

OBTENCIÓN DE AZUFRE A PARTIR DE LOS GASES RESIDUALES DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE CRUDO.

Peralta Luis M. ^a, O' Farril María E. ^a, Arteaga Luis E. ^b, Díaz Jasmani^a, Varela Serguey ^c

^a Departamento de Ingeniería Química. Universidad Central de Las Villas.

Carretera a Camajuaní Km 5 y 1/2, Santa Clara, c/p 54830, Villa Clara, Cuba.

^b Centro de Análisis de Procesos. Universidad Central de Las Villas (UCLV).

Carretera a Camajuaní Km 5 y 1/2, Santa Clara, c/p 54830, Villa Clara, Cuba.

^c Refinería de Petróleo "Camilo Cienfuegos". PDVE-CUPET S.A. Cienfuegos.

Resumen:

La Obtención de azufre a partir de los gases ácidos residuales, ricos en ácido sulfhídrico, que se producen en el proceso de hidrofinación de Diésel y Nafta en las refinerías de petróleo, resulta a la vez que una medida de descontaminación del medio ambiente, una contribución al valor agregado de la producción en una refinería. Para este propósito, el proceso más utilizado en el mundo es el llamado proceso de Claus. El mismo se desarrolla en dos etapas de reacción, la primera en un horno de combustión donde se quema el gas ácido y la segunda en un reactor catalítico a más baja temperatura para favorecer el rendimiento en azufre hasta valores superiores al 95%. Luego el azufre es separado de los gases residuales por condensación.

El problema es obtener un alto rendimiento en azufre, mientras se minimiza el consumo de energía y se incrementa la vida útil del catalizador, aprovechando consistentemente la capacidad de producción. En este trabajo se pretende modelar el proceso con la ayuda de un simulador profesional de plantas químicas (HYSYS 3.2 y PSI v.1993) y analizar el efecto de las variables operacionales fundamentales en sus resultados.

Palabras clave: Proceso de Claus, reactores catalíticos, simulación, modelación de procesos.

Abstract:

Obtaining sulfur from waste gases rich in hydrogen sulfide produced in the hydrotreatment of diesel and naphtha in oil refineries, has a direct contribution to lowering the environmental impact of this industry, and to increase the added value of production at a refinery. For this purpose, the most widely used process in the world is the so-called Claus process. This technology takes place in two reaction stages, the first in a combustion furnace where acid gas is burned, and the second, in a catalytic reactor at a lower temperature, to obtain a recovery of sulfur to levels above 95%. After that, the sulfur is separated from the waste gases by condensation. The problem is to obtain a high yield in sulfur, while minimizing energy consumption and increases the lifetime of the catalyst without affecting the production capacity.

This paper models the process with the professional chemical plant simulator (HYSYS 3.2 and PSI v.1993) and to analyze the effect of key operational variables in the results.

Keywords: Claus process, catalytic reactors, simulation, process modelling.

Introducción.

La utilización de corrientes que anteriormente se expulsaban a la atmósfera en las distintas refinerías del mundo ha creado un gran desarrollo en las tecnologías para recuperar los gases contaminantes y reutilizarlos convirtiéndolos en productos útiles. La recuperación de H_2S con el objetivo de obtener azufre es una de las que está a la vanguardia.

La mayoría de los petróleos contienen cantidades variantes de azufre. Mediante el hidrotratamiento de los destilados se produce el sulfuro de hidrógeno, que se convierte en azufre elemental, con el objetivo de minimizar la contaminación atmosférica, a la vez que se produce un producto útil. En ausencia de la recuperación de azufre, la única opción sería quemar este gas en los hornos de la refinería, emitiendo cantidades grandes de dióxido de azufre a la atmósfera, una opción que trae consecuencias negativas al medio ambiente. A partir de esta materia prima se puede obtener azufre elemental mediante el proceso de Claus, que es el más utilizado en el mundo hasta este momento, llegándose a obtener rendimientos superiores al 90% en las variantes más modernas de este proceso, [10]. El destino del azufre producido es preferentemente la producción H_2SO_4 , un producto muy valioso para la economía de un país, hasta tal punto que hoy día es tomado como indicador básico del desarrollo industrial.

