**Facultad de Ingeniería**

**Escuela de Ingeniería Química.**

**Dto. De Química y Aplicada.**

**Química Industrial I.**

**PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE(S) A PARTIR DE H2S PRESENTE EN EL CRUDO PESADO**

Realizado por:

Contreras V. Noraly. C.I.:18308576

De Jesús Yendry. C.I.:18966458

Gil G. Laura. C.I.: 19414967

Gonzales Raúl. C.I.:12347362

Saavedra Daniel. C.I.:19593169

Marzo, 2012.

**Planta Recuperadora de Azufre, a Partir del H2S Presente en el Crudo Pesado.**

**Resumen.**

Está bien establecido que la contaminación del aire con dióxido de azufre como resultado de la combustión de gas natural, productos petrolíferos producen efectos adversos en la salud humana, así como en la degradación de ecosistemas: ríos, bosques, lagos e incluso edificios y monumentos históricos.

Hace más de un siglo fue desarrollado el proceso Claus con el fin de recuperar el azufre consumido en la producción de carbonato sódico (Na2CO3), mediante el método Leblanc, el cual tenía la desventaja de ser demasiado exotérmico y limitaba el procesamiento de H2S. Posteriormente se introduce el Proceso Claus Modificado que no solo aumento la capacidad del proceso, sino que permitió la recuperación energética del calor antes disipado.

La empresa de servicios, Pequinoil, S.A., surge de la necesidad que poseen las Industrias de disminuir los daños ambientales, aplicando la recuperación de azufre a partir del Sulfuro de Hidrogeno por un método de productividad máxima, denominado Proceso Claus. Bajo esta perspectiva, el presente estudio radica en la importancia de la obtención de azufre a partir del sulfuro de hidrogeno, siguiendo el procedimiento de refinación por el método Claus; por cuanto este método contribuye a la utilización de gas natural que es desechado o quemado, luego trasformado en azufre.

La producción total de la planta es de 196 ton/día de azufre puro el cual equivale a 23500 dólares/día. Para el reactor térmico se necesitan 18770

L/día de GLP (Gas licuado de petróleo) a 7 dólares por cada 10 litros equivale a 13150 dólares/día en gastos de combustible, para un total de aproximadamente de 10000 dólares /diarios de ganancia que es algo muy pequeño comparando con el costo de la carga de catalizador en la parte catalítica ronda los 2-3 millones de dólares /carga, trayendo pérdidas importantes que son compensadas con el beneficio ambiental que trae.

**Índice General.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Resumen | | **I** |
| Capítulo 1. Antecedentes y Justificación | |  |
|  | 1.1 Reseña Histórica | **1** |
|  | 1.2 Justificación e Importancia | **4** |
| Capítulo 2. Introducción | | **6** |
| Capítulo 3. Planteamiento del Proyecto | |  |
|  | 3.1 Marco Teórico | **8** |
|  | 3.2 Objetivos | **26** |
| Capítulo 4. Resultados y Discusiones | |  |
|  | 4.1 Balance de Materia | **27** |
|  | 4.2 Balance de Energía | **32** |
|  | 4.3 Mejora del Proceso | **35** |
|  | 4.4 Análisis de costos | **38** |
|  | 4.5 Discusión de Resultados | **39** |
| Capítulo 5. Conclusiones | | **41** |
| Bibliografía | | **III** |
| Anexos | | **IV** |

**Capítulo 1. Antecedentes y Justificación.**

|  |
| --- |
|  |

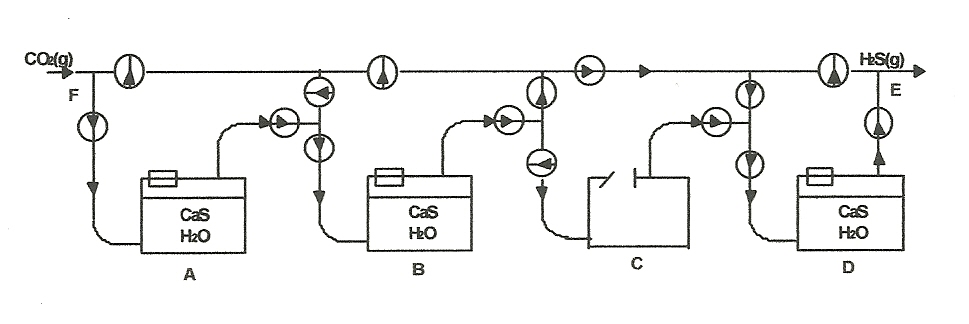
* 1. **Reseña Histórica.**

Originalmente, el proceso Claus fue desarrollado para recuperar el azufre consumido en la producción de carbonato sódico (Na2CO3), mediante el método Leblanc.

El proceso fue desarrollado por Carl Friedrich Claus, un químico londinense, que registró la primera patente para el Reino Unido en 1883. El sistema consistía en dos (2) etapas: En una **Primera Etapa**, se introducía CO2 en una mezcla de CaS y H2S a fin de obtener ácido sulfhídrico y H2S, de acuerdo a la ecuación general:

**CaS + H2O + CO2 🡪 CaCO3+ H2S**

Esta operación se llevaba a cabo en un recipiente empleando un método discontinuo, o bien en varios recipientes si se ejecutaba de manera continua. En la **Segunda Etapa**, el H2S producido era mezclado con oxígeno, y la mezcla era introducida en un recipiente que contenía un catalizador el cual era precalentado a la temperatura deseada de operación. Una vez se iniciaba la reacción, se mantenía la temperatura constante controlando el flujo de los reactantes.

