\text{H}_2\text{S}$
18) $\text{CO}_2+3\text{S}_1\rightarrow\text{CS}_2+\text{SO}_2$
19) $\text{C}_2\text{H}_6+7/2\text{S}_2\rightarrow2\text{CS}_2+3\text{H}_2\text{S}$
20) $\text{C}_3\text{H}_8+5\text{S}_2\rightarrow3\text{CS}_2+4\text{H}_2\text{S}$
Consumo de CS₂
21) $\text{CS}_2+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{S}$
22) $\text{CS}_2+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow2\text{SO}_2+\text{CH}_4$
23) $\text{CS}_2+\text{SO}_2\rightarrow\text{CO}_2+3/2\text{S}_2$
24) $\text{CS}_2+\text{CO}_2\rightarrow2\text{CO}+\text{S}_2$



1.3 Descripción del proceso.

Existen dos configuraciones básicas para operar el proceso Claus, el *procesamiento en flujo directo* y el *procesamiento en flujo dividido -straight through* y *split flow* respectivamente. Optar por una u otra configuración depende básicamente de la cantidad de H₂S contenida en el gas ácido, aunque también influyen la velocidad de flujo, la estabilidad en la composición y la economía ^[13]. La tabla 1.3.1 muestra los criterios básicos empleados para seleccionar la configuración del proceso Claus tomando como base la concentración de H₂S en base seca en el gas ácido^[12].

Tabla 1.3.1
Criterios para la selección de configuración del proceso Claus.

H ₂ S en gas ácido (%mol)	Configuración
50-100	Flujo directo.
40-53	Flujo directo con calentamiento de la alimentación y/o el aire.
25-40	Flujo dividido.
12-25	Flujo dividido con calentamiento de la alimentación y/o el aire.
7-12	Flujo dividido con calentamiento de la alimentación y/o el aire mas gas combustible.
menor que 7	La planta Claus no es práctica
50-100 (con amoniaco)	Flujo directo con quemador de amoniaco

1.3.1 Proceso en flujo directo.

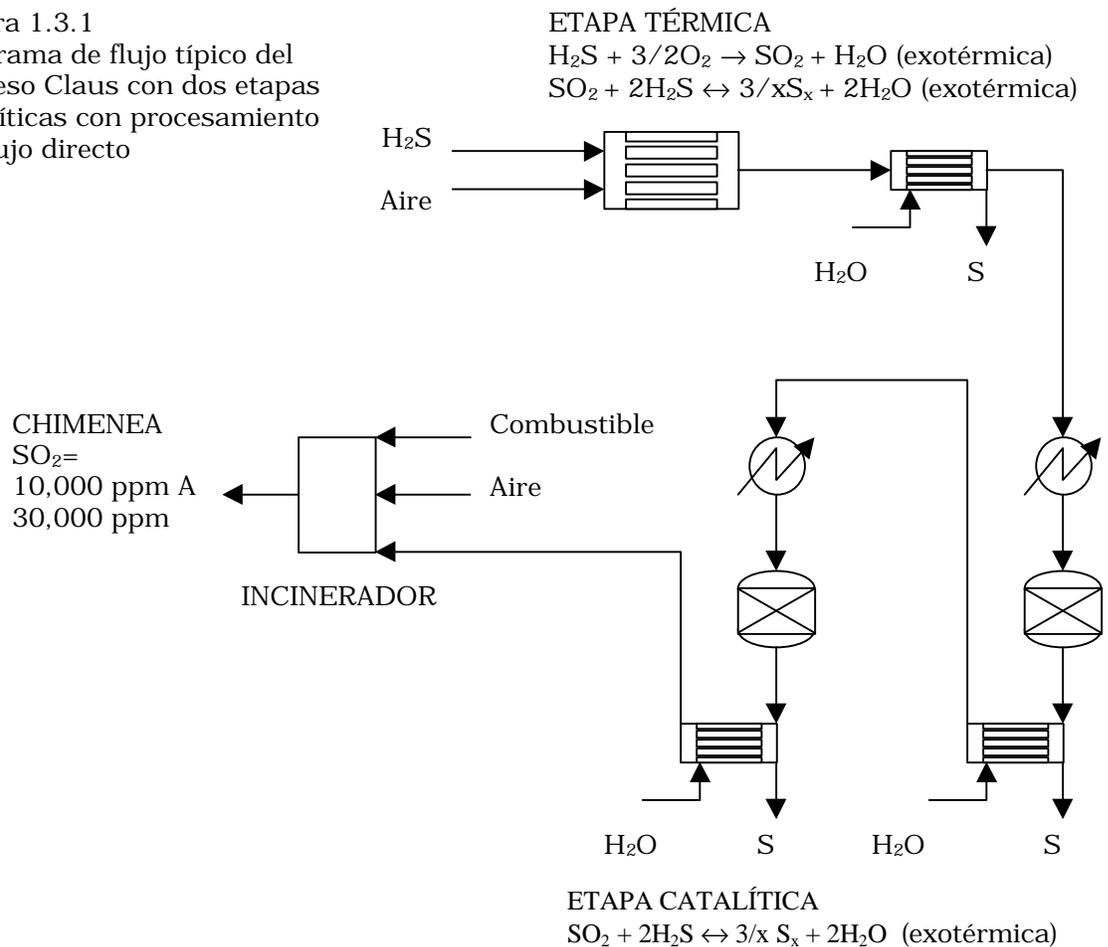
En el proceso en flujo directo -mostrado en la figura 1.3.1- la corriente de gas ácido junto con la cantidad de aire necesaria para oxidar una tercera parte del H₂S, se alimenta directamente al horno de reacción en donde se lleva a cabo la etapa térmica del proceso. En el horno la temperatura prevaleciente fluctúa típicamente entre los 980 y los 1370°C. En esta etapa se convierte entre el 60 y el 70% del H₂S a azufre elemental. El azufre se enfría en una caldera donde se genera vapor típicamente de alta presión. Posteriormente la mezcla se enfría en un primer condensador donde se condensa el azufre y se genera vapor de baja presión.

Los gases que salen del primer condensador son recalentados hasta una temperatura entre 230 y 280°C por intercambio con un medio de calentamiento o bien mediante algún otro procedimiento, antes de alimentarse al primer convertidor catalítico donde se produce una cantidad extra de azufre por la reacción entre el H₂S y el SO₂. Es



importante que la temperatura de la mezcla que sale del convertidor catalítico esté por encima de la temperatura de rocío del azufre con el fin de evitar que éste se deposite sobre el catalizador y lo desactive. Los gases que salen del convertidor catalítico son nuevamente enfriados y el azufre condensado. Estas dos etapas -reacción y condensación- se pueden repetir una o dos veces más. Conforme se va avanzando a través de la secuencia reacción-condensación, la temperatura de rocío del azufre disminuye con lo que también lo hace la temperatura de operación.

Figura 1.3.1
Diagrama de flujo típico del
Proceso Claus con dos etapas
catalíticas con procesamiento
en flujo directo



Típicamente las temperaturas de entrada al segundo y tercer convertidores fluctúan entre 200-220°C y 188-210°C respectivamente. La corriente gaseosa efluente del último condensador o *gases de cola*, contiene cantidades apreciables de compuestos de azufre y pequeñas cantidades de azufre en forma de vapor o líquido arrastrado. Los gases de cola se incineran antes de enviarse a la atmósfera. Adicionalmente los gases de cola se pueden someter a un proceso adicional con el fin de recuperar la mayor cantidad de azufre posible antes de enviarse a la atmósfera. Este tópico se discutirá mas adelante.



El procesamiento en flujo directo se emplea en el tratamiento de corrientes con alta concentración de H_2S –típicamente arriba de 50% mol. Dependiendo de la concentración de H_2S en el gas ácido, dos convertidores catalíticos permitirán convertir entre el 90 y el 95% del azufre alimentado. Al agregar un tercer convertidor catalítico la conversión puede llegar hasta el 96 o 97%. Normalmente no se agrega un cuarto convertidor catalítico, básicamente por razones económicas, ya que el cuarto convertidor sólo incrementa la conversión en alrededor de 1%.^[7].

1.3.2 Proceso en flujo dividido.

El proceso en flujo dividido se emplea con corrientes de gas ácido que contienen H_2S en concentración baja y donde se requiere que la temperatura de la flama en el horno sea superior a los 925°C , con lo que se asegura una combustión estable, que no se puede alcanzar alimentando la totalidad de la corriente al horno. En esta configuración una tercera parte o más de la corriente de gas ácido se alimenta al horno con la cantidad de aire necesaria para quemar una tercera parte del H_2S total a SO_2 . Debido a esto, la producción de azufre elemental en la etapa térmica se reduce. Si dos terceras parte del gas ácido se desvían –la cantidad límite- en la etapa térmica muy poco o nada de azufre se produce. Los gases calientes procedentes del horno son enfriados en una caldera y combinados con el gas ácido desviado al inicio antes de entrar a la primera etapa catalítica. A excepción de la desviación que se hace del gas ácido en torno a la etapa catalítica, el proceso es idéntico al de flujo directo que se mostró en la figura 1.3.1

La operación en flujo dividido está limitada por:

1. La cantidad de gas ácido desviada debe permitir que la temperatura en el horno sea superior a los 925°C .
2. La máxima cantidad de gas ácido que se puede desviar es la equivalente a dos terceras partes del total alimentado, con el fin de que la tercera parte de H_2S restante se convierta íntegramente a SO_2 .

1.3.3 Métodos adicionales de recalentamiento.

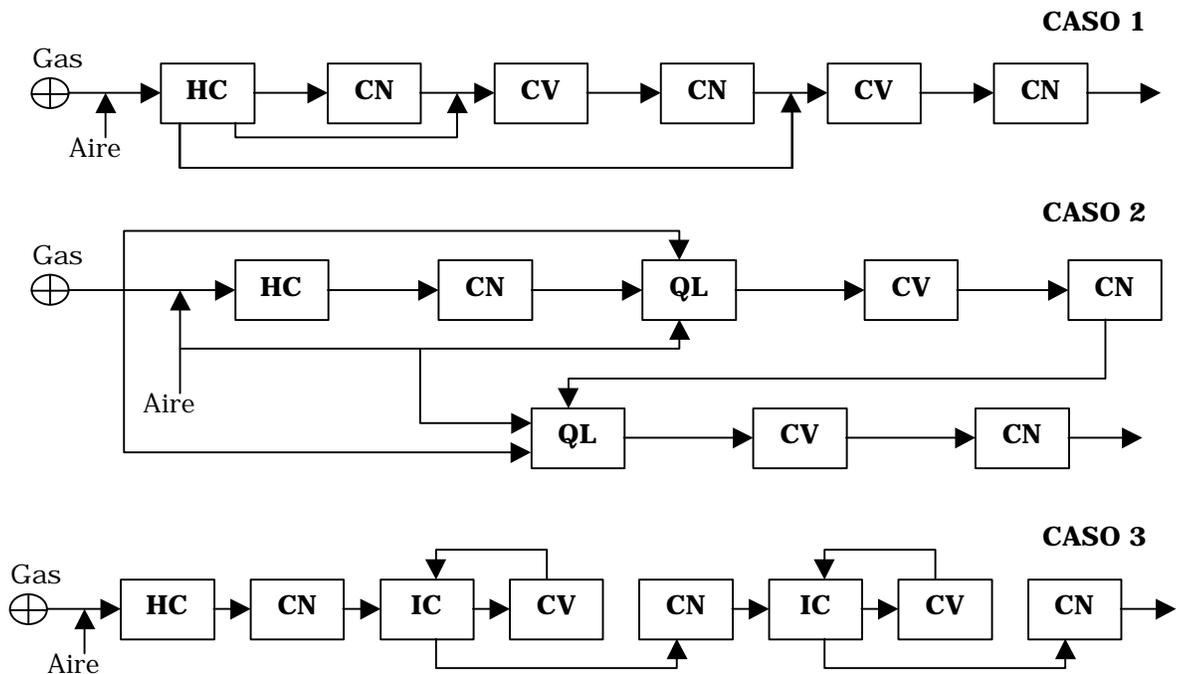
Otra consideración importante en el diseño de plantas de recuperación de azufre es el procedimiento mediante el cual la mezcla gaseosa se recalienta antes de alimentarse a los convertidores catalíticos. Esto es necesario, ya que la temperatura en la salida de los condensadores está por debajo de la temperatura de operación óptima de los convertidores catalíticos.. La figura 1.3.2 muestra tres métodos adicionales de recalentamiento^[17].