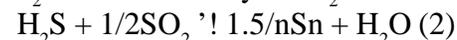
En Cuba existe un alto consumo de S en la producción de H_2SO_4 y este a su vez se utiliza como materia prima para la extracción de Ni+Co, en la Empresa Niquelífera Cdte. Pedro Soto Alba de MOA, cuyo producto final es el sulfuro de Ni+Co, el cual es altamente cotizado en el mercado internacional, por lo que constituye uno de los productos líderes de exportación de nuestro país. El S que se quema en las refinerías, podría recuperarse y tributar al balance económico de las plantas, a la vez que disminuiría la contaminación ambiental por dicho concepto.

2. Descripción del Proceso de Claus.

Se basa en la oxidación catalítica del H_2S a azufre elemental. Se trata de uno de los procesos más populares empleados a escala industrial para la eliminación de H_2S con recuperación de azufre elemental. En una primera etapa el H_2S es parcialmente oxidado a SO_2 con aire, y en una segunda etapa, la mezcla H_2S/SO_2 es oxidada a azufre elemental y

agua, empleando bauxita como catalizador. La eficacia de conversión de H_2S a azufre elemental es del 90-95% ,[8],[4],[3].

La recuperación de azufre elemental a partir de gases residuales industriales es un problema importante, tanto desde el punto de vista medioambiental como económico. Por un lado, el aumento en los volúmenes de azufre de gases residuales, junto con las exigencias, cada vez más ajustadas, de las regulaciones en las emisiones, conduce al aumento de la producción de azufre recuperado. De otro parte el mercado del azufre se reduce por los efectos de la crisis mundial y se imponen más exigencias al azufre producido. Desde este punto de vista, el desarrollo de nuevas tecnologías de alta eficiencia y de bajo costo de producción de azufre es un punto importante. La principal fuente de recuperación de azufre es el sulfuro hidrógeno, producido principalmente como un subproducto de las plantas de procesamiento de gas natural y corrientes de refinerías de petróleo. El primer método de tratamiento H_2S , basado en la oxidación de sulfuro de hidrógeno se verifica a través de la reacción conocida siguiente: $H_2S + 1/2O_2 \rightarrow 1/nSn + H_2O$ (1), en una cama empacada de catalizador de bauxita, la cual fue propuesta por C.F. Claus, hace más de un siglo atrás, [2]. Dicho proceso fue mejorado significativamente en 1930, [1], mediante la oxidación homogénea preliminar de H_2S en un horno y una etapa ulterior de reacción catalítica del H_2S sin reaccionar y el SO_2 formado:



Esta última, en dos o tres etapas de reactores catalíticos. A la reacción (2) se le llama ahora reacción de Claus y el proceso propuesto se denomina proceso de Claus. En este momento la tecnología Claus se utiliza en la industria en cientos de plantas de todo el mundo. Por lo general, se aplican los catalizadores, basados en $\gamma-Al_2O_3$ o TiO_2 . La reacción de Claus es exotérmica (por debajo de 550 °C) y reversible, por lo que se requiere poca intensidad térmica para alcanzar condiciones de temperatura favorables para llegar a un máximo de conversión. Al mismo tiempo, la disminución de la temperatura está limitada por el punto de rocío de azufre. El rendimiento de la reacción por debajo de este límite conduce a la condensación de azufre en el lecho del catalizador,



$$R1 = k1 y_{H_2S}^{0.86} y_{O_2}^{1.04} cG^{1.9};$$

$$k1 = 9,78 \times 10^{14} e^{-39054/(RT)}$$



$$R2 = k21 p_{HS_2} p_{SO_2}^{0.5} - k22 p_{H_2O} p_S^{0.75};$$

$$k21 = k021 \times 10^6 e^{-49900/(RT)}$$

$$k021 = 15762 \text{ [Kmol.m}^{-3}\text{.h}^{-1}\text{.atm}^{-1,5}]$$

$$k022 = 506 \text{ [Kmol.m}^{-3}\text{.h}^{-1}\text{.atm}^{-1,75}]$$

$$k22 = k022 * 1e6 * e^{-44900/(RT)};$$



$$R3 = k3 y_{CH_4} * y_{O_2} * cG^2;$$

$$k3 = k03/T \times 10^{17} e^{-31195,9/(RT)} ;$$

$$k03 = 3,552 \text{ [Kmol}^1\text{.m}^3\text{.h}^{-1}\text{.K}]$$



$$R4 = k4 * y_{H_2}^{1,5} * y_{O_2} * cG^{2,5};$$

$$k4 = k04/T^{1.5} \times 10^{16} e^{-6815.41/(RT)};$$

$$k04 = 5,159; \% \text{Kmol}^{1,5}\text{.m}^{4,5}\text{.K}^{1,5}\text{.h}^{-1}$$