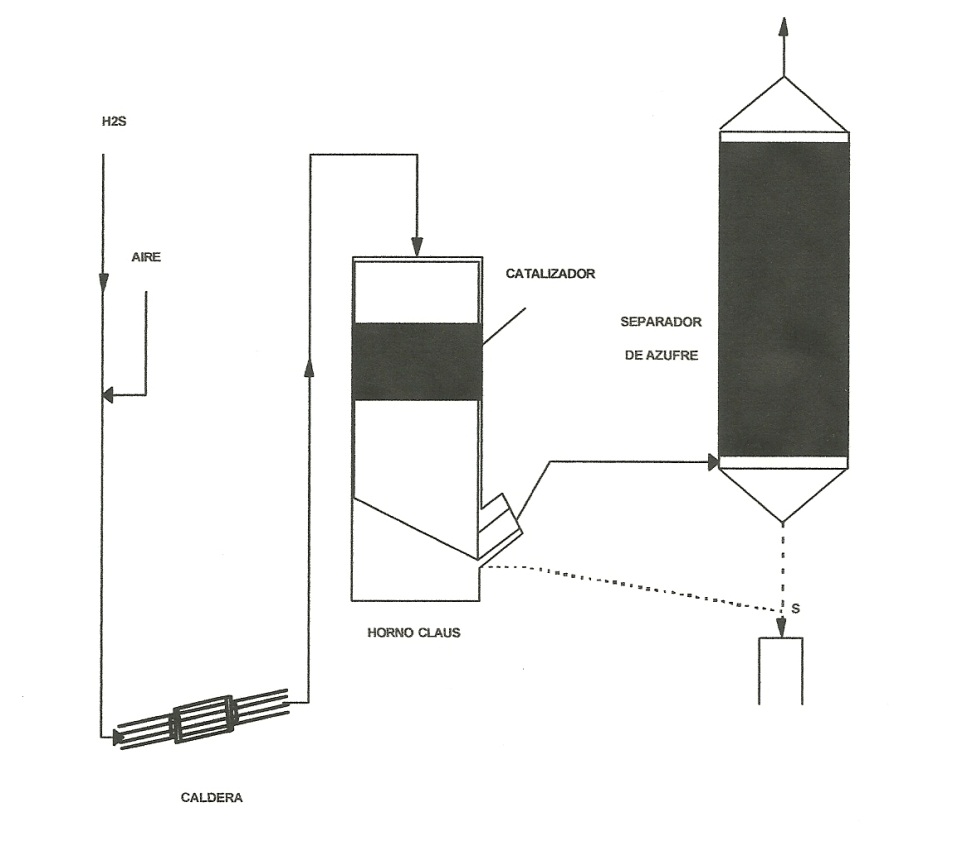
****

**FIGURA I. Diagrama del proceso del año 1883.**

El catalizador empleado, según se describe en la patente, era una mezcla de óxidos de hierro y manganeso, amianto, alúmina y carbonatos cálcicos y zinc. La aplicación de la segunda etapa del proceso a gases con ácido sulfhídrico provenientes de otras fuentes, generalizó el conocimiento del proceso Claus, como la obtención de azufre elemental mediante la oxidación del H2S en presencia de un catalizador. En un recipiente conocido como "horno Claus". Desde el primer momento, se comprobó el efecto de operar a bajas temperaturas, a fin de maximizar la recuperación de azufre; el rango de temperaturas usuales se situaba entre 203ºC y 315ºC. El azufre líquido se recuperaba en un condensador a la salida del reactor. Se empleaba una inyección de agua, a fin de eliminar el SO2 en los gases residuales, y el H2S era retenido pasando los gases por un purificador con óxido de hierro, o bien era incinerado a SO2.

Debido a que el sistema era demasiado exotérmico producto de la reacción entre el O2 y el H2S, ya que el calor sólo se disipaba por radiación, el "horno Claus" estaba limitado a procesar pequeñas cantidades de H2S. Con objeto de conseguir rendimientos del 80-90%, sólo se podían procesar dos o tres volúmenes de sulfhídrico por volumen de catalizador por hora.

En 1938, la empresa alemana Farbenindustrie A.G., introduce el llamado Proceso Claus Modificado. La modificación no solo aumentaba la capacidad del proceso, sino que además permitía la recuperación energética del calor antes disipado. El diseño modificado se basa en La oxidación parcial del H2S, en dos etapas. En la primera etapa un tercio del H2S a reaccionar, se oxidaba quemándose en una caldera y el calor generado se empleaba para la producción de vapor.



**FIGURA II. Proceso Claus Modificado.**

En los últimos años, ante los mayores requisitos por parte de la legislación en materia de emisiones e inmisiones de gases, las refinerías han adoptado la decisión del tratamiento de los gases producidos. La solución a este requisito, es la combinación de una planta de lavado de gases con disoluciones de etanolamina, que elimina el H2S de los gases de refinería, y una planta Claus que transforme el H2S obtenido en azufre sólido o líquido, para el posterior aprovechamiento comercial de este subproducto. La reacción de la operación Claus, permite la producción de azufre elemental, mediante la reacción en fase vapor de H2S y SO2.

* 1. **Justificación e importancia.**

En la actualidad, el proceso para la obtención de azufre a partir de Sulfuro de Hidrógeno (gas nocivo para la salud) es de gran importancia en la Industria del Petróleo y sus derivados, debido a las consecuencias que genera la emisión de H2S en el ambiente. Es por ello, que surge el proceso Claus, con la finalidad de transformar el H2S (materia prima del proceso) en Azufre (producto principal) para ser aprovechado en el desarrollo de fertilizantes, insecticidas, laxantes y de ácido sulfúrico, el cual tiene diversas utilidades industriales.

La empresa de servicios, Pequinoil, S.A., surge de la necesidad que poseen las Industrias de disminuir los daños ambientales, aplicando la recuperación de azufre a partir del Sulfuro de Hidrogeno por un método de productividad máxima, denominado Proceso Claus, la certificación de dicho proceso requiere de un tratamiento químico riguroso, la eficiencia del proceso, aproximadamente del 94%, constituye la efectividad del grado de operatividad de exigencias principalmente de orden industrial.

Bajo esta perspectiva, el presente estudio radica la importancia en la obtención de azufre a partir del sulfuro de hidrogeno, siguiendo el procedimiento de refinación por el método Claus; por cuanto este método contribuye a la utilización de gas natural que es desechado o quemado, luego trasformado en azufre.

En muchos países del mundo el azufre llega a las industrias químicas en depósito que lo contienen, tal es el caso de Italia y los Estados Unidos. Sicilia, en Italia era la fuente principal del azufre a nivel mundial. Estos yacimientos se extraen mediante el método conocido proceso de Frasch, implica tuberías y bombeo fundición del azufre, indicado solo para deposito. Otra manera que se logra como producto de fundición por la presencia del azufre a metales, entre ellos el cobre, cinc, este se deriva en forma de bióxido de azufre del cual se elabora el ácido sulfúrico.

Siguiendo el relato teórico, es relevante entender la utilización del azufre, en magnitud de materia prima, es extraordinaria en la elaboración de fertilizantes, limpieza de acero, material básico en la vulcanización e ingrediente activo en muchos fungicidas, como el linimento de azufre para combatir diversos microorganismos.

Asimismo, en la obtención del azufre por el método de Claus, se reducirá los índices de impacto ambiental, los cuales en la refinación de petróleo se descargan efluentes principalmente de emisiones gaseosas, es decir las emisiones atmosféricas como partículas de hidrocarburos, monóxidos de carbono y de nitrógeno. Estas emisiones constituyen la causa más significativa de los impactos ambientales negativos, por tal razón, la operación de obtención del azufre, deberá minimizar cantidades de desechos sólidos, partículas catalíticas, fuentes de ruidos que perturben el ambiente en equilibrio sónico y atmosférico. Además se prevé el riesgo de derrame accidentales que al medio ambiente son catastróficos, en lo que los procedimientos de operación de la planta incluye capacitación e inspección del personal técnico, así también planes de acción rápida y efectiva en caso manejo de peligro industriales.

**Capítulo 2. Introducción.**

En la actualidad, la contaminación del aire ha ido en aumento debido a la emisiónde sustancias tóxicas, entre ellas el dióxido de azufre. Existen muchas fuentes de emisiones de dióxido de azufre; siendo éstas naturales o resultado de actividades humanas. Entre estas últimas, podemos citar la combustión de gas natural, productos petrolíferos y carbón como los mayores contribuyentes a la emisión de dióxido de azufre a la atmósfera. En los últimos años cada vez más sectores de la sociedad, señalan los efectos adversos de las emisiones de compuestos de azufre en la salud humana, así como en la degradación de ecosistemas, como: ríos, bosques, lagos e incluso edificios y monumentos históricos. El fenómeno de la lluvia ácida ha sido ampliamente relacionado con las emisiones de compuestos de azufre.

En las últimas décadas, los gobiernos de todo el mundo han regulado las emisiones de manera más severa. Por ejemplo, la necesidad de un menor contenido en azufre del gas-oil, ha llevado a limitar su contenido al 0,05% en octubre de 1996; y las previsiones para los años 2000 y 2005 son de 150 y 50 ppm respectivamente. Esto ha hecho aumentar la demanda de unidades de recuperación de azufre, asociado a una mayor intensidad en la desulfuración de los productos del petróleo. Los compuestos de azufre están presentes en casi todas las materias primas naturales, empleadas para la producción de energía, por ejemplo: gas natural, petróleo y carbón.

Además de los hidrocarburos, el gas natural contiene cantidades de sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos de azufre. El contenido en sulfuro de hidrógeno de los diferentes depósitos depende de la edad de los yacimientos donde se encuentre el gas. La presencia de rocas que contienen CaSO4 ó FeS provoca el incremento de H2S en el gas natural. La cantidad de H2S en el gas natural varía desde trazas hasta valores del 50% en volumen en general la concentración usual se sitúa por debajo del 1% en volumen.