Figura 1.3.2 Métodos adicionales de recalentamiento

HC: Horno y caldera
CN: Condensador
CV: Convertidor

IC: Intercambiador de calor
QL: Quemador en línea



El caso 1 muestra un método donde el gas frío que sale de los condensadores es calentado hasta la temperatura de operación mezclándolo directamente con una corriente de gas caliente. Con este fin, una porción de gas caliente se extrae de uno de los pasos de la caldera. En el método del caso 2, el recalentamiento se hace por medio de quemadores en línea que oxidan una parte del gas ácido que se desvía de la corriente de alimentación. El gas caliente es entonces mezclado con la corriente de proceso con lo que se eleva su temperatura. En el caso 3 se utiliza el calor producido por la reacción exotérmica de los convertidores catalíticos para recalentar la corriente que sale de los condensadores mediante el uso de un intercambiador de calor gas-gas.

Los tres métodos de recalentamiento dan como resultado recuperaciones globales de azufre ligeramente diferentes, cada método muestra ciertas ventajas dependiendo de circunstancias particulares. Por ejemplo el caso 2 requiere de tres quemadores de gas ácido adicionales que controlar y que mantener. Para obtener una alta eficiencia y flexibilidad, el esquema del caso 2 puede ser equipado con controles relacionadores de flujo en cada quemador, con el fin de asegurar el suministro de cantidad correcta de aire en todo momento. Esta instrumentación, mas los costos adicionales de



tubería, quemadores y sus controles usualmente hacen más costoso al caso 2 que al caso 1.

La experiencia en plantas de recuperación de azufre indica que se requieren mantenimientos reiterados y costosos en áreas con altas temperaturas. En este aspecto, el caso 1 ofrece ventajas económicas sobre el caso 2 ya que no requiere quemadores en línea. Aunque el uso de quemadores en línea teóricamente influye en tener rendimientos globales ligeramente mayores en la recuperación de azufre, en la práctica es más ventajoso emplear una corriente caliente tomada de un paso de la caldera para el recalentamiento que operar dos o tres quemadores adicionales.

El caso 3 es el que requiere la mayor inversión de capital. Los intercambiadores gas-gas entre los condensadores y los convertidores tienen velocidades de transferencia de calor bajas y requieren de grandes áreas de contacto. Puesto que la cantidad total de calor disponible en el segundo convertidor es menor que la cantidad de calor necesario para el recalentamiento, el segundo condensador debe diseñarse para tener una temperatura de salida mayor con el fin de que la cantidad de calor transferido sea suficiente. A este respecto, el caso 3 muestra una baja flexibilidad para compensar variaciones en la composición y la cantidad del gas ácido. Si se trabaja con bajas cargas debajo de la de diseño o con una disminución apreciable de la concentración de H_2S en el gas ácido, puede ser imposible mantener la temperatura en los convertidores y de alguna forma se requiere de calentamiento auxiliar^[17].

1.3.4 Procesos para tratar gases ácidos con concentración baja de H_2S .

Para procesar corrientes de gas ácido con bajas concentraciones de H_2S se requieren técnicas especiales. Entre ellas por ejemplo: precalentar el aire de combustión y el gas ácido, generar dióxido de azufre quemando azufre líquido, reciclar la corriente caliente de gas de cola o adicionar hidrocarburos ligeros al gas ácido. Estos procedimientos especiales se requieren para procesar gases ácidos con contenido de H_2S del orden de 20% mol. Adicionalmente se puede enriquecer al aire con oxígeno (O_2). Si la cantidad de H_2S es inferior al 10%, es preferible recuperar el azufre oxidándolo directamente sobre un lecho catalítico, tal como ocurre en el proceso *SuperClaus*.

1.3.5 Procesamiento de gas ácido con amoníaco.

Los gases ácidos provenientes de los separadores de aguas amargas que contienen cantidades apreciables de amoníaco, son procesados utilizando técnicas especiales. El amoníaco debe ser eliminado en el horno de

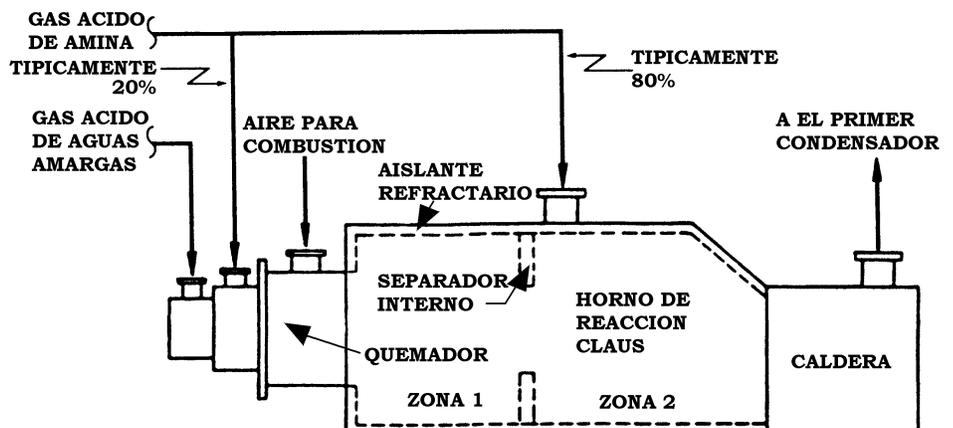


reacción con el fin de prevenir la formación de sales de amonio que pueden provocar taponamiento en el horno, los tubos de la caldera y condensadores, además de las tuberías y recipientes del resto de la planta. El amoniaco que no se combina con otros componentes, entra a los convertidores catalíticos y reacciona con la bauxita del catalizador causando una desactivación gradual^[5]. Se cuenta con dos técnicas para eliminar amoniaco, la primera involucra un proceso en flujo dividido y el segundo requiere un horno con un quemador de *alta intensidad*. Es importante que el amoniaco sea casi completamente eliminado, ya que concentraciones del orden de 500 a 1000 ppmv -partes por millón en volumen- pueden causar problemas de taponamiento^[8].

1.3.5.1 Eliminación de amoniaco por proceso en flujo dividido.

El horno de reacción empleado para la eliminación de amoniaco por procesamiento en flujo dividido se muestra en la figura 1.3.3. En este proceso, el aire de combustión y el gas ácido que contiene NH_3 -llamado comúnmente gas ácido de *aguas amargas*- se mezclan con una cantidad controlada de gas ácido de *amina* -proveniente del endulzado de gases. Como se muestra en la figura 1.3.3, la combustión de la corriente rica en NH_3 ocurre en una zona separada -zona 1 - dentro del horno de reacción. La combustión ocurre a alta temperatura -entre 1260 y 1480°C- con lo que se asegura que la eliminación del NH_3 es total, con una mínima formación de óxidos de nitrógeno y trióxido de azufre (SO_3). El gas ácido de amina remanente se mezcla con los productos de la zona 1 en la zona 2 del horno de reacción para posteriormente ser enfriados en la caldera^[8]. De ahí en adelante el proceso continúa como una planta Claus ordinaria.

Figura 1.3.3
Horno de
reacción con
flujo dividido
diseñado para
tratar gas ácido
con NH_3 .

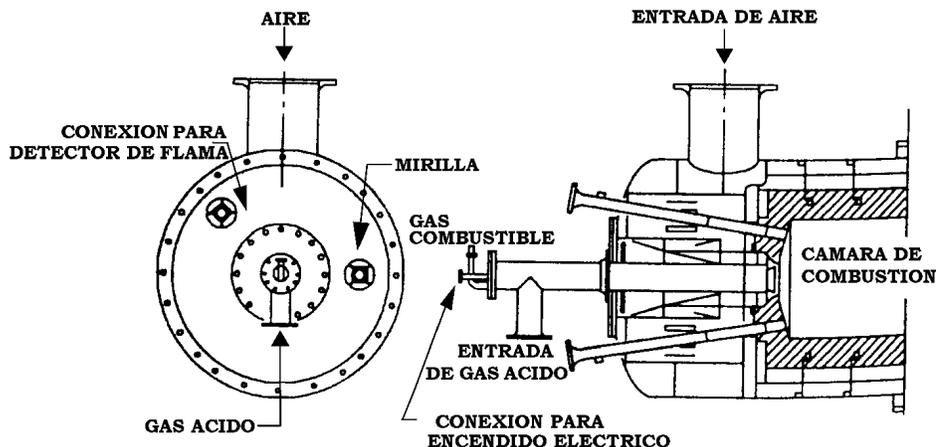




1.3.5.2 Quemadores de alta intensidad para eliminar NH₃.

La segunda técnica empleada para la eliminación de amoniaco se basa en la alimentación de la mezcla de gas ácido de amina y de aguas amargas con y aire a un quemador especialmente diseñado que se aloja en un horno de reacción convencional. El gas de amina es precalentado a una temperatura entre 82 y 87°C antes de mezclarse, con el fin de alcanzar una temperatura que asegure la destrucción del NH₃ y de los hidrocarburos presentes. El quemador tiene un diseño tal que se asegura un alto grado de mezclado entre el gas ácido y el aire, con lo que se incrementa la eficiencia de la combustión y la temperatura en el horno de reacción. Se ha establecido que en estas condiciones, la velocidad de reacción entre NH₃ y el O₂ es mayor que la velocidad de reacción entre H₂S y el SO₂. Si esto se combina con un adecuado tiempo de residencia, casi todo el NH₃ es eliminado y la concentración a la salida de la caldera es inferior a 300 ppmv. Los hidrocarburos son también totalmente eliminados usando este método.

Figura 1.3.4
El quemador
Duiker de
alta
intensidad
para
eliminar NH₃



En la figura 1.3.4 se muestra al quemador de alta intensidad *Duiker* de la empresa *Goar Allison Assoc./Coprino*. El módulo del quemador *Duiker* está conectado a la cámara de combustión formando parte de ella, pero separado de la cámara principal. El aire pasa del módulo a la cámara de combustión a través de aspas que hacen girar al aire en forma espiral. El gas ácido entra a través de un tubo central que lo proyecta a la mitad del registro de aire. Ahí se encuentra un deflector cónico que desvía al gas ácido en dirección perpendicular al flujo de aire. La alta turbulencia que prevalece promueve un buen mezclado, produciendo alta temperatura que permiten oxidar al NH₃ bajo condiciones subestequiométricas^[8].



1.3.6 Control del proceso.

La variable de control más importante en la operación del proceso Claus es la relación H_2S/SO_2 en los gases que se alimentan a los convertidores catalíticos. Para obtener la máxima conversión es necesario mantener una proporción estequiométrica, es decir, tener dos moles de H_2S por cada mol de SO_2 . Si la relación H_2S/SO_2 es diferente de 2 la eficiencia en la conversión se reduce de manera importante. La relación óptima H_2S/SO_2 se mantiene controlando el flujo de aire que se alimenta al horno de reacción. La cantidad de aire se calcula sobre la base de la cantidad de gas ácido procesado. Esta forma de controlar es apropiada, sólo en el caso en que la concentración de H_2S en el gas ácido sea constante, ya que no se compensan las variaciones en la concentración de H_2S ni la variación en la concentración de hidrocarburos ligeros o NH_3 . Una forma más eficiente de control, consiste en calcular la cantidad de aire alimentada al horno de reacción tomando como base la relación H_2S/SO_2 en los gases de cola. Para ello es necesario determinar en línea la concentración tanto de H_2S como de SO_2 . Con este fin existen en el mercado diversos analizadores basados en cromatografía de gases y en absorción ultravioleta. Controlando el aire de esta manera, se puede alimentar al proceso la cantidad óptima con una variación de $\pm 0.5\%$ con lo que se obtiene la máxima recuperación de azufre^[8].

1.4 Modificaciones al proceso Claus.

1.4.1 Procesos Claus basados en oxígeno

Analizando la ecuación 1.2.1, observamos que se requieren 50 moles de O_2 para hacer reaccionar 100 moles de H_2S y producir azufre elemental. Si la fuente de oxígeno es el aire, entonces se requieren aproximadamente 250 moles de aire para reaccionar con 100 moles de H_2S , con lo que los gases de cola –en total aproximadamente 300– contendrán cerca de 100 moles de H_2O y 200 moles de nitrógeno (N_2). La cantidad de N_2 en el gas de cola puede reducirse enriqueciéndose el aire con oxígeno. Así, por ejemplo, si se alimentara oxígeno puro, el gas de cola consistiría solo de 100 moles de agua, lo que representa una reducción del volumen a la tercera parte. La disminución en el volumen procesado tiene como consecuencia inmediata la posibilidad de aumentar la capacidad de la planta, cuya principal limitación esta dada por la capacidad de los sopladores y los condensadores^[8].

