



UNIVERSIDAD DE MATANZAS
FACULTAD DE CIENCIAS TÉCNICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

**Propuesta de mejora tecnológica en la unidad de
recuperación de azufre para el control de las
emisiones en la Refinería Cienfuegos.**

**Trabajo final en opción del Título Académico de Especialista en
Tecnologías de Refinación de Petróleo**

Autor: Ing. Yaité Osorio Valero

Matanzas
2018



UNIVERSIDAD DE MATANZAS
FACULTAD DE CIENCIAS TÉCNICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E
INGENIERÍA QUÍMICA



CENTRO POLITÉCNICO DEL
PETRÓLEO
SEDE: CIENFUEGOS

**Propuesta de mejora tecnológica en la unidad de
recuperación de azufre para el control de las
emisiones en la Refinería Cienfuegos.**

**Trabajo final en opción del Título Académico de Especialista en
Tecnologías de Refinación de Petróleo**

Autor: Ing. Yaité Osorio Valero

Tutores: Dr.C. Lourdes Y. González Sáez
Dr.C. Gabriel Orlando Lobelles Sardiñas

Matanzas
2018

NOTA DE ACEPTACIÓN

Presidente del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del Tribunal

Calificación

Ciudad, fecha

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Yo, Ing. Yaité Osorio Valero declaro que soy la única autora del presente trabajo y autorizo a la Universidad de Matanzas y al Centro Politécnico del Petróleo a hacer el uso que estime pertinente con la información que aparece en el mismo siempre y cuando se respete la autoría.

Nombre y Apellidos. Firma

PENSAMIENTO



“Quiero decir que ya el hombre está empezando a experimentar los efectos, de una manera clara, de la destrucción del medio ambiente. Es aterrador escuchar el número de especies que se destruyen, especies vegetales y animales, todos los días en el mundo, y se ve, es visible el fenómeno. Es claro que la humanidad creciente se enfrentará a problemas ecológicos tremendos, y ustedes serán testigos de eso”.

Fidel Castro Ruz

Discurso pronunciado en la clausura del Festival Juvenil Internacional Cuba Vive, Teatro “Carlos Marx”, el 6 de agosto 199.

DEDICATORIA

A mi hijo Ernesto Michel Guerra Osorio para que le sirva de fuente de inspiración en el camino de la vida.

A los profesores que con mucho empeño y dedicación lograron que el sueño de ser especialistas fuera posible.

A los tutores, nuestros queridos familiares y amigos, que sin ellos no fuera posible el desarrollo de este trabajo.

A nuestros compañeros de trabajo y dirigentes que nos han enseñado con su ejemplo.

¡MUCHAS GRACIAS!

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores y profesores por brindarme su apoyo, dedicación y entrega en la realización de este proyecto.

A mi esposo Ernesto Guerra Capote por la confianza, el amor y el apoyo que me ha brindado en estos años de sacrificio.

A todos los compañeros de trabajo y directivos que en algún momento tuvieron que ver con mi formación profesional, gracias por hacer posible que hoy mi sueño se haga realidad.

A la Revolución por darme la oportunidad de estudiar.

A todos lo que tuvieron que ver con el desarrollo de este trabajo.

¡MUCHAS GRACIAS!

SÍNTESIS

Este trabajo se realiza en la Refinería Cienfuegos y va dirigido a proponer una mejora tecnológica en la unidad de recuperación de azufre que permita el cumplimiento de las normas de emisiones. En este estudio se realiza una revisión bibliográfica acerca del proceso de recuperación de azufre y el tratamiento de gas de cola, los principales proveedores y licenciantes. Se realiza un primer proceso de selección donde resulta elegida para evaluar las propuestas presentadas por PROSERNAT (Francia) y SIIRTEC NIGI (Italia). Posteriormente se realiza un segundo proceso de selección donde se selecciona la variante presentada por SIIRTEC NIGI (Italia) para la propuesta de mejora tecnológica que consiste en aprovechar la Unidad de Endulzamiento de Gases Agrios (GSU) diseñada como parte del esquema tecnológico de la Fase I. Para evaluar la propuesta se construye y valida el modelo de simulación de la torre absorbidora de la unidad GSU utilizando el simulador de proceso CHEMCAD versión 6.0.1, luego se realizan análisis de sensibilidad y finalmente se hace la corrida del modelo incrementando el contenido de H_2S en la corriente del gas ácido, donde se demuestra que si es posible implementar la propuesta de mejora ya que la torre es capaz de asumir un incremento del contenido de H_2S en el gas ácido de un 2 al 4% del contenido total de este componente en la corriente que se alimenta la unidad CLAUS, logrando mantener el contenido de H_2S en la corriente de gas combustible iguales a los valores de diseño.