En el petróleo, el azufre se encuentra en forma de compuestos orgánicos, tales como mercaptanos, sulfuros, o tiofenos. Además de estos compuestos, se ha detectado la presencia de pequeñas cantidades de azufre elemental. El contenido en azufre de los petróleos crudos varía de unas pocas ppm al 5% en peso, se han citado algunos crudos con valores de hasta el 7%. Los productos finales del refino del petróleo requieren, en muchas ocasiones, de procesos de disminución en el contenido de azufre que permitan su comercialización, el proceso más empleado es el hidrotratamiento que produce corrientes ricas en sulfuro de hidrógeno.

El azufre que se encuentra en el carbón está en forma orgánica e inorgánica. Entre las formas inorgánicas se encuentran sulfatos y piritas. La cantidad de azufre elemental es pequeña, en general inferior al 0,2%. El azufre orgánico se encuentra en forma de grupos -SH, S-S- y -S-. El contenido en azufre de los carbones puede ser de hasta el 10%. En la combustión de carbones el 85-90% del azufre se convierte en SO2 y un 1-4% como SO3.

**Capítulo 3. Planteamiento del Proyecto.**

**3.1. Marco teórico.**

“En el procesamiento de crudos se producen altas concentraciones de azufre y nitrógeno que incrementan la formación de sulfuro de hidrógeno (H2S) y amoniaco (NH3). La mayor parte del H2S es absorbido por la circulación de una solución de amina y gran parte del amoniaco es absorbido, junto con cantidades proporcionales de H2S, en el lavado con agua”. **[3]**

“El proceso Claus es el más significativo proceso de recuperación de azufre elemental a partir de sulfuro de hidrógeno gaseoso. Los gases con un contenido de H2S de más del 25 % son adecuados para la recuperación de azufre en el proceso Claus. Sulfuro de Hidrógeno producido, por ejemplo, en la hidrodesulfuración de refinería, se convierte en azufre en las plantas Claus. (Yamaguchi, 2003)” **[4]**. **“**La unidad de recuperación de Azufre (URA) aplicando un proceso Claus, convierte el H2S presente en el gas ácido de amina y en el gas agrio de , en azufre elemental (puro), y además el se descompone en nitrógeno no-contaminante () y vapor de agua (H2O). La eficiencia de recuperación de azufre típica de la unidad Claus es sólo del 94%. La unidad de tratamiento del gas residual (UTGR), convierte prácticamente todos los compuestos azufrados, distintos de H2S, en UTGR (Unidad de Tratamiento del Gas Residual), a H2S y luego este es absorbido en la sección de Aminas, separado con vapor de calefacción (steam-stripped) y reciclado al horno de reacción del SRU. De esta manera la eficiencia global de recuperación es mayor al 99.8% (Gerardo Ortellado, 2009)” **[3]**.La reacción principal es:

**2H2S + O2 🡪  2S + 2 H2O …….. -186.6 KJ/mol** (Chianelli, 2002) **[4] Ecuación 1**

“Este proceso consta de cinco secciones de producción:

* Combustión y Generación de Vapor.
* Reacciones Catalíticas.
* Condensación de Azufre.
* Almacenamiento de Azufre.
* Incineración de Gases de cola.” **[3]**

**Proceso Industrial de la Planta:**

“Existen dos alimentaciones a la URA (Unidad Recuperadora de Azufre), gas ácido de amina proveniente de la refinería, del Regenerador del UTGR y gas ácido de proveniente del Sour Water Stripper (Agua ácida de calefacción). Las líneas del gas ácido de están provistas de vapor de acompañamiento para mantener la temperatura de la corriente mayor a 75°C, de manera de evitar la deposición de sólidos de bisulfuro de amonio ( + H2S>> NH4HS↓).

El aire de combustión es suministrado por un soplador. Para una eficiente destrucción del , el horno de reacción está dividido en dos secciones o zonas. Todo el aire de combustión y el gas ácido de son enviados al quemador de alta intensidad en la zona1.

**FIGURA II. Representación del Horno de Reacción.** Fuente: Suárez T.B. (2004). Química Industrial y Procesos Industriales. (Segunda Edición). Venezuela.

El gas ácido de amina es separado entre la zona 1 y la 2 para maximizar la temperatura de la zona 1 de manera de lograr una destrucción total del NH3. Las temperaturas típicas del horno son 1250°C en la zona 1 y 1100°C en la zona 2. El aire total es ajustado para mantener una relación H2S /SO2  = 2/1 en la UTGR, de acuerdo a la estequiometria de Claus y de ese modo maximizar la eficiencia de conversión. Aproximadamente el 50% del azufre se forma en el horno de reacción.

Los gases calientes son inicialmente enfriados, produciendo vapor de alta presión (44 kg/cm2) en el enfriador de la reacción, luego se siguen enfriando en los tubos del condensador de azufre de tres etapas generando vapor de baja presión (3.5 kg/cm2). La mayor parte del vapor de azufre formado, a esta altura del proceso, es condensado y drenado hacia un depósito de azufre utilizando un sello líquido, el cual previene que los gases del proceso pasen a la pileta. Como el azufre se solidifica a los 120°C, todas las líneas de azufre tienen un encamisado de vapor, y además hay serpentines de vapor en el depósito de azufre. La corriente gaseosa que sale de la primera etapa del condensador es calentada en forma indirecta con vapor en un recalentador, la corriente gaseosa pasa por el lado de los tubos y luego entra al convertidor, que contiene un catalizador esférico de alúmina (óxido de aluminio) para acelerar la reacción de Claus entre el H2S y el SO2  para formar azufre elemental.

El calentamiento es necesario para asegurarse que la concentración del vapor de azufre se mantenga por encima del “dew point” (punto de rocío), de otra forma, el azufre condensado desactivaría el catalizador. Como la reacción de Claus es exotérmica (significa que se genera calor en la reacción), el incremento de temperatura es proporcional a la cantidad de vapor de azufre formado en el convertidor.

La reacción no puede avanzar más allá de cuando los reactivos (H2S y SO2), se acercan al equilibrio con los productos (S y H2O), lo cual se puede representar mediante la siguiente relación química:

**(Reactivos) 2 H2S + SO2 ↔ 3S + 2 H2O (productos)**

En este punto, es necesario remover una parte de los productos, para que la reacción se desplace hacia la derecha que en este caso, se logra condensando el azufre (Ley de Le’ Chatelier), luego éste es drenado hacia el depósito, a través del sello líquido de azufre. De la misma manera, para la segunda etapa, el gas del condensador es calentado con vapor de alta presión en el recalentador etapa 2, pasa a través del convertidor etapa 2, y es enfriado/condensado en el condensador 3. Para la tercera etapa, el gas es nuevamente calentado en el recalentador etapa 3, pasa a través del convertidor, y luego es enfriado en el último condensador etapa 3 a 135°C.

Un eyector de vapor saca el aire del depósito, con un caudal suficiente para mantener una concentración de H2S menor al 0.5%, y luego lo envía al incinerador. Existe un segundo depósito para derivar el azufre que está fuera de especificación. El azufre puede ser bombeado desde el depósito a una velocidad de 30 ton/hora. La capacidad de un camión es, generalmente, 25 toneladas. Una unidad de desgasificación de azufre, se instala para remover del azufre el H2S residual, a niveles muy bajos para que el azufre pueda ser manejado en forma segura por el cliente. La eficiencia típica del URA es del 94%. El gas residual de la URA es procesado en el UTGR para lograr una eficiencia global del 99.8%.