$$R5 = k5 y_E y_O cG^2$$

$$k5 = k05/T \times 10^{17} e^{-31195,9/(RT)}$$

$$k05 = 3,552; \% \text{Kmol}^1\text{.m}^3\text{.h}^{-1}\text{.K}$$



$$R6 = 2 k61 c_S c_{CH_4} - k62 * c_{SH_2} * c_{CS} \quad (\Delta H = 42.23)$$

$$k61 = k061 \times 10^{13} e^{-38389/(RT)}$$

$$k_{061} = 5,53; [\text{Kmol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$$

$$k_{62} = k_{062} \cdot 1e14 \cdot e^{-57424.3/(R \cdot T)}$$

$$k_{062} = 1,68 [\text{Kmol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$$

3. Modelación del Proceso.

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

$$\frac{dN_j}{dV} = \sum_i \eta R_i$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{1}{G_{cp}} \sum_i \Delta H_i \eta_{ji} R_i$$

Donde: N_j : flujo molar de componente j , V : volumen de reactor, R_i : velocidad de la reacción i , η : coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i .

DH: entalpía de reacción, G : flujo másico de gases, cp : calor específico del gas.

4. Resultados de la simulación con el PSI.

Para simular el proceso de reacción química en el horno se utilizó el PSI v1993. El comportamiento está acorde con lo reportado en la literatura y observado experimentalmente en este tipo de proceso, [7].

En las gráficas a continuación se pueden observar los resultados de la simulación de la primera etapa de reacción en un horno tubular, donde se oxida el H_2S y otros gases presentes en la composición del gas de alimentación. La Oxidación del H_2S se realiza con déficit de oxígeno, para posibilitar que su relación molar con el SO_2 a la salida sea igual a 2, tal que la alimentación al reactor catalítico (segunda etapa de reacción del proceso), donde se verifica la reacción de Claus (reacción 2), sea óptima.

El calor aportado por la reacción de combustión es aprovechado para la producción vapor útil. El S que se produce es condensado y separado de la corriente gaseosa. No obstante queda un H_2S remanente que es posteriormente convertido a S en la segunda etapa de reacción antes mencionada.

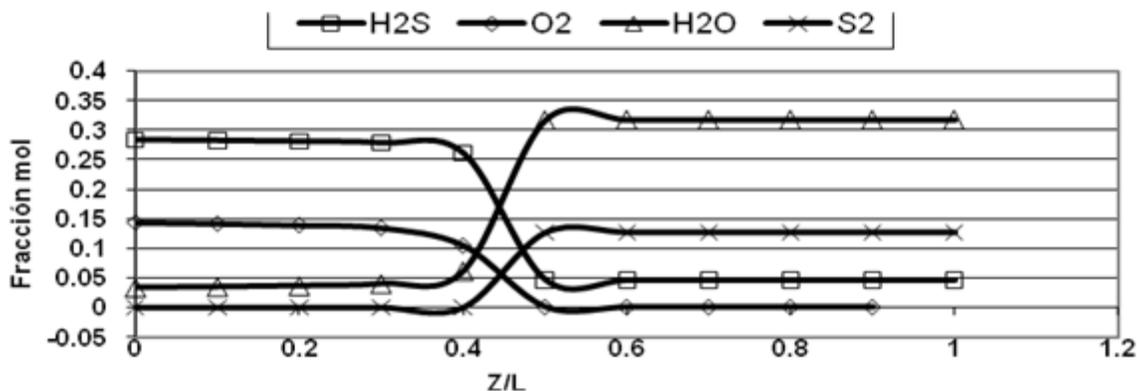


Fig. 1. Perfil de concentraciones: H_2S , O_2 , H_2O , S_2 en fracción mol Vs. distancia relativa.