Los procesos Claus con enriquecimiento de oxígeno se han venido usando desde fines de los 70. Su principal objetivo es procesar gases ácidos con bajo contenido de H_2S –menores a 10% en volumen– aumentando la



temperatura de flama en el horno de reacción. Los procesos con enriquecimiento de oxígeno pueden ser divididos para su estudio según el nivel de enriquecimiento^[8].

- Nivel de enriquecimiento bajo (<28% en volumen de oxígeno).

El límite superior de enriquecimiento que se considera seguro es de 28% en volumen de oxígeno. Se requieren equipos y técnicas especiales para el manejo de oxígeno en alta concentración. El enriquecimiento de nivel bajo se aplica inyectando oxígeno directamente al aire de combustión en el horno de reacción. Esta tecnología no requiere de licencia ni de modificaciones en la planta actual, solo se requiere de un punto donde inyectar el oxígeno. Con esta modificación, la capacidad de la planta se incrementa en cerca del 20 al 25%.

- Nivel de enriquecimiento medio (20 a 45% en volumen de oxígeno).

El oxígeno puro puede ser introducido directamente en el horno de reacción separadamente del aire. Para ello debe de contarse con un horno especialmente diseñado para funcionar con oxígeno -con un puerto separado- o con una entrada independiente. Introduciendo el oxígeno de esta manera se evitan modificaciones al equipo permitiendo concentraciones globales de oxígeno superiores al 28% en volumen.

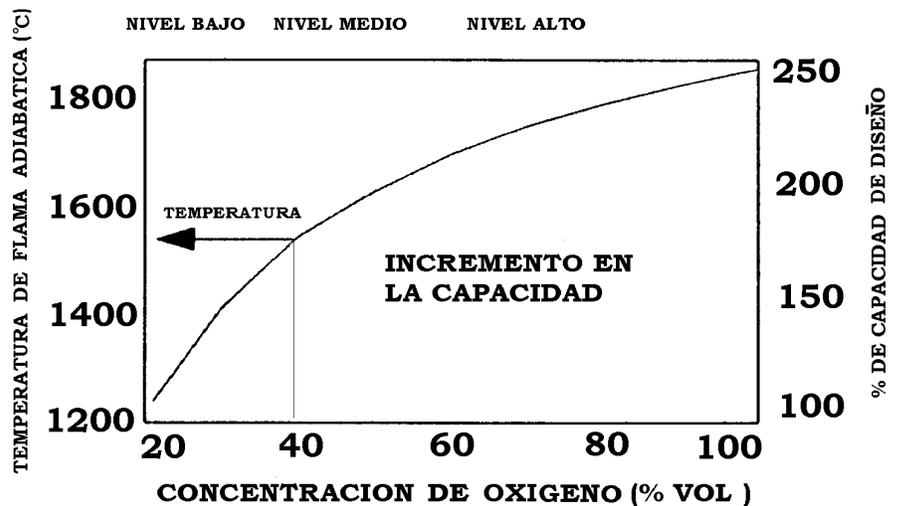
El límite para el enriquecimiento con oxígeno está dado por la máxima temperatura que el aislante refractario del horno puede soportar. Los aislantes empleados hoy en día pueden soportar temperaturas de hasta 1650°C, aunque raramente se sobrepasan los 1560°C. La figura 1.4.1 muestra la temperatura calculada en el horno y el incremento porcentual en la capacidad para una planta Claus a la que se alimenta una mezcla de gas ácido de amina con 92% de H₂S y una cantidad sustancial de gas ácido de aguas amargas. Como se indica en la figura 1.4.1 en una planta Claus típica se puede enriquecer con oxígeno hasta cerca del 45% antes de llegar a la temperatura límite, ese 45% de concentración de oxígeno corresponde a un incremento de 75% en la capacidad original de la planta. La máxima concentración permitida de oxígeno es función de la concentración de H₂S en el gas ácido.



- Nivel de enriquecimiento alto (>45% en volumen de oxígeno).

Para una alta concentración de oxígeno, superior al 45% en volumen, se requiere algún medio de enfriamiento como protección del horno de reacción. Ejemplo de este tipo de procesos es el *COPE* que se describe a continuación.

Figura 1.4.1 Efecto del enriquecimiento de aire en la temperatura del horno e incremento porcentual en la capacidad de la planta Claus



1.4.1.1 El proceso *COPE*.

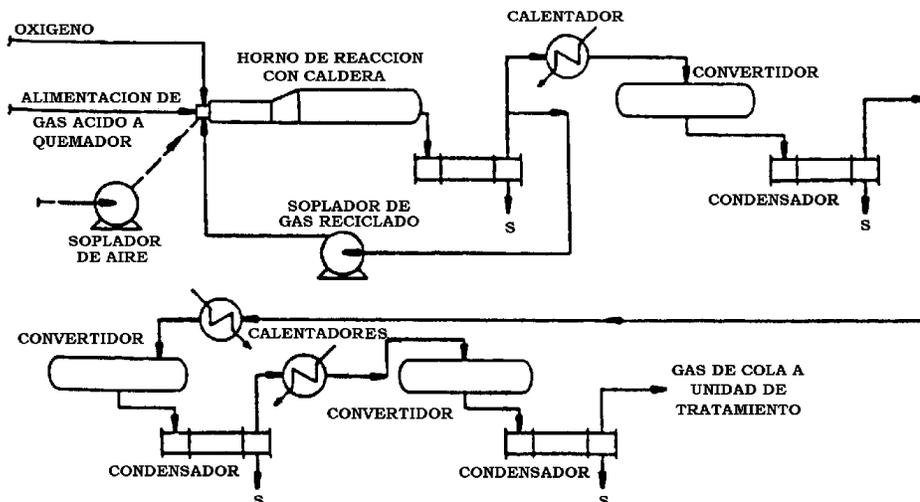
Esta modificación al proceso Claus requiere un horno de reacción y un soplador especiales, que son la clave de la efectividad del proceso. Para gas ácido rico en H_2S mezclado con aire enriquecido con un contenido de 45% volumen de oxígeno, la temperatura máxima en el horno de reacción fluctúa entre 1480 y 1600°C. Con el fin de prevenir que la temperatura exceda el límite, en el proceso *COPE* se recicla una cantidad del gas frío que sale del primer condensador. En el proceso *COPE* es posible un enriquecimiento de hasta 100% con oxígeno. Existen quemadores *Duiker* específicamente diseñados para este proceso, capaces de manejar a la corriente de gas ácido, a la de oxígeno y a la corriente reciclada del primer condensador. El proceso *COPE* se ilustra en la figura 1.4.2.

Mediante el proceso *COPE* es posible incrementar la capacidad de una planta Claus en 100% o más. El proceso *COPE* reportó un incremento de 85% en la capacidad en su primera aplicación comercial. Para lograr un mayor incremento es necesario hacer modificaciones en el equipo de la planta. El proceso *COPE* da rendimientos más modestos en el procesamiento de gases con bajas concentraciones de H_2S . La aplicación del proceso *COPE* a gases ácidos con muy bajo contenido de H_2S es generalmente considerada no económica, como lo es también para



procesar gases ácidos con alta cantidad de inertes, tales como CO₂, ya que no permiten disminuir el tamaño de los equipos posteriores al primer condensador

Figura 1.4.2 El proceso COPE par recuperación de azufre

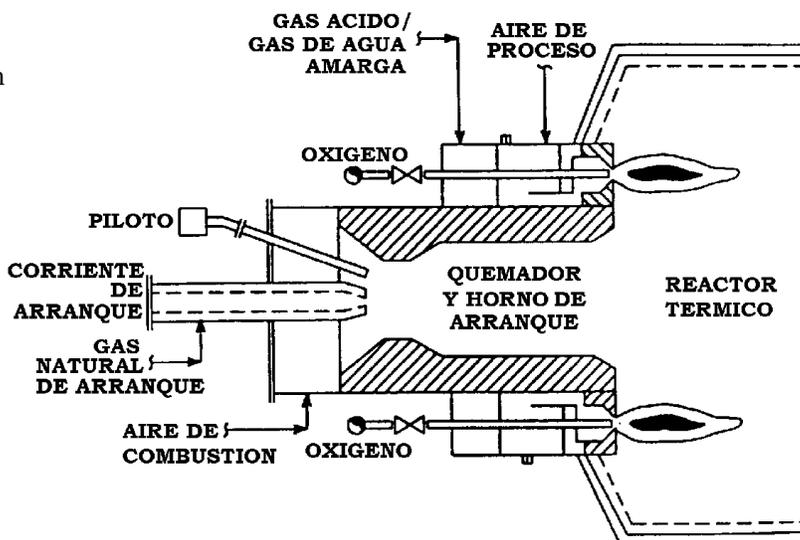


El proceso COPE tiene como ventaja la reducción en el tamaño de los equipos debido a la reducción en el flujo de gas [8].

1.4.1.2 El proceso Lurgi OxyClaus.

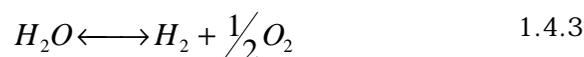
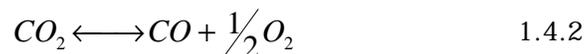
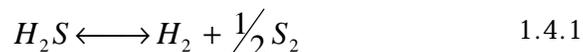
El proceso Lurgi OxyClaus hace uso un quemador especialmente diseñado, en donde la temperatura de operación de aproxima a la temperatura de flama adiabática. El quemador principal OxyClaus se muestra en la figura 1.4.3. Este se compone de un cierto número de quemadores de gas ácido que rodean a un quemador central.

Figura 1.4.3 Quemador y horn de reacción Lurgi OxyClaus





Cada quemador individual consta de tres cámaras concéntricas, la interna para el oxígeno, la intermedia para el gas ácido y la externa para el aire. Esta configuración da como resultado una flama de oxígeno muy caliente con una temperatura cercana a los 2000°C rodeada por una flama mas fría producida por el gas ácido y del aire. En la flama de oxígeno, el H₂S, CO₂ y H₂O se descomponen para formar H₂, CO y O₂ de acuerdo a las reacciones 1.4.1, 1.4.2 y 1.4.3 que son endotérmicas.



Estas reacciones - fuertemente endotérmicas- moderan la temperatura en el horno. El quemador *OxyClaus* puede ser utilizado con altas concentraciones de oxígeno siempre y cuando la concentración de H₂S en el gas ácido sea baja^[8].

1.4.1.3 El proceso *BOC Gases SURE*.

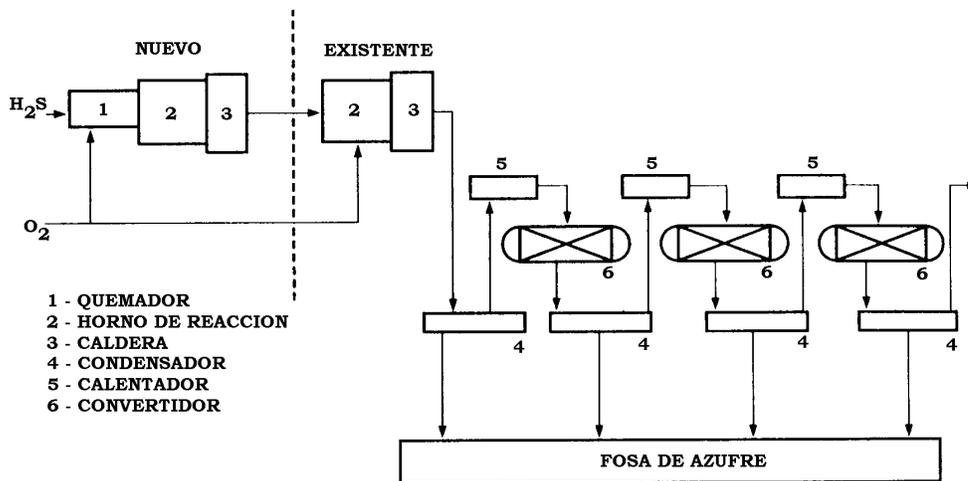
El proceso *SURE* con aire enriquecido, de las empresas *BOC Gases* y *Ralph M. Parsons Co.*, tal como en el proceso *Lurgi OxiClaus*, basan su efectividad en un quemador especialmente diseñado. El quemador es un sistema de mezclado donde el gas ácido y el oxígeno-aire se mezclan antes de oxidarse. Como en el quemador *Lurgi OxiClaus*, la interfaz entre la corriente de oxígeno y el gas ácido forman una envoltura de gas caliente dentro de la flama, las áreas dentro de esta región pueden ser 1000°C mas calientes que la temperatura promedio de la flama. Estas temperaturas altas son favorables, ya que permiten la eliminación de contaminantes como el amoniaco e hidrocarburos ligeros, además, se produce también H₂ y CO mediante las reacciones endotérmicas 1.4.1, 1.4.2 y 1.4.3, con lo que se modera la temperatura de reacción. De esta manera es posible operar con enriquecimientos superiores al 45% en volumen sin dañar el aislante refractario del horno.