ABSTRACT

This work is carried out in the Cienfuegos Refinery and is aimed at proposing a technological improvement in the sulfur recovery unit that allows compliance with emission standards. In this study a bibliographic review is made about the process of recovery of sulfur and tail gas treatment, the main suppliers and licensors. A first selection process is carried out where it is chosen to evaluate the proposals presented by PROSERNAT (France) and SIIRTEC NIGI (Italy). Subsequently a second selection process is carried out where the variant presented by SIIRTEC NIGI (Italy) is selected for the proposal of technological improvement that consists of taking advantage of the Aggregate Gases Sweetening Unit (GSU) designed as part of the technological scheme of Phase I. To evaluate the proposal, the simulation model of the absorber tower of the GSU unit is built and validated using the CHEMCAD process simulator version 6.0.1, then sensitivity analyzes are carried out and finally the run of the model is made by increasing the content of the H₂S in the acid gas stream, where it is shown that it is possible to implement the improvement proposal since the tower is capable of assuming an increase of the H₂S content in the acid gas of 2 to 4% of the total content of this component in the current that the CLAUS unit is fed, managing to keep the H₂S content in the fuel gas stream equal to the design values.

ÍNDICE

Contenido	Pág.
Introducción.....	1
Problema de Investigación.....	3
Hipótesis de la Investigación.....	4
Objetivo General.....	4
Objetivos Específicos.....	4
Descripción de la estructura del trabajo.....	4
CAPÍTULO I: Análisis bibliográfico.....	6
1.1. Fundamentos del Proceso de Recuperación de azufre (proceso <i>Claus</i>).....	6
1.2. Fundamentos del Proceso de tratamiento de gas de cola.....	9
1.2.1. Los procesos de oxidación selectiva o directa (SOP).....	10
1.2.2. Procesos de subpunto de rocío (SDP).....	10
1.2.3. Procesos de recirculación de sulfuro de hidrógeno.....	11
1.3. Tecnologías comerciales de los procesos de tratamiento de gas de cola.....	12
1.3.1. Procesos <i>CLAUS</i> en operación por debajo del punto de rocío.....	12
1.3.1.1. Procesos <i>CLAUS</i> por debajo del punto de rocío en fase líquida.....	12
1.3.1.2. Procesos <i>CLAUS</i> por debajo del punto de rocío sobre Lecho Catalítico..	13
1.3.2. Oxidación directa de H ₂ S a azufre	15
1.3.3. Oxidación de compuestos sulfurados a SO ₂	15
1.3.4. Reducción e Hidrólisis de compuestos sulfurados a H ₂ S.....	15
1.3.4.1. Recuperación de azufre por Oxidación Selectiva.....	15
1.3.4.2. Recuperación del H ₂ S por absorción en alcanolaminas más recicló.....	16
1.3.4.3. Otros procesos de recuperación del H ₂ S.....	18
1.3.5. Recuperación de azufre por reducción/oxidación catalítica.....	18
1.4. Principales proveedores para tecnología <i>Claus</i> seguidas de tratamiento de gas de cola.....	19
1.5. Regulaciones ambientales sobre la emisión de H ₂ S, SO ₂	23
1.6. Ciclo del Azufre.....	24
1.7. Conclusiones Parciales del Capítulo I.....	26
CAPÍTULO II: Diseño metodológico.....	28

2.1. Descripción del proceso tecnológico de los proveedores y/o Licenciantes.....	28
2.1.1. Descripción del proceso de <i>SIIRTEC NIGI</i> (Variante 1).....	28
2.1.1.1. Proceso <i>Claus</i> modificado.....	28
2.1.1.2. Tratamiento de gas de cola (TGCU) mediante la tecnología HCR TM (Relación alta Proceso <i>Claus</i>).....	29
2.1.1.3. Proceso de desgasificación de azufre <i>Siirtec Nigi</i>	31
2.1.2. Descripción del proceso tecnológico <i>SmartSulf</i> de <i>PROSERMAT</i> (Variante 2).....	32
2.1.2.1. Proceso de desgasificación de azufre tecnología <i>Aquisulf</i> TM	33
2.2. Factores de selección para plantas de recuperación de azufre y Unidades de tratamiento de gas de cola.....	34
2.3. Caracterización de las corrientes de alimentación.....	35
2.4. Propuesta de mejora tecnológica.....	36
2.5. Método empleado para la evaluación del absorbedor de Amina.....	36
2.5.1 Pasos a seguir en la simulación.....	37
2.5.1.1. Primer paso: Crear el diagrama de flujo de información con las corrientes apropiadas.....	37
2.5.1.2. Segundo paso: Definir la lista de componentes en el paquete de fluidos.....	37
2.5.1.3. Tercer paso: Definir el paquete termodinámico.....	38
2.5.1.4. Cuarto paso: Definir las corrientes de alimentación utilizadas en el proceso.....	40
2.5.1.5. Quinto paso: Especificar los parámetros del equipo.....	40
2.6 Validación del modelo de simulación y análisis de sensibilidad.....	41
2.6.1. Validación del modelo de simulación.....	41
2.6.2. Análisis de sensibilidad.....	42
2.7. Conclusiones Parciales.....	43
CAPÍTULO III: Resultados y discusión.....	44
3.1. Similitudes y diferencias de la tecnología propuesta en la 1ra y 2da Variante. Criterios de selección basada en factores tecnológicos.....	44
3.1.1. Similitudes de la tecnología propuesta en la 1ra y 2da Variante.....	44
3.1.2. Diferencias entre la tecnología propuesta en la 1ra Variante y la 2da Variante.....	45