En el UTGR, el gas residual de la URA es calentado eléctricamente a 300°C en el calentador eléctrico y luego pasa por el reactor de hidrogenación, para promover la conversión de compuestos de azufre, distintos al H2S, y el CO a CO2 e H2. El calor de la reacción produce un aumento de la temperatura de 40°C. El efluente gaseoso del reactor es enfriado a 180°C, generando vapor de baja presión en el enfriador. El gas es enfriado a 38°C por el contacto directo con un reciclo de agua en un condensador de contacto, de esta forma se condensa la mayor parte del vapor, el cual forma parte de 1/3 del gas de entrada. Una purga del reciclo es continuamente enviada al tanque de almacenaje de agua agria, controlando el nivel de agua. Si se produce un rompimiento de SO2, el condensador de contacto servirá para absorber el SO2, el cual contaminaría la amina en forma permanente.

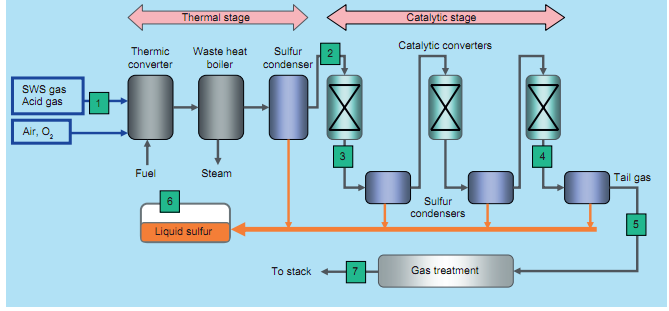
Un rompimiento de SO2 (“SO2 breakthrough”) es la peor causa de daño potencial a la unidad, porque se puede formar ácido sulfuroso, el cual es extremadamente corrosivo, cuando el SO2 es absorbido por el agua:

**SO2 + H2O🡪H2SO3**

Para esto se cuenta con un analizador en línea, el cual, está monitoreando continuamente el pH del reciclo y acciona una alarma cuando el pH se reduce debido a un rompimiento de SO2. Si el pH cae por debajo de 6, se inyecta manualmente gas de NH3 en el reciclo de agua, evitando así la formación del ácido sulfuroso.

El gas residual del condensador de contacto se dirige a un absorbedor de amina, donde la mayor parte del H2S y el 15% del CO2 son absorbidos por la solución de 45wt-% MDEA (metil-dietanolamina). El absorbedor tiene dos lechos rellenos, el lecho superior es más corto que el otro. La amina pobre (“lean amine”) puede ser enviada al lecho inferior si es necesario reducir la co-absorción del CO2, pero será normalmente enviada al lecho superior para maximizar la absorción de H2S.

La corriente de salida del absorbedor contiene, típicamente, 100 ppm de H2S y 20 ppm de COS. (Cualquier residuo de COS que no se haya convertido en el reactor no será absorbido).Dicha corriente es venteada al incinerador de tiro natural, donde se quema gas natural con un exceso suficiente de aire para mantener una concentración residual del 2-5% de O2 en la chimenea y a una temperatura de 815°C. (El gas residual de la URA es predominantemente N2 – CO2, y no soportará independientemente la combustión). El H2S y el COS residual son oxidados a SO2, el CO a CO2 y el H2 a H2O.

Un analizador, ubicado en la chimenea, mide, continuamente, la concentración de O2 para asegurarse que hay un exceso de aire adecuado, de NOx y SO2, para cuantificar la cantidad de contaminantes emitidos. La amina rica (rich amine) es bombeada desde el absorbedor al regenerador de amina, donde es precalentada a 100°C en el intercambiador de amina rica/pobre. El vapor de baja presión que pasa por el lado de los tubos del reboiler convierte una parte del agua de la solución de amina a vapor, el cual sube por la torre para calentar la solución y llevarse el H2S y el CO2 de la solución debido a las altas temperaturas. Los vapores del tope del regenerador son enfriados a 40°C por el condensador de cabeza (intercambia calor con agua de enfriamiento) para condensar la mayor parte del vapor que se encuentra en el reflujo, el cual se separa de los gases en un recipiente de reflujo y es bombeado de vuelta hacia la URA. El gas ácido “seco” nominalmente 35/65 de H2S /CO2, es combinado con la corriente principal del gas ácido de amina para ingresar al horno de reacción de la URA. El regenerador posee dos lechos de relleno, el superior, relativamente corto, es la sección de lavado y el inferior es la sección principal de stripping. Alimentando la amina rica (rich amine) por debajo de la sección de lavado se logra que las gotas de amina arrastradas por el vapor ascendente sean capturadas por el reflujo. Evitando el arrastre de la amina, hacia el recipiente de reflujo, se logra que el reflujo pueda ser desviado como agua agria, para el balance de agua o para purgar los contaminantes, sin pérdida de amina”. **[6]**

**FIGURA III. Diagrama de Flujo genérico del Proceso Claus.** Fuente: Revista Científica Oil and Gas Industry. December 2007(pág. 2).

**Reactores Catalíticos.**

“Son uno de los puntos más importantes del proceso Claus, debido a que con ellos, se complementa la reacción térmica, que se lleva a cabo en el horno de reacción, para aumentar los niveles de recuperación de azufre, dependiendo su eficiencia prácticamente de su buen diseño y correcta operación para lograr el mínimo de pérdidas de compuestos de azufre (en forma de SO2) emitido a la atmósfera. Por tal razón los reactores catalíticos son considerados como el corazón de cualquier planta recuperadora de azufre Claus. En el horno de reacción la conversión de H2S a azufre está limitada, desde el punto de vista termodinámico, a aproximadamente el 75% o menos, por lo tanto, para obtener conversiones mayores se requiere que las reacciones se continúen a temperaturas más bajas donde son termodinámicamente favorables, entre más baja sea la temperatura de operación, mayor será la conversión alcanzada, lo cual, el punto mínimo de operación de un convertidor está limitado por la temperatura de rocío de azufre contenido en la corriente de salida, por lo contrario se presentará una condensación de azufre sobre el catalizador, lo cual, causa una desactivación severa del catalizador, debido a las limitaciones cinéticas. Empleando más de un convertidor con remoción de azufre por condensación y operándolos sucesivos a menor temperatura la reacción entre el H2S y el SO2 es favorable haciendo posible obtener una recuperación total por encima del 98%”. **[4]**

**Desactivación del Catalizador.**

“El catalizador empleado en este proceso es la alúmina, por el cual, su actividad catalítica depende del área superficial, de tal forma que entre mayor sea el área, incrementa el número de sitios activos disponibles para que se lleve a cabo la reacción entre el H2S y el SO2. Desafortunadamente, las altas temperaturas y los contaminantes característicos de las plantas Claus en operación, causan un decremento substancial en el área superficial. Inicialmente existe una pérdida rápida de la alta actividad del catalizador fresco, seguida de desactivación lenta. Conforme la desactivación avanza, la conversión no se ve afectada hasta que la altura total es insuficiente para que las reacciones alcancen el equilibrio, en este punto, se dice que la conversión está limitada cinéticamente debido a la falta de actividad del catalizador.

Existen dos causas principales que desactivan el catalizador, la primera es el envenenamiento por azufre líquido, es causado por presencia de azufre en la superficie del catalizador. El contenido de azufre elemental en un catalizador se debe a dos mecanismos, de adsorción y condensación. La cantidad de azufre elemental adsorbido por el catalizador es función principalmente de la temperatura de él y de la concentración de azufre en la fase gaseosa, la adsorción de vapores de azufre por el catalizador reduce su actividad catalítica, esto es inevitable. El azufre elemental en forma condensada es un agente desactivante severo. Los operarios de planta generalmente evitan este problema operando los convertidores arriba del punto de rocío del azufre, sin embargo, frecuentemente ocurren operaciones bajo de este punto debido a una mala eficiencia de los condensadores o por la falta de dispositivo eliminador de niebla a la salida de éstos. Cuando se presenten estos problemas, se deberá aumentar la temperatura de operación del convertidor para evitar la desactivación severa del catalizador. El problema de desactivación por depósitos de azufre, es más severo en un tercer y cuarto convertidor, ya que estos operan a más bajas temperaturas.