Para concentraciones muy altas de oxígeno, la empresa *BOC Gases* ofrece el proceso *SURE* de doble combustión. Con el fin de limitar la temperatura y proteger el aislante refractario, la reacción ocurre en dos etapas con enfriamiento intermedio tal como se muestra en la figura 1.4.4. Los gases ácidos son sujetos al inicio a una oxidación parcial a temperaturas bajas donde no existen problemas con el aislante refractario, pero a una temperatura suficientemente alta que asegure la destrucción completa del amoniaco y de los hidrocarburos. Esta primera etapa de combustión es llevada a cabo sin los requerimientos estequiométricos de oxígeno. Los



gases son enfriados en una caldera antes de entrar a la segunda etapa de combustión donde se alimenta el oxígeno restante.

Figura 1.4.4.
El proceso
BOS gases
SURE de doble
combustión.



En el proceso *SURE* de doble combustión no hay condensadores de azufre entre la primera y la segunda calderas. Además, no hay quemador en el segundo horno de reacción. Por diseño, los gases que salen de la primera caldera y entran al segundo horno de reacción, están arriba de la temperatura de autoignición con lo que todo el oxígeno reaccionará y no se requiere de una cantidad mínima para mantener estable la flama. La caída de presión del sistema es mínima ya que solo se tiene un quemador.

El proceso *SURE* de doble combustión es particularmente atractivo en el caso de actualizaciones. El horno de reacción y la caldera existentes se convierten en una segunda etapa de combustión. La primera etapa de combustión se compone de un quemador, un horno de reacción y una caldera nuevos que se añaden al equipo existente. Se ha reportado que este arreglo puede operar con 100% de oxígeno enriquecido. Con el proceso *SURE* se puede aumentar de una y media a dos veces la capacidad de diseño original de una planta Claus^[8].

1.5 Procesos de tratamiento de gases de cola.

El objetivo de los procesos de tratamiento de gases de cola es incrementar la recuperación de azufre y reducir la cantidad que escapa a la atmósfera. Los procesos de tratamiento de gases de cola pueden ser catalogados en tres tipos: los procesos abajo del punto de rocío, los procesos de oxidación directa y los procesos de reducción de SO₂. En los procesos abajo del punto de rocío, se asegura una alta conversión en la etapa catalítica, operando a temperaturas inferiores a la temperatura de rocío del azufre. En los procesos de oxidación directa, se opera la planta Claus de tal manera que se produzca un gas de cola que contenga predominantemente



H₂S y una pequeña cantidad de SO₂, el H₂S es directamente oxidado a azufre elemental usando un catalizador altamente selectivo que promueve sólo la reacción irreversible de oxidación –ecuación 1.1.2. Finalmente en los procesos de reducción de SO₂, este y los demás compuestos de azufre son convertidos a H₂S, el cual es posteriormente removido de la corriente gaseosa mediante procedimientos bien establecidos. Una descripción mas detallada de estos procesos se da en la sección siguiente.

1.5.1 Procesos abajo del punto de rocío.

Tal como lo muestra la figura 1.2.1, la conversión a azufre elemental en la región catalítica aumenta al disminuir la temperatura y por debajo de la temperatura de rocío del azufre la conversión se aproxima al 100%. En los convertidores de un proceso Claus convencional, se busca que la temperatura de operación se encuentre por encima de la temperatura de rocío y así evitar que el azufre líquido se deposite en la superficie del catalizador. En los procesos abajo del punto de rocío, se recurre a las mismas reacciones del proceso Claus convencional, con la diferencia de que se opera a temperaturas inferiores a la temperatura de rocío donde la conversión es mucho más alta. El problema de la deposición de azufre se resuelve operando varios reactores de forma cíclica. Estos reactores cuentan con etapas de regeneración en donde el azufre condensado vaporiza. Típicamente los procesos abajo del punto de rocío se añaden a plantas Claus existentes con el fin de incrementar la recuperación de azufre.

1.5.1.1 El proceso *Sulfreen*.

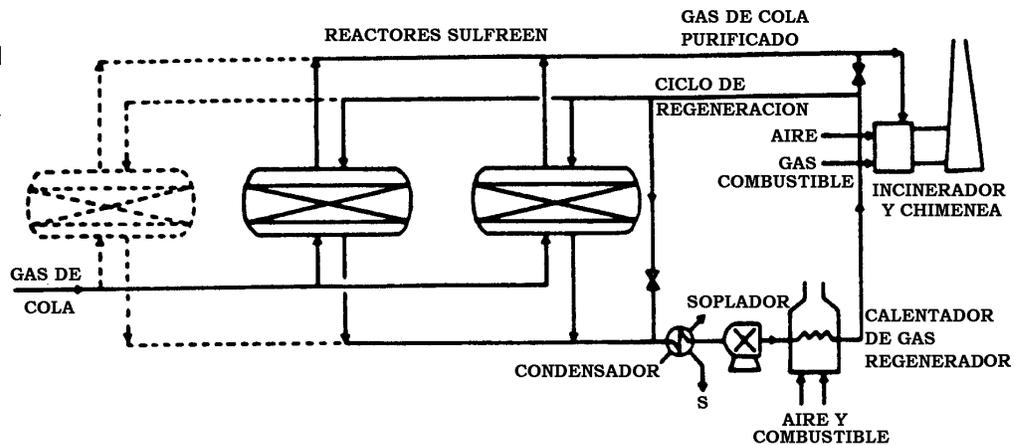
El proceso *Sulfreen* fue desarrollado conjuntamente por *Lurgi Gesellschaft für Wärme und Chemotechnik* y la *Societé Nationale des Petroles d'Aquitaine* con el propósito específico de reducir los compuestos de azufre en los gases de cola de la planta Claus. En el proceso se opera a los convertidores catalíticos a temperaturas inferiores a la temperatura de rocío del azufre. Parte del azufre formado en la reacción –ecuación 1.2.3- se deposita sobre el catalizador sólido con lo que la presión parcial del azufre vapor disminuye, lo que favorece la formación de mas azufre. La actividad del catalizador decrece progresivamente debido a la deposición de azufre. El catalizador se regenera periódicamente mediante calentamiento.

El diagrama de flujo típico del proceso *Sulfreen* se muestra en la figura 1.5.1. Una unidad *Sulfreen* consta de un grupo de convertidores, tres en las plantas grandes y dos en las pequeñas, cargados con un catalizador convencional de alúmina. Los gases de cola que se procesan generalmente contienen 1.0% en volumen de H₂S, 0.5% en volumen de SO₂ y algo de



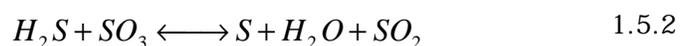
vapor de azufre. La corriente gaseosa pasa a través de dos convertidores que operan en paralelo a una temperatura entre 125 y 150°C donde entre el 70 y el 85% del H₂S y el SO₂ se convierten a azufre elemental. El gas tratado es enviado a un incinerador donde los gases se descargan a la atmósfera.

Figura 1.5.1
El proceso *Sulfreen* con dos (o tres) reactores.



El tercer convertidor, saturado con azufre, está fuera de operación por regeneración. La regeneración se lleva a cabo usando un sistema cíclico cerrado que comienza con el calentamiento del lecho catalítico con gas de regeneración a una temperatura de 315°C. La temperatura del gas de regeneración se eleva por calentamiento directo. El azufre adsorbido por el catalizador vaporiza en el gas y se recupera como líquido en un condensador donde se genera vapor de baja presión. El gas de regeneración es entonces reciclado. La generación de vapor de azufre tiene su máximo en el catalizador a la temperatura de 260°C y gradualmente declina hasta cero al final del ciclo de calentamiento, cuando el lecho alcanza una temperatura cercana a 300°C. Durante las primeras etapas de regeneración, el agua que se adsorbe en el catalizador junto con el azufre también se desorbe y puede purgarse del ciclo.

Cuando la regeneración está completa, una pequeña porción del gas ácido alimentado a la planta Claus se introduce en el ciclo. El H₂S reduce a los sulfatos que se forman en el catalizador de alúmina. Este sulfato se forma en el catalizador durante la regeneración, cuando el oxígeno presente reacciona con SO₂ para formar trióxido de azufre (SO₃) de acuerdo con la primera ecuación de las dos siguientes.





El SO_3 es adsorbido por la alúmina como sulfato. La técnica de reducción de sulfato que puede representarse por la ecuación 1.5.2, ha probado ser muy efectiva en la preservación del catalizador por largos periodos de tiempo.

El lecho catalítico regenerado es entonces enfriado con una porción de la corriente de gas tratado. Cuando el enfriamiento está completo, el convertidor regenerado es puesto en línea para adsorción y el convertidor en adsorción sale de línea para regeneración. Los varios pasos de este proceso cíclico, son automáticos de acuerdo a un programa que establece la secuencia.

La eficiencia en la recuperación de azufre en el proceso *Sulfreen*, es parcialmente limitada por la presencia de COS y CS_2 en el gas de cola. Estos dos compuestos representan entre el 30 y el 50% de las pérdidas de azufre, ya que ellos no se hidrolizan de manera significativa a la temperatura que la planta opera^[8].

1.5.1.2 El proceso *AMOCO CBA (Cold bed adsorption)*.

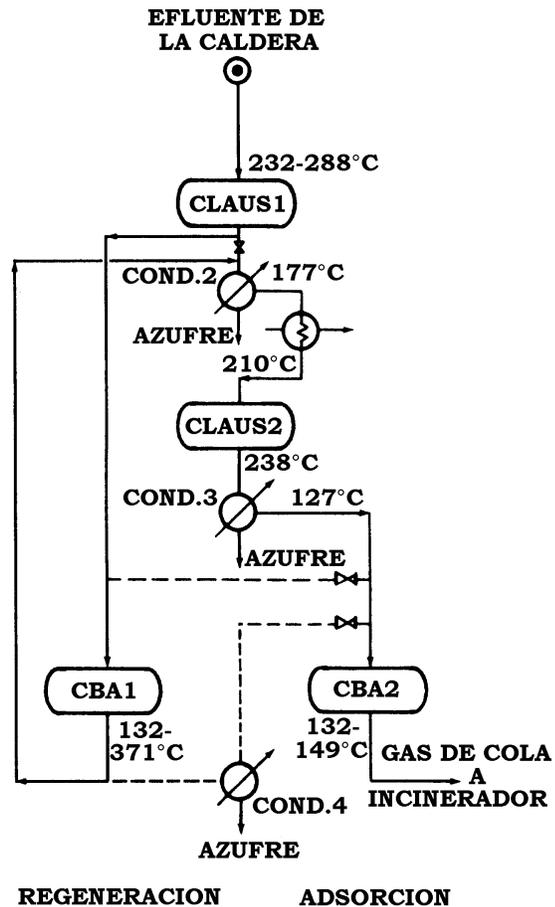
El proceso *CBA* fue desarrollado por la *AMOCO Canada Petroleum Company* a principios de los 70. El proceso *CBA* opera abajo del punto de rocío del azufre. Contrariamente al proceso *Sulfreen*, donde una porción del gas tratado sirve para la regeneración, en el proceso *CBA* es una porción del gas de la planta Claus la que se usa con este fin.

AMOCO cuenta con varias configuraciones para el proceso *CBA* donde se emplean desde dos hasta cuatro convertidores. El número total de convertidores y sus características de operación dependen de la recuperación de azufre deseada y la concentración de H_2S . Las dos configuraciones más comunes son con cuatro y con tres convertidores, en la primera configuración el tercero y el cuarto convertidores están en un ciclo de adsorción-regeneración-enfriamiento, en la segunda configuración es el tercer convertidor quien está en el ciclo. La primera configuración es capaz de alcanzar recuperaciones de azufre de entre el 99.0 y el 99.2%, en la otra configuración la recuperación fluctúa entre el 98.5 y el 99.0%. El proceso *CBA* puede ser combinado con la planta Claus para el tratamiento de gases de cola.

El proceso *CBA* con cuatro convertidores durante los periodos de regeneración y enfriamiento se muestra en las figuras 1.5.3 y 1.5.4.