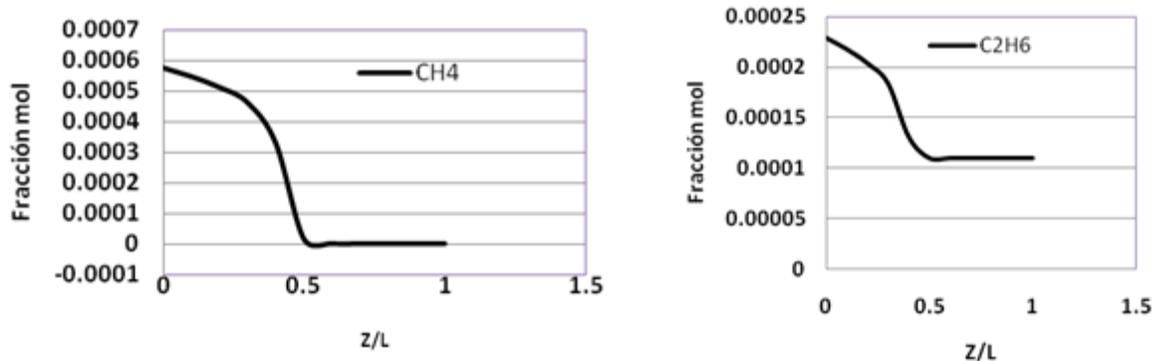


Fig. 2. Perfil de concentraciones de CH₄ y C₂H₆ en fracción mol Vs. distancia relativa.

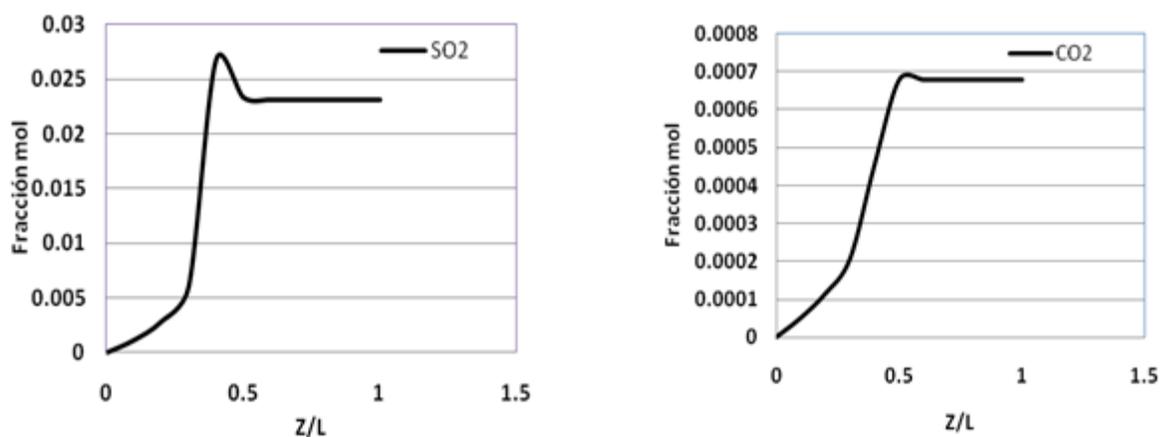


Fig. 3. Perfil de concentración de SO₂ y CO₂ en fracción mol Vs. distancia relativa

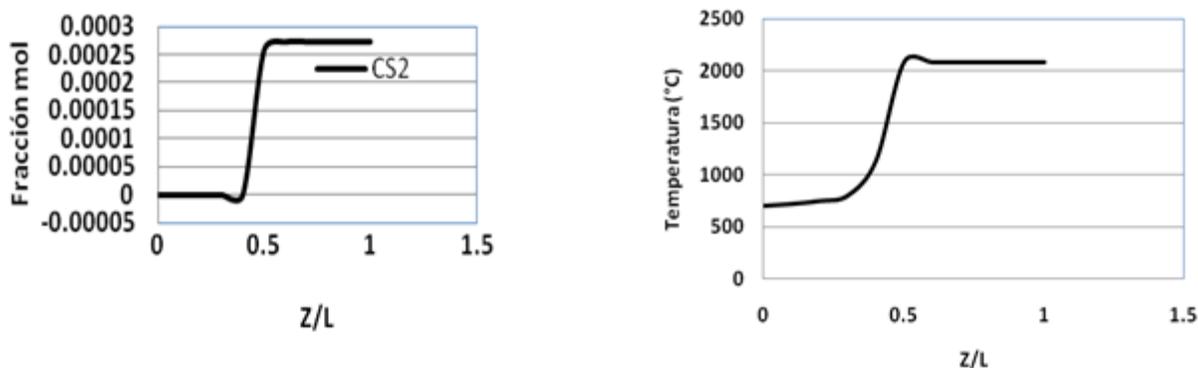


Fig. 4. Perfil de concentración de CS₂ en fracción mol y Temperatura Vs. distancia relativa.