La desactivación a causa de la adsorción y condensación del azufre en el catalizador, puede ser remediada por medio de un “ablandamiento térmico”, es decir, aumentando temporalmente la temperatura de entrada al convertidor por aproximadamente 25 o 50 ºF. La segunda desactivación, por depósitos de carbón, el cual es proveniente principalmente de tres fuentes. Arrastre de derivados de hidrocarburos de gran peso molecular, por ejemplo, Dietanolamina (DEA), los cuales son absorbidos por el catalizador y se carbonizan en su superficie, descomposición térmica y polimerización de pequeñas cantidades de hidrocarburos que están presentes en el gas. Existen dos mecanismos por medio de los cuales se forman los depósitos de carbón sobre el catalizador. En el primero, aminas de gran peso molecular, tales como

MEA y DEA, son arrastradas desde el proceso de endulzamiento, para ser absorbidas por el catalizador donde se carbonizan. El carbón depositado es de la forma vítrea, alquitrán o complejos azufre, hidrocarburos que envuelven los granos de catalizador con una película “protectora” que bloquea completamente el acceso de los reactivos a los sitios activos, causando una desactivación rápida y severa. Dentro del segundo mecanismo se tiene la formación de coque por la descomposición de hidrocarburos pesados. El grado de desactivación no es proporcional a la concentración sino más bien a la forma del carbón depositado, por ejemplo, uno o dos por ciento en peso de alquitrán es suficiente para una desactivación casi total, mientras que concentraciones mayores de coque producen muy pequeña desactivación”. **[5]**

**Etapas del Proceso Claus**.

“El sulfuro de hidrógeno (H2S) se encuentra comúnmente en el gas natural y productos de refinerías de petróleo, especialmente si el aceite crudo contiene una gran cantidad de compuestos de azufre. Las fuentes típicas son:

* El gas de los campos de gas natural.
* El gas de refinería “Sour”.
* Aguas ácidas de gas separador.
* El gas ácido de planta química.
* El gas ácido de la planta de producción de sal.
* El gas ácido procedente de la gasificación del carbón.” **[5]**
* “La tecnología de Claus se puede dividir en dos etapas para el procesamiento y la conversión de los gases ácidos a azufre elemental(S): térmica y catalítica. En la tapa térmica(a altas temperaturas), sulfuro de hidrógeno se oxida (se convierte por combustión en SO2 en presencia de aire) a temperaturas por encima de 850ºC (1562ºF) en la cámara de combustión, este causa azufre elemental a precipitar en el enfriador de gas de proceso aguas abajo”. **[4]**

“Aquí se logra una conversión de hasta el 70% en peso del azufre ingresado como carga a la unidad. Simultáneamente, el calor producido por la reacción se aprovecha para generar vapor de alta presión que reemplaza al producido por las calderas.

Una segunda etapa de recuperación se logra mediante la utilización de reactores catalíticos (a bajas temperaturas), que completan la reacción y permiten elevar la conversión a niveles superiores del 96% sobre la carga original” **[1].**“Más de 2,6 toneladas de vapor se genera a cada tonelada de rendimiento del azufre”. **[4]**

En este proceso la reacción principal es una oxidación equilibrada de H2S, según las siguientes ecuaciones:

**3H2S + 3/2 O2 🡪 2H2S +SO2 + H2O [2] Ecuación 2**

**2H2S + SO2 🡪 3S + 2 H2O [2]** (Etapa Catalítica) **Ecuación 3**

“Suficiente aire es mezclado con el gas ácido alimentado al quemador (horno de reacción), un tercio de H2S es transformado a SO2 con los hidrocarburos presentes, lo cual se puede representar mediante la siguiente relación” **[1]:**

**H2S + 3/2 O2 🡪 SO2 + H2O + Calor……… 124Kcal** **[3]**  Combustión **Ecuación 4**

La conversión de H2S a azufre se basa en una combustión controlada con aire, donde 1/3 del H2S es oxidado a dióxido de azufre (SO2):

**2H2S + SO2 🡪 3/2 + 2 H2O + Calor.……… 35Kcal [3]**  Conversión **Ecuación 5**

Sumando las reacciones indicadas anteriormente, la reacción neta es:

**3H2S + 3/2O2 🡪 3S + 2 H2O………159Kcal [3]** Global (Etapa Térmica) **Ecuación 6**

“Casi la mitad del azufre producido se forma en un horno de reacción y el resto se produce, por la reacción de conversión, sobre catalizadores de alúmina, en convertidores. El NH3 es, aparentemente, oxidado como sigue (aunque se cree que el mecanismo predominante consiste en la reacción del NH3 con el SO2):

2 NH3 + 3/2 O2🡪 N2 + 3 H2O (4)………. **[3]** Ecuación 7

Mientras que la oxidación de H2S y NH3 en las reacciones 4-7 representan la estequiometria primaria, cantidades menores de ellos, se descomponen térmicamente para producir H2 en vez de combustionarse para dar agua (H2O). Esto es conveniente, ya que esta es la fuente primaria de H2 para el reactor en el UTGR.

Los hidrocarburos (HCs) contaminantes del gas ácido pueden generar reacciones secundarias indeseables (y algunas deseables); como por ejemplo:

**CH4 + 2 O2🡪 CO2 + 2 H2O** (dióxido de carbono)**[3] Ecuación 8**

**2 CH4 + O2🡪 2 CO + 4 H2**(monóxido de carbono)**[3]**  **Ecuación 9**

**CO2 + H2S🡪 COS + H2O** (sulfuro de carbonilo)**[3]**  **Ecuación 10**

**COS + H2S🡪 CS2 + H2O** (disulfuro de carbono)**[3] Ecuación 11**

Una parte del COS y del CS2 se convierte a H2S en el convertidor del URA, y el resto se convierte en el reactor. Los hidrocarburos en el gas agrio de NH3 son más fácilmente oxidados a especies menos problemáticas como CO y CO2, que aquellos en el gas ácido de amina, debido a su cercanía al aire estequiométrico.

En la siguiente tabla se puede observar que, los hidrocarburos poseen una mayor demanda de aire que el H2S. Asumiendo que hay 82% de H2S en el gas ácido, y teniendo en cuenta el hecho de que sólo el 33% es quemado, el gas ácido tiene una demanda de aire de sólo 2 m3 aire/m3 gas**”.[3]**

**TABLA I. Cantidad de aire en m3 presente en los hidrocarburos.** Fuente: Procesos Fundamentales Fisicoquímicos y Microbiológicos (Proceso de Azufre Líquido). Parte I. Ing. Gerardo Daniel Ortellado, Universidad Tecnológica Nacional - U.T.N. Cartagena, 2009

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Combustible** | **Fórmula** | **MW Lb/mol** | **m3aire/m3 gas** |
| Metano | CH4 | 16 | 9.5 |
| Etano | C2H6 | 30 | 16.7 |
| Propano | C3H8 | 44 | 23.8 |
| Butano | C4H10 | 58 | 31.0 |
| Pentano | C5H12 | 72 | 38.1 |
| Hexano | C6H14 | 86 | 45.3 |

“Por lo tanto, cantidades mínimas de hidrocarburos en el gas de alimentación al URA pueden incrementar mucho la demanda de aire. Por ejemplo, 1% de pentano en el gas ácido incrementaría la demanda total de aire en un 20%, reduciendo, potencialmente, la capacidad de producir azufre”. **[3]**

“La previsión de la eficiencia de las plantas industriales ha resultado muy difícil, por lo tanto, se han determinado nuevos valores termodinámicos que permiten calcular las eficiencias realmente observadas en las condiciones de los convertidores catalíticos con extensos tiempos de contacto.

Basándose en cálculos termodinámicos, han recomendado el empleo de 3 o 4 convertidores catalíticos en funcionamiento continúo a muy baja temperatura, hasta donde sea permitido por el punto de rocío del azufre, debido a que más bajas que este punto, traería como consecuencia la condensación del azufre en el catalizador.