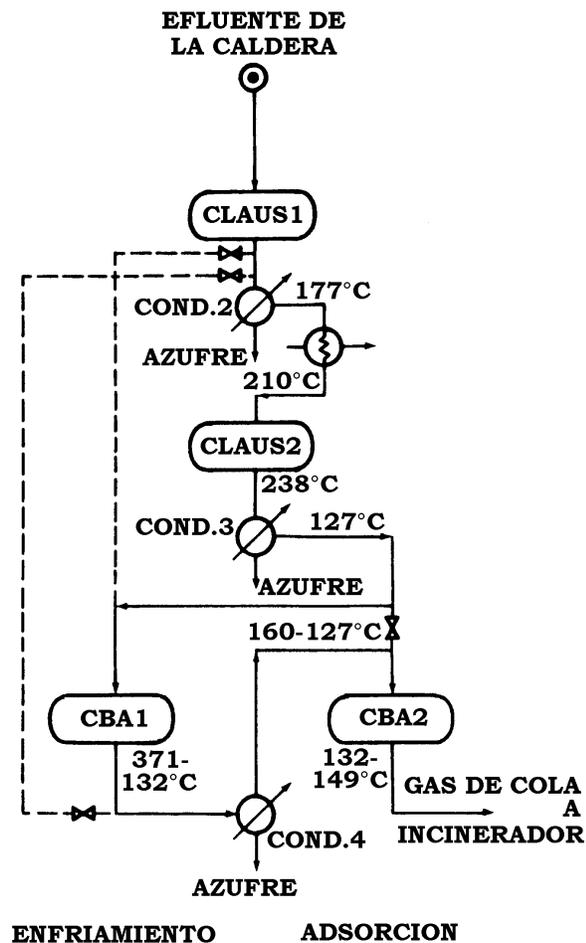
Figura 1.5.2. El proceso CBA durante la regeneración



Hasta el primer convertidor, el proceso CBA es idéntico a una planta Claus convencional. Durante el periodo de regeneración, mostrado en la figura 1.5.2 el efluente del primer convertidor, a una temperatura entre 315 y 340°C, es alimentado al convertidor CBA número 1. El gas caliente hace que el azufre vaporice regenerando al catalizador. El calentamiento del lecho catalítico ocurre no solo por el calor sensible del gas alimentado, sino también por el calor de la reacción Claus. El azufre vaporizado es recuperado en el condensador 2 y recalentado antes de entrar al convertidor Claus número 2. El azufre convertido es recuperado en el condensador 3. El gas que sale del condensador es enviado al convertidor CBA número 2 que se encuentra en modo de adsorción. El efluente de este convertidor tiene una cantidad de azufre suficientemente baja y puede ser enviado directamente al incinerador.



Figura 1.5.3. El proceso CBA durante el enfriamiento



Cuando la regeneración del convertidor *CBA* número 1 está completa, la dirección de flujo en las válvulas cambia para iniciar el proceso de enfriamiento, tal como se muestra en la figura 1.5.3. Durante el periodo de enfriamiento, el gas de cola proveniente del condensador 3 es enviado al convertidor *CBA* número 1 y con posterioridad al convertidor *CBA* 2 después de pasar por el condensador número 4. En este punto los dos convertidores operan en serie, lo que favorece la conversión de azufre. Cuando el enfriamiento está completo el efluente del convertidor *CBA* número 1 es enviado a incineración y la regeneración del convertidor *CBA* 2 se inicia.

La secuencia de operación para la configuración con tres convertidores, donde el segundo y el tercero operan cíclicamente, es similar a la configuración con cuatro convertidores, excepto que no hay un segundo convertidor Claus con calentamiento anterior y condensación posterior y el condensador final opera de manera continua.



El catalizador empleado en los convertidores *CBA* es de alúmina tal como los convertidores Claus convencionales.

La recuperación de azufre en el proceso *CBA* puede ser incrementada si se usa en conjunción de otros procesos de la *AMOCO*, el proceso *ULTRA* (*Ultra low temperature reaction and adsorption*) y el proceso *ELSE* (*Extremely low sulfur emissions*). El proceso *ULTRA* intenta operar el convertidor abajo del punto de rocío a una temperatura muy baja –hasta 82°C– con una muy alta conversión de azufre. Antes de alimentarse la mezcla al convertidor, debe de hidrogenarse para convertir el azufre vapor, el SO_2 y los compuestos orgánicos de azufre en H_2S . También el agua debe ser removida para prevenir la adsorción en el catalizador y favorecer el equilibrio químico. Una tercera parte de H_2S generado durante la hidrogenación debe ser oxidado nuevamente a SO_2 . Las pruebas a nivel piloto reportan recuperaciones de azufre de entre 99.5 y 99.7%.

En el proceso *ELSE*, se utiliza óxido de zinc sólido como adsorbente para remover los compuestos de azufre residuales en los gases de cola tanto de plantas Claus como de plantas *CBA*. El proceso se compone de dos reactores *ELSE*, donde de manera permanente uno se halla en regeneración y el otro en adsorción. Cuando el lecho adsorbente se ha desactivado por la conversión de óxido de zinc a sulfato, es regenerado por oxidación a 600°C con una corriente de aire diluida en oxígeno. Durante las pruebas a nivel piloto, se han encontrado menos de 50 ppmv de SO_2 , correspondiente a una recuperación mayor al 99.95%. Hasta mediados de 1996 no había ninguna unidad *ULTRA* o *ELSE* operando a escala comercial^[8].

1.5.1.3 El proceso *MCRC*.

El proceso *MCRC* (*Maximum Claus recovery concept*) es licenciado por la empresa *Delta Projects Inc.* y es similar al proceso *CBA* de *AMOCO*. El proceso se muestra en la figura 1.5.4.

En la figura 1.5.4 se muestra una configuración con tres convertidores, donde uno de ellos es un convertidor Claus convencional y los dos restantes operan por debajo de la temperatura de rocío del azufre. El segundo y el tercer convertidores operan alternadamente entre la reacción-adsorción y la regeneración. También existen configuraciones con cuatro convertidores, en donde tres de ellos operan de forma cíclica, siempre con dos convertidores conectados en serie operando en la etapa de adsorción.



Existen diversos puntos que distinguen al proceso *MCRC* y al *CBA*. En principio, en el *MCRC*, los gases que salen del primer convertidor –el de tipo Claus convencional– son enfriados con el fin de condensar el azufre convertido y posteriormente calentados antes de entrar al convertidor que se encuentra en regeneración, este funciona como un convertidor Claus ordinario mientras se encuentra en esta etapa.

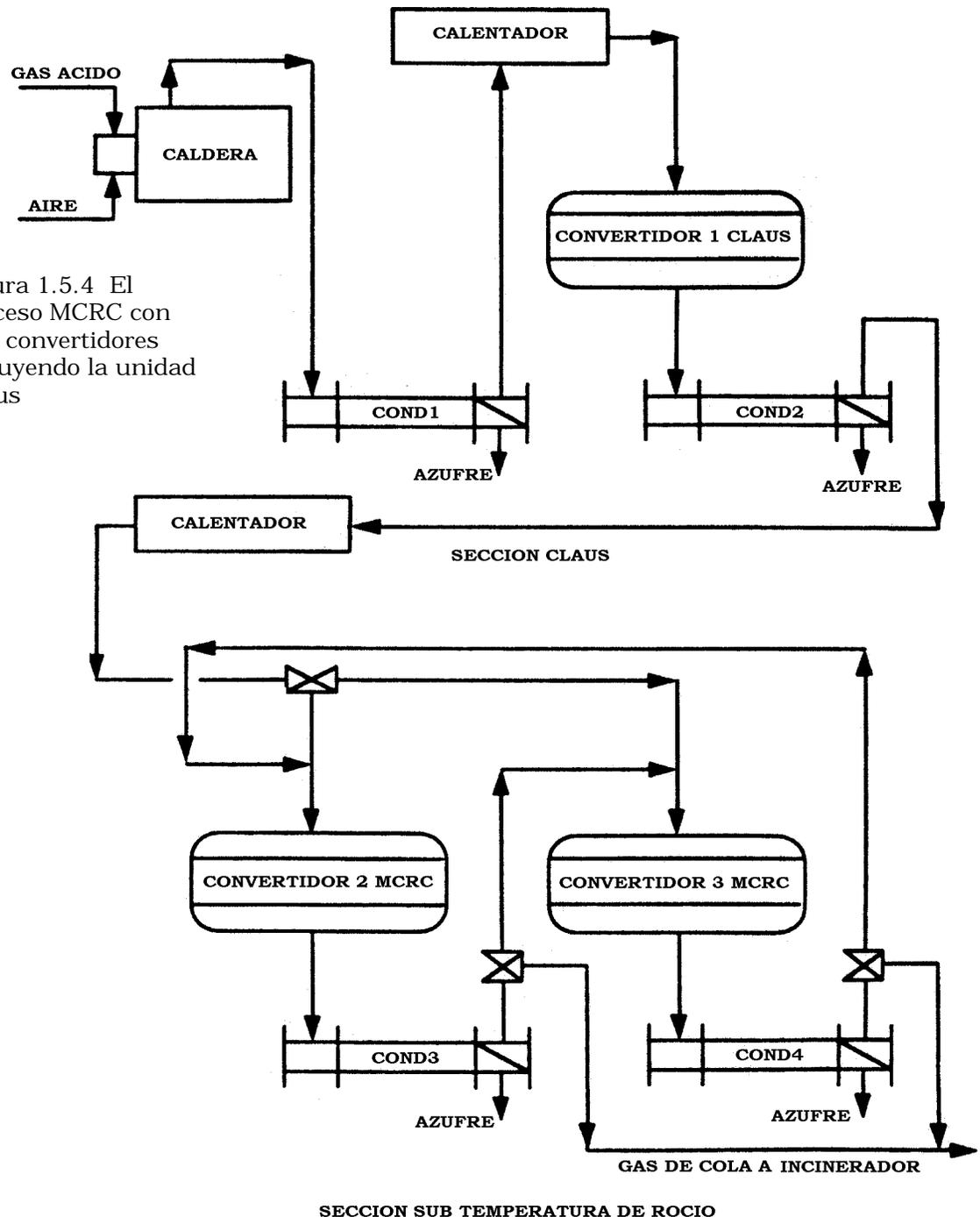


Figura 1.5.4 El proceso MCRC con tres convertidores incluyendo la unidad Claus



Otra diferencia importante entre el proceso *CBA* y el *MCRC*, es que este último no cuenta con un periodo de enfriamiento en el ciclo y cambia directamente de la regeneración a la adsorción. En la configuración con tres convertidores, esto tiene como consecuencia que durante un cierto periodo de tiempo, mientras el convertidor se enfría, se recupera menos azufre. Otra diferencia es que en el *MCRC* cada convertidor tiene su propio condensador. El convertidor y el condensador operan juntos durante cada etapa del ciclo. Este arreglo requiere de menos alternancia de los convertidores entre la etapa de adsorción y la regeneración, lo que repercute en menor inversión en válvulas y tubería^[8].

1.5.2 Procesos de oxidación directa de H₂S a azufre elemental.

Las reacciones de oxidación directa de H₂S con oxígeno ocurren normalmente en el horno de la unidad Claus – ecuaciones 1.2.1 y 1.2.2- y se consideran irreversibles. Si sólo ocurriera la reacción 1.2.1, una conversión de H₂S a azufre elemental del 100% sería teóricamente posible. Sin embargo si se permite que el sistema alcance el equilibrio, los productos de la reacción 1.2.1 pueden reaccionar en el sentido inverso de la reacción 1.2.3 con lo que la producción de azufre se limitaría.

En los procesos de oxidación directa, se intenta limitar las reacciones en la fase gaseosa a la reacción 1.2.1. mediante el uso de un catalizador altamente selectivo a la oxidación con temperaturas de operación moderadas.

Como la reacción 1.2.1 es altamente exotérmica y la temperatura excesiva puede llevar a que ocurran reacciones laterales, la técnica se aplica exclusivamente a corrientes de gas ácido con concentraciones diluidas de H₂S. Sin embargo, las corrientes de gases de cola son normalmente diluidas y si la corriente está muy concentrada, puede diluirse con gas reciclado. Si se usa la oxidación directa junto con una unidad Claus, es necesario que el azufre se encuentre en el gas de cola predominantemente como H₂S. Esto se puede lograr operando la planta Claus con una cantidad de aire inferior a la estequiométrica o bien añadiendo una etapa de hidrogenación-hidrólisis para convertir al azufre a H₂S antes de la oxidación directa.