El comportamiento del perfil de temperatura es también adecuado mostrando un incremento brusco al inicio, donde se verifica la mayor conversión, producto de la combustión súbita.

5. Simulación con HYSYS 3.2.

La planta fue simulada en HYSYS 3.2 y los resultados del producto de la reacción de Claus (2da etapa de reacción) son concordantes con lo reportado en la literatura. En la tabla No1 a continuación se muestran

dichos resultados. Se obtiene un 98.8% de conversión de H_2S a S.

La composición de otros gases contaminantes en la corriente de salida es pequeña, aunque su limpieza requeriría de un tratamiento posterior, tales son los casos del CO_2 y del CS_2 . En HYSYS el horno de combustión fue modelado como un reactor de equilibrio, [11].

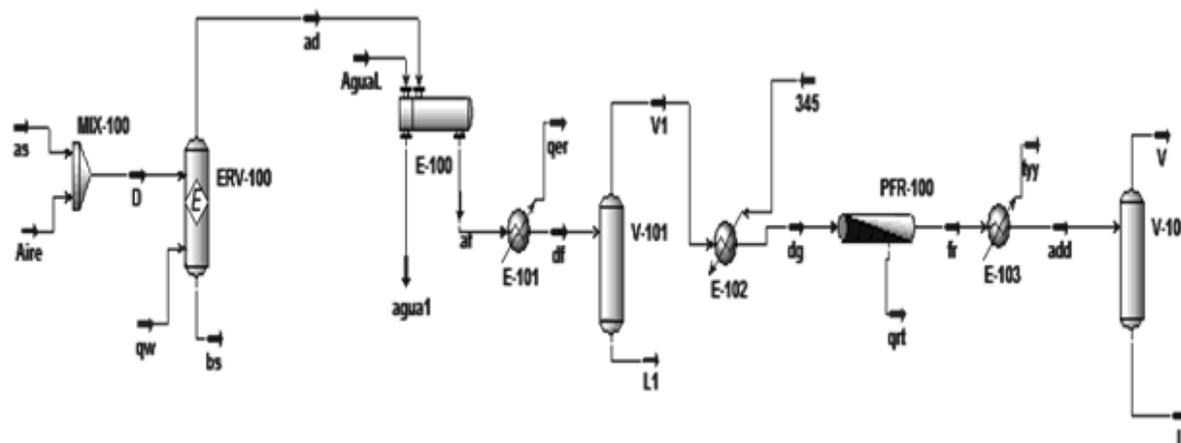


Fig. 7. Esquema de la planta en HYSYS.

Tabla N°1. Datos y resultados de las corrientes del diagrama de la planta en HYSYS

Corrientes	As	Aire	D	Ad	Al	Agua1	Af
Flujo(kgmol/h)	26,06	50	76,06	72,60976	100	100	72,00082
Flujo(kg/h)	865,0718	1449,994	2307,585	2307,599	1801,51	1801,51	2315,083
T(° C)	30	30	47,17227	1354,604	70	120,3	448
P(Kpa)	18,61585	202,65	18,61585	18,61585	31,09025	31,09	15,85795
Composición (fracción mol)							
H2S	0,948608	0	0,325016	0,24583	0	0	0,230308
H	0,003794	0	0,0013	0,000681	0	0	0,001373
H2O	0,044934	0	0,015396	0,113625	1	1	0,1315
CH4	0,001897	0	0,00065	1,32E-10	0	0	2,21E-12
ETANO	0,000766	0	0,000262	2,02E-26	0	0	7,53E-26
SO2	0	0	0	0,09463	0	0	0,113031
N	0	0,752475	0,494659	0,544004	0	0	0,522546
S	0	0	0	5,53E-08	0	0	1,61E-07
O	7,00E-289	0,247	0,162717	6,08E-10	0	0	9,91E-09
CO	0	0	0	0,00E+00	0	0	0,00E+00
CO2	0	0	0	1,23E-03	0	0	1,24E-03
CS2	0	0	0	3,66E-07	0	0	1,40E-09