Los cálculos termodinámicos indican efectivamente la posibilidad de obtener una eficiencia superior al 99%; desgraciadamente ésta eficiencia es inalcanzable con la tecnología aplicada, a causa de limitaciones cinéticas y sobre todo a los depósitos de azufre en los poros del catalizador”. **[1]**

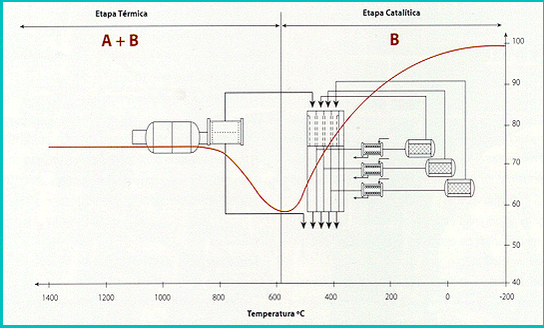
**Representación Gráfica de Etapas Térmica y Catalítica**

“En la zona térmica el porcentaje de conversión es favorecido a altas temperaturas y en la catalítica, el porcentaje se favorece con la disminución de la temperatura.

A la temperatura del horno, se encuentra solamente vapor de Azufre (), este vapor formado en el horno de reacción, cambia a otras especies cuando la temperatura es reducida, por ejemplo, se puede representar en las siguientes reacciones” **[1]**:

**[1]**

**[1]**

**FIGURA VI. Representación de las Etapas Térmica y Catalítica.** Fuente: Unidades de Proceso Claus. Consultado el día 27 de Enero de 2012 de la página web: http://www. <http://gustato.com/petroleo/claus.html>

**Sulfuro de Hidrógeno Contaminante Ambiental.**

“El sulfuro de hidrógeno (H2S) ocurre naturalmente en la industria del petróleo y del gas, es un gas incoloro, corrosivo, inflamable y extremadamente peligroso con un olor característico similar al del "huevo podrido". Es irritante y un producto químico asfixiante. Un nivel de gas de H2S > 100ppm pone en peligro inmediato la vida y la salud” **[3]. “**También, desactiva el catalizador, por lo tanto, se convierte a no tóxico y útil azufre elemental en casi todos los lugares donde se produce**.** Es importante llevar a cabo el proceso de recuperación del azufre a partir del H2S y contenido en los gases agrios de las corrientes de desecho, debido a que contribuye a mejorar la calidad del aire, elimina la incineración del producto que actualmente se realiza a través de las antorchas de combustión de las refinerías, además de que incorpora valor económico a la producción obtenida en las refinerías**”.[5]**

“La aplicación más importante del azufre es la fabricación de compuestos como ácido sulfúrico, sulfitos, sulfatos y dióxido de azufre. En medicina, el azufre ha cobrado gran relevancia por la extensión del uso de sulfamidas y su empleo en diversas pomadas tópicas. También, en forma de polvo y mezclado con cal, se emplea como fungicida para las plantas. El ácido sulfúrico es uno de los productos químicos industriales más importantes, además de emplearse en la fabricación de sustancias que contienen azufre sirve también para obtener una gran cantidad de materiales que no contienen azufre en sí mismos, como el ácido fosfórico.

El azufre se presenta en forma de barras finas llamadas pajuelas, provistas de mecha de algodón para facilitar su combustión con producción de SO2  para la fumigación de recipientes destinados a la fabricación y conservación de vinos y cervezas. Esta operación, denominada azufrado, tiene como fin la eliminación de microorganismos e insectos. Es también un elemento esencial para la vida ya que aminoácidos como la cisteína o metionina y muchos enzimas contienen azufre. El 90% del S elemental se destina a la fabricación de SO2  que a su vez se destinan mayoritariamente a la síntesis de ácido sulfúrico, materia prima en la elaboración de fertilizantes**”. [1]**

**Etapa de Tratamiento Gas de Cola.**

“Una pequeña cantidad de H2S y SO2 se encuentran en el gas de cola. Los gases de cola se transportan ya sea a una unidad de limpieza de gas de cola (Modificado Proceso Claus con el Liberador de Espacio en Gas de Cola) para incinerar la totalidad del sulfuro de hidrógeno (H2S) presente en los gases de cola a dióxido de azufre (SO2) antes de dispersar el efluente a la atmósfera.

**Versiones del Proceso Claus.**

Existen normas cada vez más estrictas, sobre las emisiones de azufre, las cuales, han causado un incremento en la evolución del proceso de Claus, con el objetivo de las tasas de recuperación más altas. La Tabla 2 muestra una selección:

**TABLA II. List of Claus Process versions.** Fuente: Revista Científica Oil and Gas Industry. Vol 30 1 diciembre de 2007 (pág. 3).

|  |  |
| --- | --- |
| **Claus Process versions (selection)** | |
| Claus Process | This original Claus Process uses only the catalytic reaction |
| Modified Claus Process | This process uses the additional termal conversión stage where 1/3 of the H2S is converted to SO2 and S. The modified Claus Process is generally limited to a sulfur recovery efficiency of 94%....97%. Higher recovery rates are achieved by adding a tail gas treatment unit. |
| Oxygen Claus Process | This process uses an air/oxygen mixture to reduce the nitrogen content in the process flow for better plant efficiency. |
| Super Claus | This process uses a special catalyst material in the last catalytic reactor. |

**Técnicas de Análisis.**

El continuo desarrollo sobre los procesos de recuperación  de azufre, ha incrementado la demanda en el proceso eficiente de análisis técnicas  y del control de emisión. Los estrictos requisitos son colocados en los analizadores de proceso y especialmente en el analizador de gases de cola, para determinar los parámetros del aire de proceso. La tarea más  importante es la determinación de las concentraciones de sulfuro de hidrógeno (H2S) y dióxido de azufre (SO2) en el gas desulfurado (gas de cola) y después de éste, el cálculo de la relación H2S / SO2. Esta relación es el único parámetro para el control de proceso directo a través de cantidad de aire de combustión alimentado al horno de la etapa térmica. La relación debe mantenerse  2:1 para ejecutar el proceso con una eficiencia óptima.

**Desafíos.**

Existen dos desafíos principales de análisis que debe ser considerado cuando se elige el principio de medición del analizador:

* Los otros componentes gaseosos pueden estar presentes en la muestra de gas, tales como CO2, HC, COS y CS2 con diferentes niveles de concentración. Así, el principio analizador debe ser libre de interferencias cruzadas.
* La muestra de gas está saturada por el vapor de azufre o incluso puede ser azufre elemental, entre otras, que puede bloquear las líneas de la muestra. Así, el  muestreo  del sistema entero debe  ser calentado a  una temperatura que evita de forma fiable de la condensación de azufre.

**Solución de una mano.**

“Siemens Process Analytics, es capaz de suministrar llave en mano al analizador de sistemas de las plantas Claus, incluido el sistema CEM, a lo largo de la planificación de ingeniería, puesta en marcha, y capacitación de personas”.**[4]**

**TABLA III. Analysis measuring tasks and suitable Siemens analyzers.** Fuente: Revista Científica Oil and Gas Industry. Vol 30 1 diciembre de 2007 (pág.3).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Sampling point**  **Sampling stream** | | **Measuring Components** | **Suitable Siemens Analyzer** |
| 1 | Process gas feed | H2S,SO2,CO2, HC | MAXUM Claus  FIDAMAT 6 |
| 2 | Inlet of first catalytic converter | H2S,SO2 | MAXUM Claus |
| 3 | Outlet of firts catalytic converter | H2S,SO2 | MAXUM Claus |
| 4 | Outlet of last catalytic converter | H2S,SO2 | MAXUM Claus |
| 5 | Tail gas downstream the last condenser | H2S,SO2, COS,CS2, N2, H2O, O2 | MAXUM Claus  OXYMAT 6 |
| 6 | At the sulfur collection pit | H2S,SO2 | MAXUM Claus |
| 7 | Before/at the stack (CEM) | SO2,CO2, NOX, O2 | ULTRAMAT 6  OXYMAT 6 |
| Measurements at MP 3, 4 and 5 can be performed with just one Analyzer usisng simple stream switching. | | | |



**FIGURA V. MAXUM ed. II Claus analyzer.** Fuente: Revista Científica Oil and Gas Industry. Vol 30, 1 diciembre de 2007 (pág. 4).