1.5.2.1 El proceso *SuperClaus*.

El proceso *SuperClaus* fue desarrollado de manera conjunta por la *Coprìmo BV*, *VEG-Gasinstitut* y la Universidad de Utrecht. El proceso se desarrolló con el propósito de incrementar la recuperación de azufre en el proceso Claus reduciendo sus limitaciones termodinámicas inherentes. En el



proceso *SuperClaus* se incrementa la recuperación de azufre reemplazando la reacción reversible –ecuación 1.2.2- por la oxidación directa entre el oxígeno y el H_2S –ecuación 1.2.1- la cual se considera irreversible. Esto se complementa con el uso de un catalizador nuevo –de óxidos hierro y cromo soportado en α -alúmina o en sílice- que se carga en el último convertidor Claus. El catalizador es altamente selectivo a la oxidación directa de H_2S y convierte más del 85% a azufre elemental. Poco SO_2 se forma, aún en la presencia exceso de aire. Ocurre una ligera reacción Claus en sentido inverso debido a la baja sensibilidad del catalizador al agua, así mismo no hay oxidación de CO y H_2 , tampoco hay formación de COS y CS_2 . Se han desarrollado dos versiones de este proceso: el *SuperClaus 99* y el *SuperClaus 99.5*.

El proceso *SuperClaus 99*, que se muestra en la figura 1.5.5 consiste en una etapa térmica convencional seguida de dos o tres convertidores cargados con catalizador ordinario y un convertidor final cargado con el catalizador *SuperClaus*. Cada convertidor es antecedido por un recalentador y es seguido por un condensador. El aire para la oxidación del H_2S se suministra en dos sitios. La mayor porción se introduce en el horno de reacción, y la parte restante se agrega al gas de proceso antes del reactor *SuperClaus*. En la etapa térmica, el gas ácido se oxida con una cantidad subestequiométrica de aire, con lo que hay un exceso de H_2S que se conserva hasta el último convertidor Claus, de esta manera se limita la producción de SO_2 . La concentración de H_2S se mantiene en este punto típicamente entre 0.8 y 3.0% en volumen. No es necesario mantener la relación H_2S/SO_2 igual a dos, ya que el H_2S es directamente oxidado a azufre elemental en el catalizador *SuperClaus* con aire en exceso. El exceso de aire permite flexibilidad en el control del proceso en lo que respecta a las variaciones en la cantidad de gas ácido y en su composición. El azufre condensado en cada etapa es inmediatamente recuperado en el condensador posterior a cada convertidor. El COS y el CS_2 producidos en la etapa térmica pueden hidrolizarse en el primer convertidor Claus, ya que el catalizador *SuperClaus* no tiene ningún efecto en ellos.

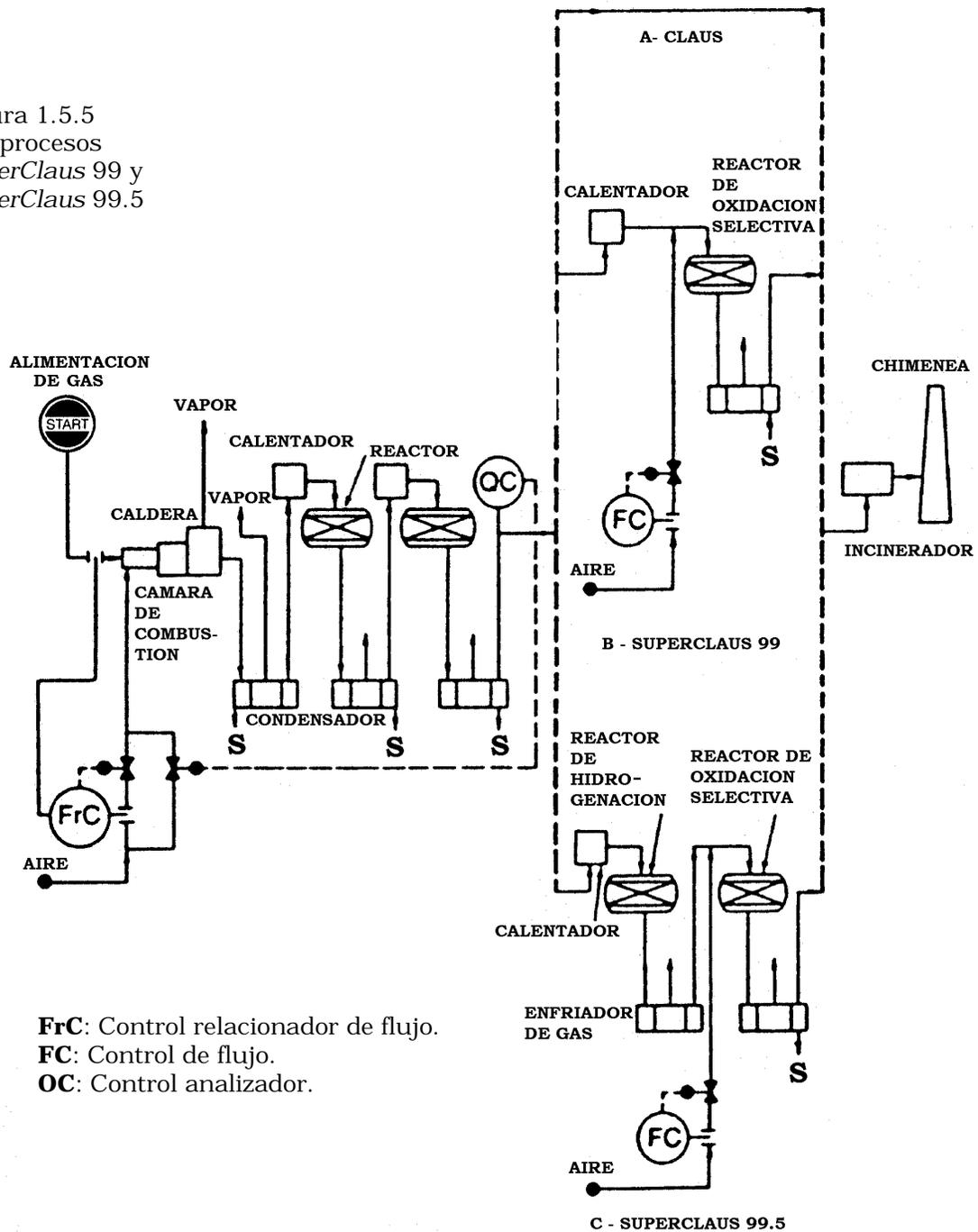
En los casos en que la combustión subestequiométrica no es posible en la etapa térmica debido a la necesidad de una temperatura mínima de flama, la concentración de 0.8 a 3.0% en volumen se mantiene derivando una porción del gas ácido alimentado al quemador hacia la alimentación del primer convertidor. Con una etapa térmica y dos etapas catalíticas Claus antes de la oxidación selectiva *SuperClaus*, la recuperación de azufre será del 99.0% para una corriente de gas ácido rica en H_2S .

El proceso *SuperClaus 99.5* añade un reactor de hidrogenación entre el último convertidor Claus y el reactor *SuperClaus*.



Como todo el azufre se convierte a H_2S después de la hidrogenación -sobre un catalizador de cobalto y molibdeno- no es necesario operar la unidad Claus con exceso de H_2S . Se sugiere una operación donde se vigile que la relación H_2S/SO_2 se mantenga en dos, pero esto no es tan crítico como en la operación de una planta Claus ordinaria.

Figura 1.5.5
Los procesos
SuperClaus 99 y
SuperClaus 99.5





En el proceso *SuperClaus 99.5*, el gas que sale del reactor de hidrogenación es enfriado hasta la temperatura óptima para el convertidor *SuperClaus*. Como el catalizador es insensible al agua, no es necesario condensarla, lo que sí es indispensable en otros procesos de oxidación selectiva. En el proceso *SuperClaus 99.5*, el aire necesario para la oxidación selectiva del H_2S se alimenta antes del convertidor *SuperClaus*. El azufre convertido se recupera en el condensador final. Para un gas ácido rico en H_2S , el proceso *SuperClaus 99.5* es capaz de recuperar el 99.2% del azufre alimentado [8].

1.5.2.2 El proceso *Selectox*.

El proceso *Selectox*, desarrollado por la *Union Oil Company of California* y la *The Parsons Corporation*. Emplea el catalizador *Selectox 33* para la oxidación directa de H_2S a azufre elemental.

El proceso en su versión *BSR/Selectox* es usado en la remoción de H_2S de los gases de cola de las plantas Claus tras su hidrogenación en un reactor. Con este arreglo se recupera, incluyendo lo recuperado en la planta Claus, cerca de 99.5% del azufre. Se puede alcanzar una recuperación mayor si se añade un convertidor Claus en el efluente del reactor *Selectox*. Un esquema mas detallado del proceso *Selectox* se muestra en la figura 1.5.6.

El gas de cola de la planta Claus pasa primero a través del reactor de hidrogenación y de dos etapas de enfriamiento, donde una cantidad importante del agua que contiene la corriente condensa. Después de la adición de una cantidad cuidadosamente controlada de aire al gas enfriado, la mezcla entra al reactor *Selectox* donde el H_2S es oxidado catalíticamente de acuerdo a la reacción 1.2.1.

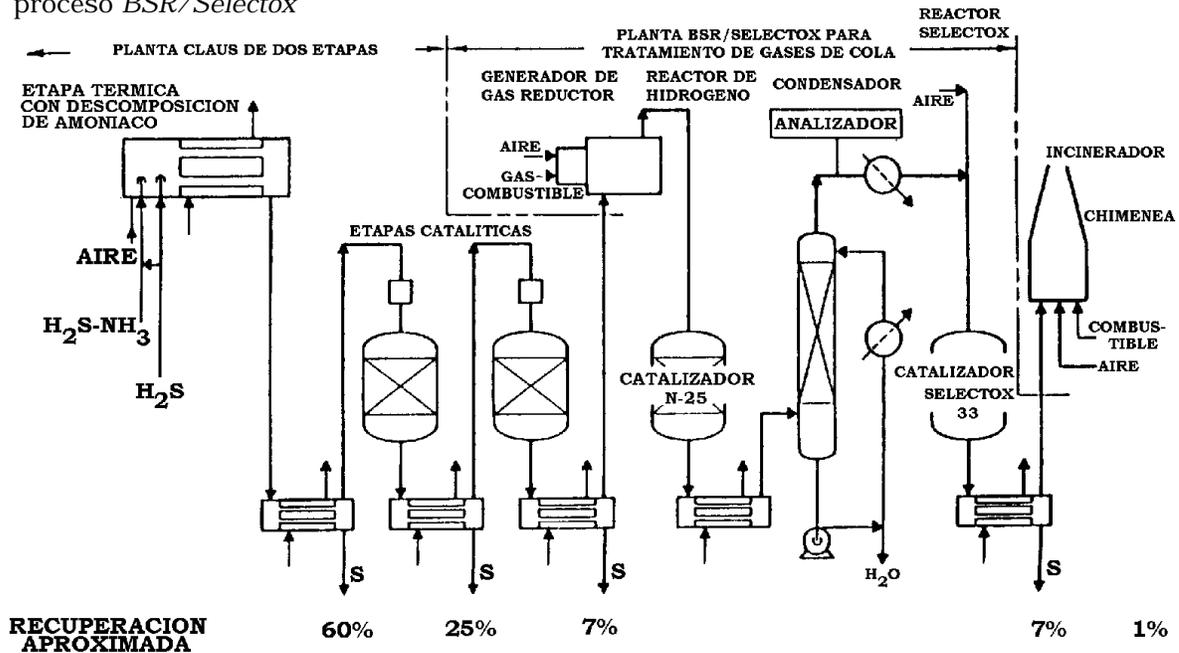
El efluente del reactor es enfriado y el azufre condensado. Cuando se requiere, el gas final puede ser procesado en una etapa Claus adicional. El gas que sale del último condensador es incinerado ya sea térmica o catalíticamente antes de descargarse a la atmósfera.

Los gases de cola de la planta Claus contienen típicamente entre 30 y 35% de agua. Aunque la oxidación selectiva –ecuación 1.2.1- es irreversible, sus productos –agua y azufre- pueden reaccionar –ecuación 1.2.3- y reducir la conversión global de azufre. Como la reacción reversible se favorece con la presencia de vapor de agua, reducir su concentración por enfriamiento ayuda a obtener una alta conversión. Entre el 80 y el 90% del H_2S que entra al reactor *Selectox* es convertido a azufre, la conversión se limita principalmente por el incremento de la temperatura debido al calor de



reacción. El catalizador *Selectox 33* es altamente selectivo en la oxidación de H_2S a azufre elemental.

Figura 1.5.6. Diagrama esquemático del proceso *BSR/Selectox*



1.5.3 Procesos de reducción de SO_2 y recuperación de H_2S .

Aunque una planta Claus bien diseñada es capaz de convertir hasta el 97% del H_2S alimentado, el gas de cola puede contener concentraciones de compuestos de azufre suficientemente altas que requieran tratamiento adicional para cumplir con las normas ambientales. Los compuestos de azufre que representan el 3% o más de azufre sin convertir, se presentan en forma de H_2S , SO_2 , COS , CS_2 y azufre elemental en fase vapor. Como no existen procedimientos simples para remover todos los compuestos de manera simultánea, la mejor opción es convertir todas las especies de azufre a una sola que pueda ser removida efectivamente. La opción más evidente es completar la oxidación a SO_2 o la reducción a H_2S .