Corrientes	Df	L1	V1	Dg	Fr	Add	V	L
Flujo (kgmol/h)	72,0008	0,117361	71,88346	71,88346	88,16023	88,16023	58,3621	29,798
Flujo (kg/h)	2315,08	2,126156	2312,978	2312,978	2313,091	2313,091	1433,24	879,85
T(° C)	53	53,30987	53,30987	116,843	311	110	110	110
P(Kpa)	111,94	111,9433	111,9433	131,7225	60540,99	90,58164	90,5816	90,58
Composición								
H2S	0,23	0,000247	0,230689	0,230689	3,47E-03	3,47E-03	5,23E-03	1,76E-05
H	0,00137	3,74E-09	0,001376	1,38E-03	1,12E-03	1,12E-03	1,69E-03	4,09E-08
H2O	0,1315	0,997569	0,130068	0,130068	0,29068	0,29068	0,34683	0,1807
CH4	2,2E-12	6,86E-20	2,22E-12	2,22E-12	1,81E-12	1,81E-12	2,73E-12	1,83E-16
ETANO	7,5E-26	9,02E-35	7,54E-26	7,54E-26	0	0	0	0
SO2	0,11303	2,08E-03	0,113214	0,113214	6,25E-08	6,25E-08	9,41E-08	7,63E-10
N	0,5225	5,45E-06	0,52341	0,52341	0,426775	0,426775	0,6447	1,27E-05

S	1,6E-07	9,70E-05	4,48E-10	4,48E-10	0,276939	0,276939	4,05E-05	0,819
O	9,9E-09	6,36E-14	9,93E-09	9,93E-09	8,09E-09	8,09E-09	1,22E-08	1,01E-12
CO	0,0E+00	0,00E+0	0	0	0	0	0	0
CO2	1,2E-03	1,24E-03	1,24E-03	1,24E-03	1,01E-03	1,01E-03	1,53E-03	1,06E-06
CS2	1,4E-09	1,40E-09	1,41E-09	1,41E-09	1,15E-09	1,15E-09	1,69E-09	7,43E-11

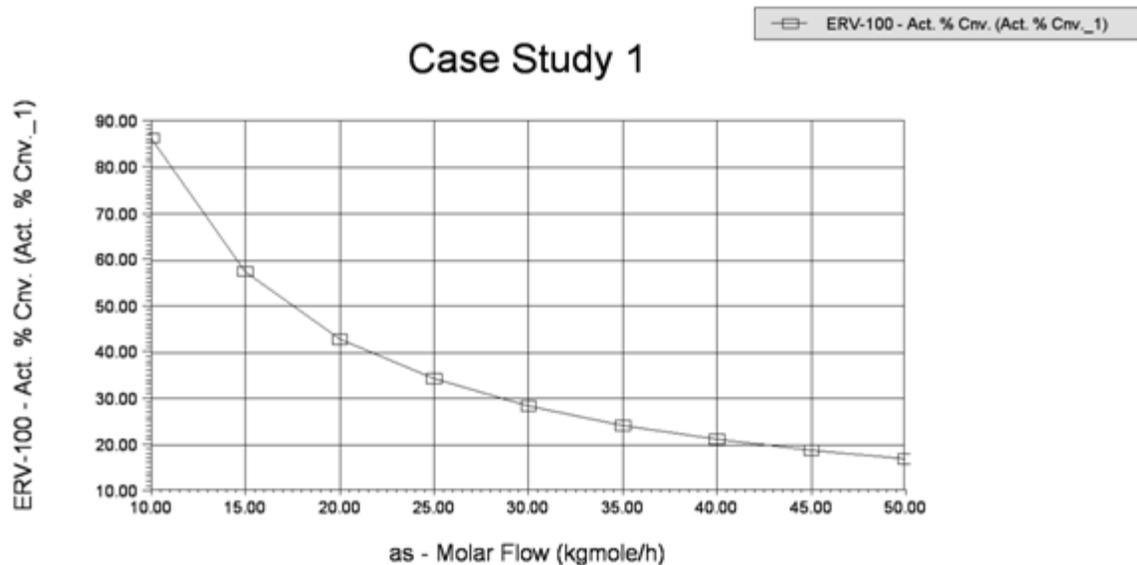


Fig. 8 Conversión de H₂S en el reactor de combustión vs. flujo molar de alimentación de gas ácido. Para una conversión del 66% de H₂S alcanzada en el horno en condiciones adiabáticas, el flujo de operación óptimo determinado es de 13 kmol/h produciendo la máxima producción de azufre al final del proceso, para una conversión de H₂S prácticamente del 100%.

6. Evaluación económica.

Aunque la solución de este problema tiene un propósito eminentemente medio ambiental, sin embargo es conveniente analizar el posible impacto económico de la inversión al menos de manera preliminar, con los datos aportados por el diseño de cada equipo de la Planta, los cuales por razones de espacio se omiten en este trabajo. En la tabla No2 se muestra el estimado de los costos de producción.