**3.2. Objetivos.**

**Objetivo General:**

Recuperar azufre a partir de H2S.

**Objetivos específicos:**

1. Separar azufre elemental, del del H2S presente en las corrientes de gases ácidos procesados en la planta de Hidrodesulfuracion.
2. Advertir el cumplimiento de las normas medioambientales para emisiones de óxidos de azufre a la atmosfera, actualmente en vigor.
3. Describir una planta de recuperación de azufre por el método Clauss.
4. Sugerir una tecnología innovadora.

**Capítulo 4. Resultados y Discusiones.**

**4.1. Balance de Materia.**

**Balance en la Etapa Térmica:**

Reacción Global:

**+ → S+**

:

Alimentación= 19118.687 lb/h= 561.958 lbmol/h

Reacciones:

1. **2 + → +**
2. **2 + → 3S +**

Se debe mantener la relación 2:1 para evitar sulfatación.

* Azufre producido en reactor térmico:

561.958\* 0.6\* = 337.1745 lbmol/h de S

* que reacciona= producido

337.1748 \* = 112.3916 lbmol/h de

* Cálculo oxígeno alimentado:

112.3916 \* + 224.7832\* + 33.7175\* + 3.7089\* = 280.9234 lbmol/h de

* Aire alimentado:

280.9234 \* = 1337.7305 lbmol/h

* Cálculo que sale:

561.958\* 0.6 = 337.1748 lbmol/h

* Corriente de Salida:

=224.7832 lbmol/h

= 337.1748 lbmol/h

= 337.1748 lbmol/h

= 112.336 lbmol/h

= 1056.8071 lbmol/h

**Balance en el Primer Reactor Catalítico → 85% de Conversión**

**+ → S+**

* Azufre formado:

224.7832 \* 0.85 = 191.0657 lbmol/h

* que sale:

112.336 – = 16.8032 lbmol/h

* que sale:

191.0657 + 337.1748 = 528.2405 lbmol/h

* que sale:

224.7832 – 191.0657 = 33.7175 lbmol/ h

* Corriente de Salida:

=33.7175 lbmol/h

= 191.0657 lbmol/h

= 528.2405 lbmol/h

= 16.8032 lbmol/h

= 1056.8071 lbmol/h

**Balance en el Segundo Reactor Catalítico → 89% de Conversión**

**+ → S+**

* Azufre formado:

33.7175 \* 0.89 = 30.0086 lbmol/h

* que sale:

16.8032 – = 1.7989 lbmol/h

* que sale:

528.2405 + 30.0086 = 558.2491 lbmol/h

* que sale:

33.7175 – 30.0086 = 3.7089 lbmol/ h

* Corriente de Salida:

= 3.7089 lbmol/h

= 30.0086 lbmol/h

= 558.2491lbmol/h

= 1.7989 lbmol/h

= 1056.8071 lbmol/h

**Balance en el Tercer Reactor Catalítico → 97% de Conversión**

* Azufre formado:

3.7059 \* 0.97 = 3.5976 lbmol/h

* que sale:

1.7989 – = 0 lbmol/h

* que sale:

558.2491 + 3.5976 = 561.8467 lbmol/h

* que sale:

3.7089– 3.5976= 0.1113 lbmol/ h

* Humos:

=0.1113 lbmol/h 0.007%

= 561.8467 lbmol/h 34.708%

= 1056.8071 lbmol/h 65.285%

* Azufre Total Producido:

337.1748+ 191.0657 + 30.0086 + 3.5976 = 561.8467 lbmol/h = 17990.8932 lb/h = 196. 029 Ton/día

* Balance Total de Masa:

Entrada= 19118.869 + 38550.1476 = 57699.0166 lb/h

Salida= 17990.8932 + 29590.5988 + 10113.2406 + 5.7865 = 57698.5191 lb/h

Error = 0.00086%

Conversión Total del Proceso = 99.98%

**4.2. Balance de Energía.**

**Reacción Global:**

***+ → S+*  → ∆Hr= -186**

Cp aire= 1.012 Cp = 1.040

= 0.034 Cp= 0.918

∆H Combustión GLP liq.= 26660.96 Cpv= 2.080

**Balance en Reactor:**

* Combustible empleado:

L comb ∆H= Cp aire \* Kg aire \* (833-35) + \* molg \* (833-60)

L GLP=

L GLP= 782.054 L/h de GLP (Gas licuado de Petróleo)

L GLP= 18770 L/día de GLP

* Cantidad de en reactor para refrigerar a 202ºC

M aire\* ∆H aire + m \* ∆H - ∆Hc \* mc+ ∆Hr = m \* ∆H

-(-186 \* 153077.4 mol)= m ( )

= 391.87 Calor Generado= 99193.13 (391.87-104.83)

Calor Generado = 28472396

= 104.83

m kg= = 99

**Balance de Energía en Calentador 1:**

m (260-202) + ∆H\* m + Cp\* m(260-202) + Cp m(260-202) = ∆H \* m

0.034\*102051.57\*58 + (2991.88-2875.58) 2755.4 Kg + 0.918\*58\*1632.01+ 1.040\*58\*13434.13= m \* (-

ג=0

P= 1.603 atm = 422. 4944

T= 100.80º C

ג=1

P= 1.03 atm = 2676.84

T= 100.80º C

m = 629.42 kg

Requerimiento Térmico= 629.42 \*(2676.84 – 422.49)= 1418942.94

Con los requerimientos térmicos en los intercambiadores son parecidos en cada uno de ellos, se podría decir, que el requerimiento total de energía para calentar las corrientes es de 4300000 y como en el reactor térmico se generó 28000000 es más que suficiente para cubrir las necesidades del proceso.

**4.3. Mejora del Proceso.**

**Tratamiento Ambiental.**

Actualmente en la industria venezolana los gases productos de la combustión en el proceso Claus. Llevado a cabo en la refinería de Amuay (CRP) son llevados directamente a mechurrio, la empresa de servicios PEQUINOIL S.A. Propone como método ambiental para una mayor disminución de la concentración de agentes contaminantes al ambiente (SO2) en este caso, antes de ser llevados a este quemador, la instalación de un conteiner de BRIQUETAS o PELLETAS, estas se producen de residuos de madera – de vigas de aserrín de madera o residuos de árboles producto de la deforestación. Las Pelletas son de forma cilíndrica con un diámetro de 6 mm y 8 mm, longitud de 50-40 mm.

Este sistema de retención de gases es semejante al de una membrana, en este caso es del tipo natural, constituida por los materiales antes mencionados… este conteiner actuaría como un biofiltro dentro del sistema Claus… El sistema de retención, se basa principalmente en un biofiltro (Son equipos desarrollados para la depuración biológica de gases contaminantes de forma natural mediante microrganismos), el material utilizado en este biofiltro para la retención de los gases contaminantes son orgánicos los cuales son mantenidos a humedad adecuada, para que tenga lugar el desarrollo microbiano para así absorber y bajar la concentración de contaminantes contentivos en la(s) corriente(s) a tratar, este material orgánico fresco y humedecido procesa el gas que se inyecta en este lecho filtrante. Este proceso de depuración biológica consiste esencialmente en poner en contacto el gas con un lecho fijo. Este lecho fijo biológico tiene por ello un papel primordial, ya que es aquí donde se desarrollada la absorción y la desintegración debido a la acción microbiana de los gases contaminantes, por lo general estos materiales se mezclan con otro material inerte como la grava para dar una mayor compactación al lecho filtrante. Entre los microorganismos más utilizados en el lecho encontramos:

▪ Micromonospora Vulgaris

▪ Bacillus Cereus

▪ Circinella

▪ Ovularia Sp

▪ Micrococcus Cephalosporium Sp

▪Stemphilium.