Se han desarrollado varios procesos basados en este principio, pero con algunas excepciones, no han sido comercialmente exitosos debido a la complejidad existente en la recuperación de SO_2 y su baja eficiencia en la remoción. Por otro lado, el H_2S puede ser removido de manera altamente eficiente por diversos procesos, entre ellos aquellos que involucran a aminas.

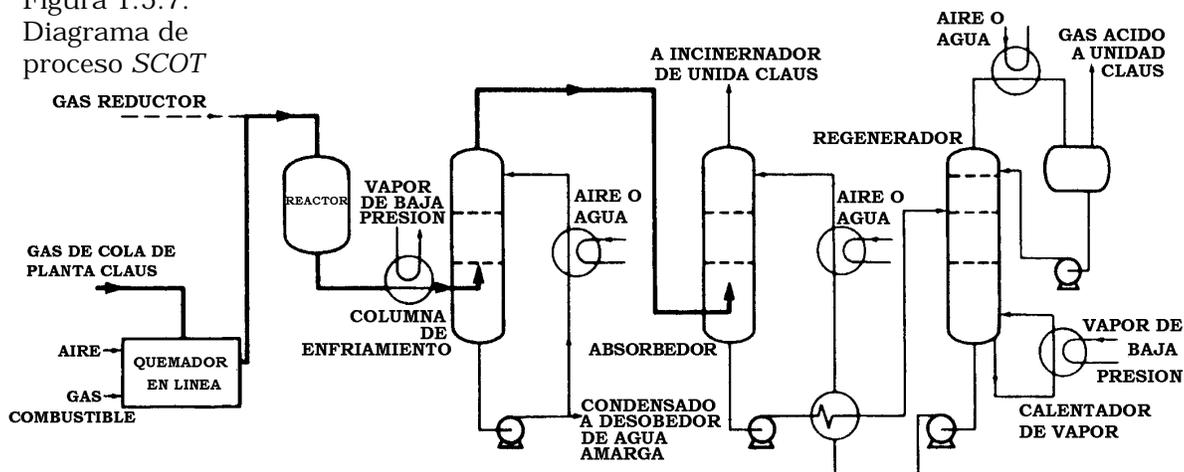


1.5.3.1 El proceso *Shell Claus Off-Gas (SCOT)*.

El proceso *SCOT* fue desarrollado por la *Shell International Petroleum Maatschappij*. En él se recurre a la conversión catalítica de los compuestos de azufre a H_2S , que es recuperado posteriormente por absorción selectiva en una solución de alcanolamina. El gas ácido es desorbido de la solución de amina y reciclado a la planta Claus. El proceso es capaz de producir corrientes gaseosas purificadas que contengan de 1 a 400 ppmv de azufre total usando metildietanolamina (MDEA) o diisopropanolamina (DIPA) como absorbente.

Un diagrama esquemático del proceso *SCOT* se muestra en la figura 1.5.7. El gas de cola de la planta Claus es primero calentado con los gases de combustión de un quemador en línea, que puede tener el propósito adicional de suplir el gas reductor que se requiere en la siguiente etapa catalítica.

Figura 1.5.7.
Diagrama de
proceso *SCOT*



Sin embargo el gas reductor puede alimentarse de otra fuente. El gas caliente entra al reactor donde la reducción de los compuestos de azufre ocurre sobre un catalizador de cobalto-molibdeno a una temperatura cercana a $300^{\circ}C$. El efluente del reactor es enfriado en dos etapas, la primera en un equipo recuperador de calor donde se produce vapor de baja presión y la segunda por contacto directo con agua. El exceso de agua de la torre de enfriamiento, que contiene cantidades pequeñas de H_2S , se trata en un desorbido de agua amarga donde el H_2S se recupera y se retorna a la unidad Claus.

Después del enfriamiento, el gas entra al absorbedor de amina donde esencialmente todo el H_2S se remueve, pero una pequeña porción de CO_2 es absorbida también. La solución de amina rica es desorbida del gas



ácido por la aplicación de calor, el gas ácido recuperado es retornado a la unidad Claus.

La absorción selectiva se basa en el hecho de que la velocidad de absorción del H_2S es sustancialmente más rápida que la del CO_2 . Este fenómeno es mas pronunciado con aminas secundarias y terciarias que con aminas primarias. Consecuentemente, se puede tener una selectividad apreciable y sí se selecciona de manera apropiada la amina y se diseña el absorbedor de manera adecuada. Dependiendo de la composición del gas, la selección del solvente y diseño del absorbedor, la absorción del CO_2 puede ser limitada entre el 10 y el 40% del CO_2 contenido en el gas alimentado al absorbedor. En muchas aplicaciones se prefiere a la metildietanolamina como solvente, sin embargo la diisopropanolamina, que es menos selectiva, fue usada en las primeras unidades *SCOT*.

El proceso *SCOT* es bastante flexible y no es muy sensible a cambios en la composición de los gases de cola. Las variaciones relativamente amplias en la relación H_2S/SO_2 de la planta Claus así como fluctuaciones en el volumen del gas alimentado, pueden ser manejadas con un diseño apropiado de la unidad *SCOT*. La unidad *SCOT* puede ser integrada con la unidad endulzadora que supe de gas ácido a la planta Claus, usando la misma amina tanto en la desulfuración y en la unidad *SCOT*, y la misma unidad regeneradora combinando ambas soluciones de *amina rica*.

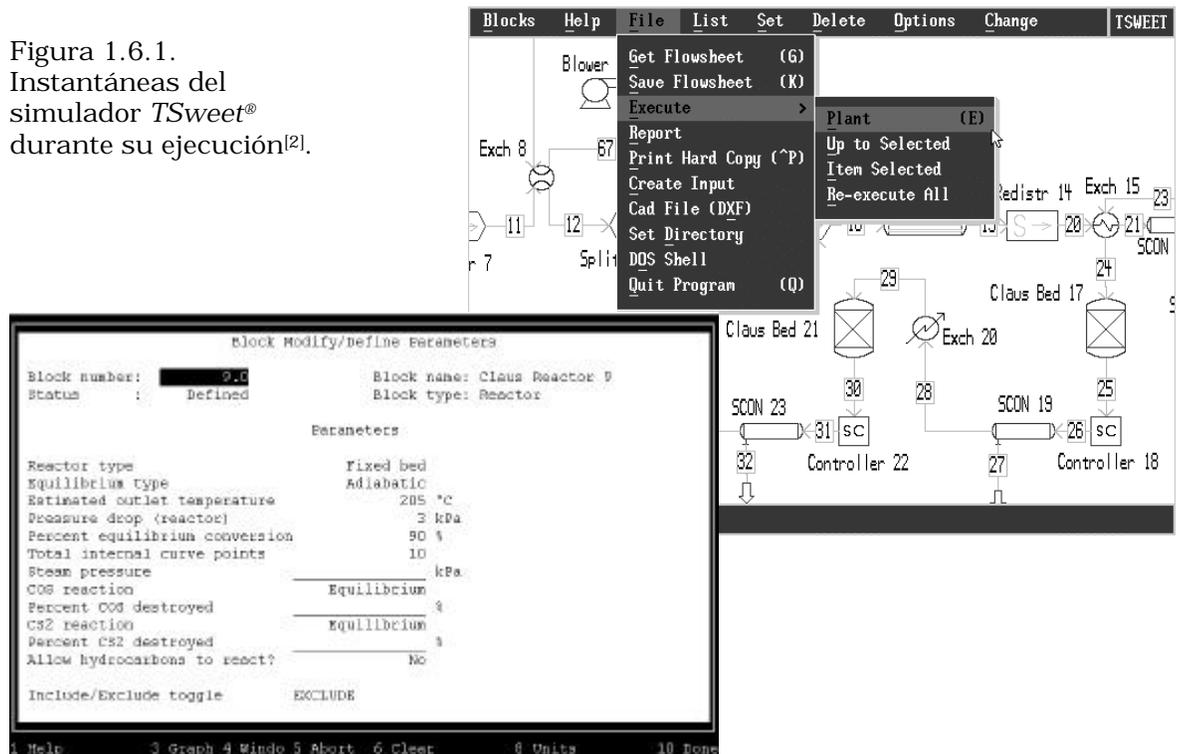
Otra ventaja importante del proceso *SCOT*, es la ausencia de efluentes líquidos que puedan causar problemas de contaminación. La posible desventaja es que se requieren cantidades apreciables de energía en la regeneración de la amina y de combustible para la producción de gas reductor y la incineración del gas purificado, además del reciclo de H_2S , lo que resulta en un incremento de la capacidad de la planta Claus de entre el 7 y el 8%^[8].



1.6 Simuladores comerciales del proceso Claus.

En la literatura existe suficiente información y datos cinéticos para diseñar y simular plantas Claus. Los procedimientos de cálculo también son bien conocidos. Los métodos para predecir el comportamiento de las plantas Claus se basan en una minimización *modificada* de la energía libre de Gibbs. Con ella se calculan las composiciones de los productos y su temperatura. Existen en el mercado programas para simular el comportamiento de las plantas Claus que funcionan en computadoras de escritorio, tal es el caso de *Sulsim* de *Western Research* y *TSweet*[®] de *Bryan Research and Engineering -BR&E*. Se describirán algunos aspectos de este último, ya que contó con él durante el desarrollo de este trabajo. En la figura 1.6.1 se muestran unas instantáneas del simulador *TSweet*[®] [2].

Figura 1.6.1.
Instantáneas del
simulador *TSweet*[®]
durante su ejecución[2].



El simulador *TSweet*[®] de *BR&E*, es un programa especializado en los procesos de endulzado de gases mediante unidades de amina, en los procesos de recuperación de azufre y en los procesos de tratamiento de gases de cola. El simulador *TSweet*[®] puede simular unidades de amina con solventes puros y sus mezclas, efectuar el cálculo por etapas de las columnas de absorción y regeneración, además de incluir modelos cinéticos para representar de manera efectiva la absorción de gas en las corrientes gaseosas. Dentro del campo de la recuperación de azufre,



TSweet[®] puede modelar cualquier arreglo del proceso Claus, así como procesos patentados.

El simulador *TSweet*[®] posee una interfaz gráfica que permite al usuario trazar sobre la pantalla el diagrama de flujo de la planta, empleando la técnica de *arrastrar y soltar* -*Drag-and-drop*. Una vez terminado el diagrama de flujo, los parámetros de operación de cada una de las unidades se introducen mediante hojas de datos que aparecen después de seleccionar con el *mouse* el icono que representa a la unidad. Esta estructura permite que las modificaciones de datos de operación o de la configuración de la planta de haga de una manera muy eficiente. El programa posee ayuda en línea, es posible la impresión de los resultados y de los diagramas de flujo, los que también pueden exportarse empleando el formato de intercambio de *AutoCad*[®].

1.7 Simuladores del proceso Claus dentro del IMP.

1.7.1 El simulador *EQQUSS*.

Dentro del Instituto Mexicano del Petróleo surgió hace algunos años la necesidad de contar con herramientas propias que permitieran simular al proceso Claus. El primer programa creado con este fin, al que se llamó *EQQUSS* -**E**quilibrio **q**uímico en **s**istemas de "**S**" (azufre)-, se presentó en el año de 1990. El programa fue escrito íntegramente en *Pascal*. El simulador *EQQUSS* es un simulador de tipo *modular* que funciona en ambiente DOS. En él, la captura de datos se hace siguiendo un esquema *conversacional*. El programa fue hecho a la medida y sólo puede emplearse para modelar la planta específica para que fue creado. La configuración de la planta no se puede modificar. El programa genera en cada corrida un archivo de resultados, tiene la desventaja de que si es necesario hacer una nueva corrida todos los datos deben teclearse otra vez. En la figura 1.7.1 se muestran unas instantáneas del simulador *EQQUSS* durante su ejecución.