Tabla 4.3.5. Costos de producción.

Aspecto	%	Costo (\$/a)
Mano de obra	0,1	64800,000
Supervisión	0,1	6480,000
Utilidades	---	82463,750
Mantenimiento y reparación	0.02	175175,782
Suministros de operación	0.1	17517,578
Cargos de laboratorio	0.05	3240,00
Catalizadores	0.1	500000,00
Costo Variable	---	849677,111
Impuestos	0.01	87587,891
Seguros	0.004	35035,156
Cargos Fijos	0.5	123227,891
Gastos de Fabricación	---	109552,050
Gastos Generales	---	66386,805
Costo del producto		735460,95

Del análisis efectuado se obtuvo un costo unitario de 105,54\$/Ton, lo cual favorece notablemente la economía del proceso. Adicionalmente se calculó el período de recuperación de la inversión y el por ciento de retorno de la misma, arrojando resultados que permiten afirmar que la propuesta tiene potencial desde la perspectiva económica.

Período de pago: 2,5 años, Tasa Interna de retorno: 53%, Valor actual neto: \$20859355,24

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

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

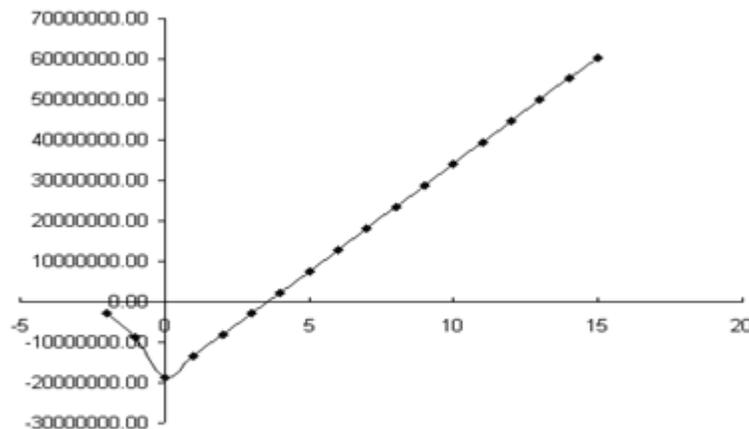


Fig. 9. Comportamiento del Valor Acumulado Neto.

Conclusiones.

Mediante la modelación matemática y la utilización de software de simulación PSI y HYSYS, fue posible simular el proceso de Claus para obtención de Azufre a partir de los gases ácidos de una refinería, lo que contribuye a la descontaminación del medio ambiente. La simulación del proceso con con estos software arrojaron resultados favorables concordantes con lo reportado en la literatura para este proceso. Los resultados de este estudio son aún preliminares y debe seguirse profundizando en esquemas tecnológicos con integración de masa y energía y otras variantes más sofisticadas del mismo proceso.

Bibliografía.

[1] Baehr H. ; Mengdehl H. : German Patent Application No. 686520, 1932.

[2] Claus C.F. : British Patent Application No. 3608, 1882.

[3] David J. : “Handbook of petroleum process”. Edición Springer. 2006.

[4] Damon J. : “Handbook of H₂S Removal Plant”. Edición McGraw-Hill Book Company. 2008.

[5] El-Bishtawi R.; Haimour N. : Claus recycle with double combustion process Fuel Processing Technology 86 (2004) 245– 260.

[6] Final Report. : American Petroleum Institute/National Petroleum Refiners Association, Survey of Refining Operations and Product Quality, July 1997.

[7] Gargurevich I.A.: Hydrogen Sulfide Combustion, Relevant Issues under Claus Furnace Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 7706-7729.

[8] Kohl A. L; Nielsen R.B. : Gas Purification, fifth ed., Gulf Publishing Company, Houston, 1997.

[9] Meyers, R. A. : Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw-Hill Book Company. 1986.

[10] Sassi M. ; Gupta A. K. : Sulfur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion (HiTAC) , Technology American. Journal of Environmental Sciences 4, (5), 502-511, 2008.

[11] ZareNezhad B. ; Hosseinpour N. : Evaluation of different alternatives for increasing the

reaction furnace temperature of Claus SRU by chemical equilibrium calculations, *Applied Thermal Engineering*, 28, (2008), 738–744.