La principal ventaja del proceso de depuración es el material a utilizar; ya que este, es un residuo de la deforestación, como es la concha de los árboles, las hojas caídas de la misma deforestación y el aserrín, como viruta de la madera ya trabajada, además del agente compactador.

Dentro de los criterios de diseño de estos biofiltros se encuentra que:

▪ La velocidad de filtración esta entre los 0.02 – 0.52 metro/segundo.

▪ La concentración de la biomasa esta entre los 2 - 5 gramos/metros3

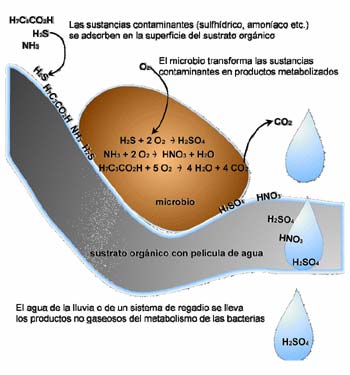
▪ La temperatura optima del lecho esta entre los 25 – 32 °C.

▪ El pH del lecho debe estar entre los 6.5 – 8.3.

Finalmente, es necesario evaluar la presencia de partículas con el fin de evitar el taponamiento del lecho. Las partículas pueden ser removidas en un proceso previo ya sea por sedimentación o por un ciclón.

La reacción bioquímica que describe el proceso se presenta a continuación; donde el contaminante presente en fase gas sería el sustrato:

***Biomasa + sustrato = biomasa + CO2 + H2O***



**FIGURA VI. Representación del comportamiento del sustrato orgánico más los gases contaminantes.**

**4.4. Análisis de costos.**

La planta Claus se caracteriza por ser una parte de la refinería que genera gastos solamente, esto se debe al bajo precio que tiene el azufre en el mercado (120dólares/Tonelada) **[1]**, la producción total de la planta es de 196 ton/día de azufre puro el cual equivale a 23500 dólares/día asumiendo que se venda todo el azufre producido, lo cual no es cierto debido al bajo requerimiento del mercado de nuestro producto.

Para el reactor térmico se necesitan 18770 L/Día de GLP (Gas licuado de petróleo) a 7 dólares por cada 10 litros equivale a 13150 dólares/día en gastos de combustible, para un total de aproximadamente de 10000 dólares/diarios de ganancia que es algo muy pequeño comparando con el costo de la carga de catalizador en la parte catalítica que ronda los 2-3 millones de dólares/carga, trayendo pérdidas importantes que son compensadas con el beneficio ambiental que trae.

**4.5. Discusión de los Resultados.**

De acuerdo al flujo de entrada hacia la unidad de recuperación de azufre, proveniente de la planta de hidrodesulfuracion (HDS), la cantidad de H2S alimentada ronda alrededor del 1.2%, si este gas se mantuviese más bajo se aseguraría una recuperación de azufre más elevada, minimizando así las contaminaciones hacia el ambiente.

El proceso Claus consta de una relación de gas agrio de alrededor de 19118.687 lb/h de reactivo utilizado en relación al aire necesario de 1337.7305 lb/h, esta relación proporciona una cantidad baja de SO2 producido, cuando al ponerse en contacto con el hidróxido de azufre (H2S) que reacciona proporciona, una cantidad de azufre elemental del 16.3022% en base molar, esta producción de azufre se viese incrementada, con un mayor rango de conversión al utilizado, esto debido a la temperatura de operación del reactor y las condiciones necesarias para que no exista la sulfatación, de acuerdo a esto se utiliza un combustible de alto grado, como el GLP, para así aprovechar sus 26660 KJ/L y poder mantener la relación estequiométrica necesaria, para que no ocurra la sulfatación, en la zona térmica.

El agua utilizada en la zona de calentamiento, no cambia de fase utilizando 27 L/s en el proceso, de acuerdo a esto, la cantidad de agua de calentamiento no es alto, debido a que la reacción de formación de azufre (S) es bastante exotérmica, por ende no requiere un variación de la fase de calentamiento. El gasto del combustible de calentamiento es de 70 $/L GLP gastado, si se toma en consideración que la producción de azufre diaria es de 1960.3 ton/día a un precio de venta de 120 $/ton, se están gastando en GLP alimentado al proceso 13150.00 $/día, lo cual nos reporta un valor de ganancia de alrededor del 10.350 $ /día.

El cambio de fase del agua en la zona térmica no se da porque no supera las condiciones de saturación de ella, esto es motivado a que las condiciones de operación están dadas para que no haya un cambio de fase en el  
agua, indiferentemente de la cantidad alimentada. Es decir, la presión y temperatura de operación no son tales, como para provocar el cambio de fase.  
Porque el cambio de fase se puede tener bien sea por la temperatura de ebullición debido a un calor latente o por cambio de presión.

**Capítulo 5. Conclusiones.**

* El proceso de recuperación de azufre por el método Claus permite reducir el H2S presente en el crudo pesado, en azufre elemental, para su posterior aprovechamiento comercial como en el desarrollo de fertilizantes, insecticidas, laxantes y de ácido sulfúrico, el cual tiene diversas utilidades industriales
* La empresa de servicios PEQUINOIL S.A. Propone un método ambiental para una mayor disminución de la concentración de agentes contaminantes al ambiente (SO2) en este caso, antes de ser llevados al quemador, se lleva a la instalación de un conteiner de BRIQUETAS o PELLETAS, este sistema de retención de gases es semejante al de una membrana, en este caso es del tipo natural, este conteiner actuaría como un biofiltro dentro del sistema Claus.
* La producción total de la planta es de 196 ton/día de azufre puro el cual equivale a 23500 dólares/día.
* Se necesitan 18770 L/día de GLP (Gas licuado de petróleo) a 7 dólares por cada 10 litros equivale a 13150 dólares/día
* La conversión Total del Proceso = 99.98%

**Referencias Bibliográficas.**

**[1]** Vázquez, Gonzalo. Proceso Claus. Consultado el día 27 de Enero de 2012 de la página web: <http://es.scribd.com/doc/36091308/Proceso-Claus>.

**[2]** Unidades de Proceso Claus. Consultado el día 27 de Enero de 2012 de la página web: http://www. <http://gustato.com/petroleo/claus.html>.

**[3]** Procesos Fundamentales Fisicoquímicos y Microbiológicos (Proceso de Azufre Líquido). Parte I. Ing. Gerardo Daniel Ortellado, Universidad Tecnológica Nacional - U.T.N. Cartagena, 2009.

**[4]** Smith, R. (Diciembre, 2007). The Claus Process: Analysis Tasks. Oil and Gas Industry, Vol 30, (25), págs. 2-4.

**[5]** Fahim M.A. (2010). Fundamentals of Petroleum Refining. (Primera Edición). Ámsterdam. Editorial Elsevier.

**[6]** Suárez T.B. (2004). Química Industrial y Procesos Industriales. (Segunda Edición). Venezuela.

**[7]** Torres, Roger (2010). Venta de Azufre. Consultado el día 10 de Marzo de 2012 de la página web: http://es.scribd.com/doc/54704829/AZUFRE

**[8]** Zamora, S.S. (1998). El Adimensionamiento. Proyecto de Investigación, Universidad Autónoma de Iztalapa, México.

**Anexos.**