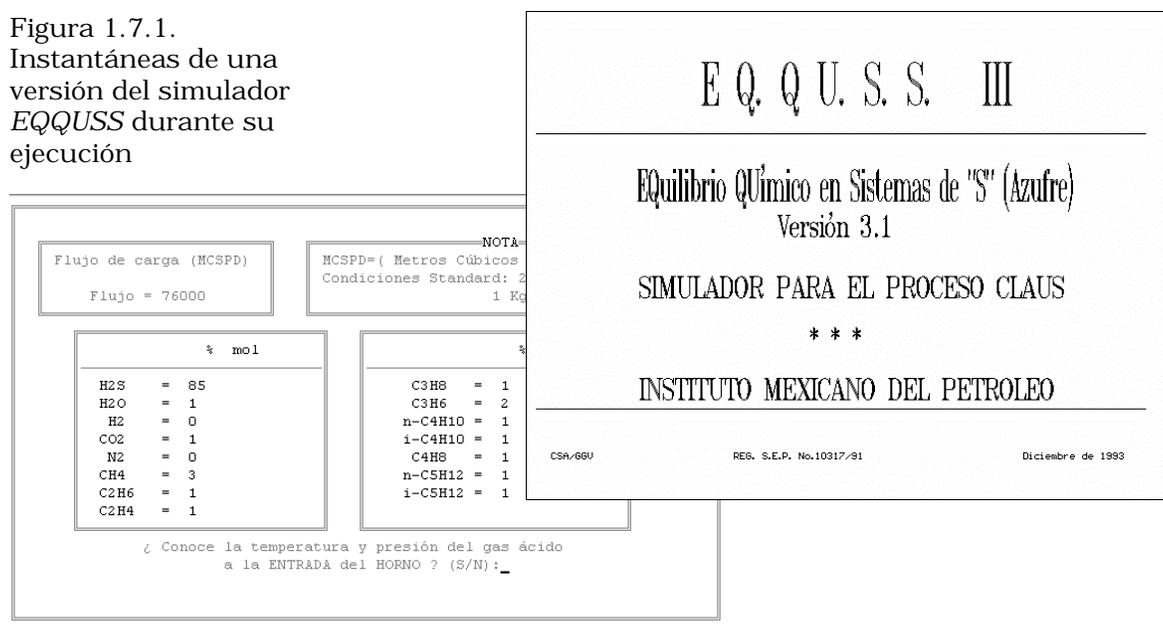
En el desarrollo del modelo de la planta Claus se asumió que:

- Las pérdidas de calor en el horno, los convertidores catalíticos y el incinerador, tienen un efecto despreciable sobre la temperatura del gas de salida.
- Aunque existen varias especies de azufre - S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 y S_8 - el equilibrio químico se puede representar adecuadamente con las especies S_2 , S_6 y S_8 .
- Siempre se alcanza el equilibrio químico.



- Se considera que todos los hidrocarburos que entran al horno se oxidan a CO_2 y H_2O .
- No hay reacción química en la caldera, los condensadores y la tubería, excepto el equilibrio entre S_2 , S_6 y S_8 .
- La presión parcial del vapor azufre en el gas de salida del condensador es igual a su presión de vapor.

Figura 1.7.1.
Instantáneas de una
versión del simulador
EQQUSS durante su
ejecución



El programa calcula la composición de los productos mediante una minimización de la energía libre de Gibbs, empleando para ello el método de los multiplicadores de Lagrange. El sistema de ecuaciones resultante se soluciona empleando el método del máximo descenso^[14]. Hay algunos puntos que comentar sobre el simulador *EQQUSS*, si bien el programa calcula la cantidad de aire necesaria en el proceso, no calcula la cantidad de agua contenida, quizá debido a que su efecto se desprecia. En los condensadores, el modelo propuesto predice la condensación total del azufre en fase vapor. En la caldera, se considera la redistribución de las especies químicas de la mezcla gaseosa debido al descenso de la temperatura, únicamente si esta se encuentra dentro de la región térmica -vea la figura 1.2.1-, en caso de que la temperatura especificada se encuentre en la región catalítica, se calculan las composiciones a la temperatura del punto con conversión mínima -que es el límite aparente de la región térmica- y posteriormente, si la temperatura es inferior a este punto, solo de permite la redistribución de S_2 , S_6 y S_8 . En los convertidores catalíticos, como en el quemador se considera que la mezcla reactiva que se alimenta alcanza *siempre* el equilibrio químico. En cuanto a su



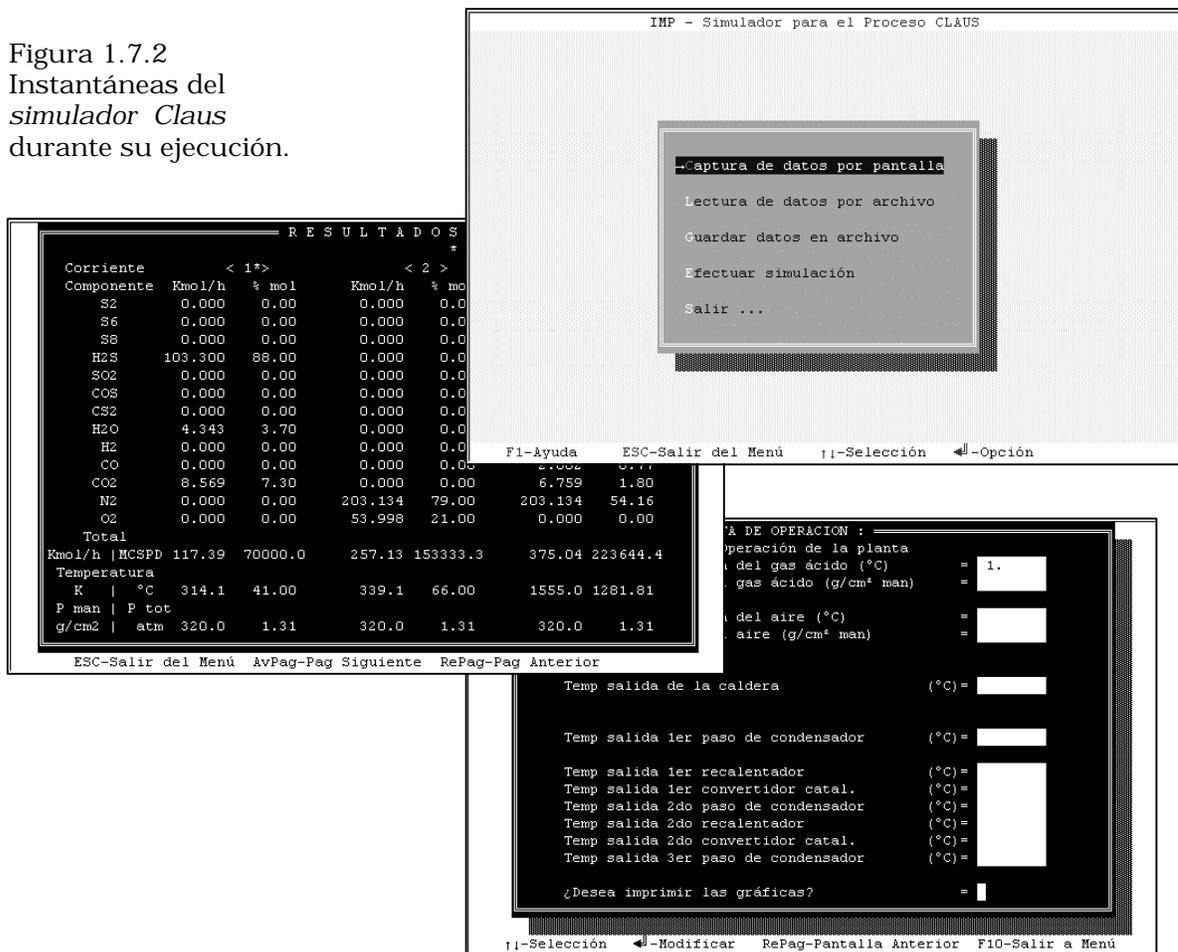
desempeño, el simulador *EQQUSS* representa los datos de operación con una aproximación razonablemente aceptable^[14].

1.7.2 El simulador *Claus*.

El manejo del simulador *EQQUSS* es un tanto incómodo para el usuario, debido a la forma poco flexible con la que el programa captura los datos de entrada, por ejemplo si el usuario comete algún error y pulsa *enter*, no hay manera de corregir el error y toda la secuencia tiene que repetirse, además, los datos tecleados no pueden guardarse en un archivo para su uso posterior.

Con el fin de hacer más amigable al simulador *EQQUSS*, se programó una versión nueva que añade nuevas funciones que tienen el fin de facilitar su uso. En la figura 1.7.2 se muestran unas instantáneas del *simulador Claus* durante su ejecución.

Figura 1.7.2
Instantáneas del
simulador Claus
durante su ejecución.





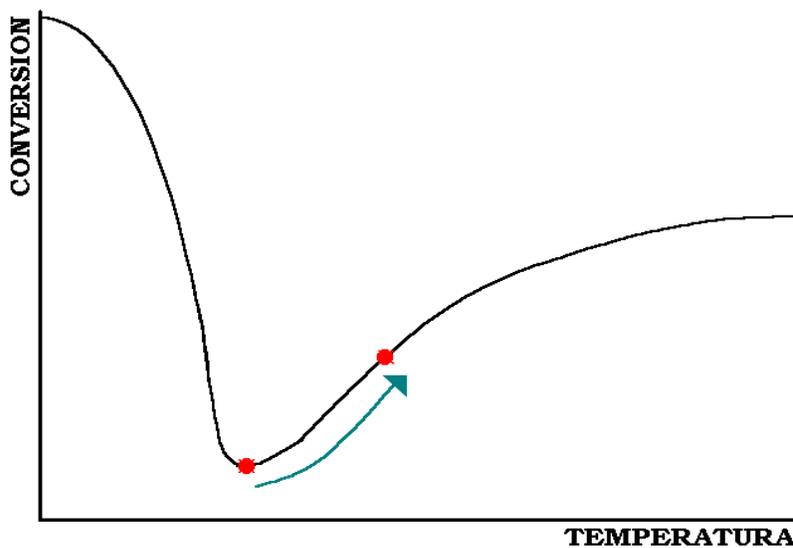
A la nueva versión se le conoce como *simulador Claus*, asignándole a cada versión un nombre específico relacionado con la planta para la que fue creado. La nueva versión cuenta con un menú principal mediante el cual se puede acceder a las opciones. La captura de los datos de entrada se hace mediante el uso de celdas dentro de una plantilla. Para pasar de una celda a otra se hace uso de las teclas de cursor de la computadora, con lo que los datos tecleados pueden modificarse de manera sencilla. El programa, una vez efectuada la simulación, muestra los resultados mediante múltiples ventanas, las que pueden intercambiarse mediante el uso de las teclas de avance o retroceso de página. Los datos tecleados por el usuario pueden ser guardados en archivo para su uso posterior.

Internamente, el *simulador Claus* emplea los mismos procedimientos de cálculo que el simulador *EQQUSS*, y por ello su modelo se basa en los postulados mostrados antes. Se hicieron algunos cambios en el código del programa con el fin de mejorar su modularidad, pero, aún así, los programas siguen siendo hechos a la medida, en donde la configuración de las unidades de proceso no se puede modificar por el usuario. Las modificaciones hechas al código del programa permitieron que las adecuaciones a nuevas configuraciones fueran más rápidas, aunque estas aun eran lentas, debido a que por ejemplo, las plantillas para captura de datos deben reprogramarse para que presenten las características de la planta a la que está destinada, el programa principal tiene que reescribirse, etc. El *simulador Claus*, a diferencia de *EQQUSS* calcula la cantidad de aire requerido considerando la humedad ambiental y con ello el agua contenida. En las últimas versiones del *simulador Claus* se hizo una modificación a la rutina que simula a la caldera con el fin de representar un fenómeno que durante el desarrollo del simulador *EQQUSS* no se contempló. Este es el hecho de que durante el enfriamiento de la mezcla gaseosa que sale del quemador, aparentemente el límite de la región térmica –vea la figura 1.2.1- no se encuentra exactamente en el punto de mínima conversión, sino un poco mas arriba, entendiendo que la región térmica es aquella donde las reacciones ocurren sólo por efecto de la temperatura, en la figura 1.7.3 se muestra gráficamente este fenómeno.

La temperatura hacia donde se desplaza el límite aparente de la región térmica, se ajusta tal que los resultados de la simulación representen de manera adecuada la información de diseño o de operación según sea el punto de comparación que se tome. Fuera de esta modificación, los modelos empleados en el *simulador Claus* son los mismos del simulador *EQQUSS*.



Figura 1.7.3
Modificación en la
temperatura límite de
la región térmica.



1.8 Sobre el objetivo de este trabajo.

El presente trabajo tuvo como objetivo continuar con el desarrollo del simulador del proceso Claus. Básicamente se busca mejorar al programa en tres aspectos: hacerlo mas modular, actualizar sus procedimientos de cálculos y mejorar su presentación, haciendo de la nueva versión un programa en ambiente *Windows* a diferencia de sus predecesores que funcionan en ambiente *DOS*. En los siguientes capítulos se hará una descripción de las modificaciones hechas al simulador del proceso Claus.