3.2. Análisis de los resultados de las dos variantes tecnológicas propuestas por los licenciantes.....	45
3.3. Resultado de la caracterización de las corrientes de alimentación.....	49
3.4. Análisis de los resultados del modelo de simulación obtenido. Validación del modelo y análisis de sensibilidad.....	51
3.4.1. Diagrama de flujo de información.....	51
3.4.2. Resultados obtenidos de la corrida del modelo.....	51
3.4.3. Comparación entre los resultados obtenidos en la simulación y los datos de diseño.....	52
3.4.4. Resultado del análisis de sensibilidad del modelo.....	53
3.4.5. Análisis de los resultados de la corrida del modelo de simulación implementando la propuesta de mejora.....	54
3.5. Conclusiones parciales.....	55
Conclusiones.....	57
Recomendaciones.....	58
Bibliografía.....	59

INTRODUCCIÓN

La Refinería Cienfuegos diseñada para procesar 65 000 bbl/d de crudo “*Soviet Export Blend*”, bajo un esquema de producción tipo *Hydroskimming*, constituyó una de las más grandes inversiones iniciadas en Cuba a principios de la década de los 80 con la colaboración de la desaparecida Unión Soviética. Su arrancada se produjo en marzo de 1991 y su posterior paralización, en enero de 1995 debido a la caída del Campo Socialista en Europa y la URSS. Se trazó, entonces, la estrategia de preservar las instalaciones y el personal calificado y se convirtió la refinería en una Comercializadora de Combustible.

Posteriormente el 21 de diciembre del 2007, luego de haber concluido el proceso de reactivación al amparo de la Alternativa Bolivariana para las Américas (ALBA), se le da puesta en marcha a la Refinería Cienfuegos, manteniendo su capacidad original de diseño, pero con cambios en la dieta de crudo, actualmente alimentada con Blend 28, formado a partir de la mezcla de los crudos venezolanos; Mesa 30 y Merey 16 en una proporción de 88:12 respectivamente. Del esquema de refinación planteado en el diseño inicial, en el 2007 solo fueron reactivadas las unidades de destilación atmosférica (Sección -100), la de reformación catalítica (Sección -200), la de fraccionamientos de gases (Sección - 400) y se construyó una planta de endulzamiento de turbo combustible Jet A-1 (MEROX). En el año 2011 debido al requerimiento de disminuir el contenido de azufre en el diesel se decidió reactivar la planta hidrofinadora de diesel (Sección-300) y construir una nueva planta de tratamiento con Metildietanolamina (MDEA), ya que había sido transferida para otros usos la tecnología de la planta de tratamiento con Dietanolamina (DEA) concebida en el diseño realizado por los Rusos.

Por otra parte, en el diseño inicial se habían concebido las unidades de hidrofinación de turbo combustible Jet A-1, hidrofinación de keroseno y una planta de producción de azufre basada en la tecnología *CLAUS* con capacidad de procesamiento de 12 500 t/h de sulfuro de hidrógeno. Para el caso de las dos hidrofinadoras hasta la fecha no ha sido necesario su reactivación, debido a que la fracción de keroseno se mezcla para producir la fracción de turbo combustible Jet A-1 y la misma logra cumplir las especificaciones de venta para el mercado con solo ser procesada en la planta *MEROX*. En cuanto a la planta de recuperación de azufre sería imposible su reactivación porque al igual que la planta de tratamiento con DEA, su tecnología fue transferida para otros usos. Queda como única alternativa la construcción de una nueva planta. En los momentos actuales, esto constituye

un tema polémico en el área de tecnología de procesos y en las personas que tienen la responsabilidad de decidir en las inversiones que se realicen en la refinería, ya que con la puesta en servicio de la unidad de hidrotreatmento de diesel y la producción de gases agrios con altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno en la unidad de regeneración con amina (MDEA), la refinería ha comenzado a emitir gases que contienen compuestos sulfurados los cuales son enviados a la atmósfera previa incineración en el flare, provocando que los niveles de emisiones gaseosas se hayan elevado. Por otra parte, existen planes en la refinería de instalar nuevas unidades de proceso, tales como una unidad de vacío y un cracking catalítico, que serán a su vez nuevas fuentes de gases agrios por contener compuestos de azufre y otros contaminantes provenientes del craqueo de hidrocarburos, tales como amoníaco, cianuro de hidrógeno y fenoles. (*Chematek*, 2013).

Sin embargo, la tecnología para recuperar azufre a partir del sulfuro de hidrógeno (H_2S) es muy costosa, lo que convierte en poco tentadora la opción de invertir en ese proceso. Según Quinlan (2004), el manejo del azufre en una refinería con fines de protección ambiental, consta de cuatro procesos principales: las unidades de regeneración de amina (ARU), agotadores de agua amarga (SWS), las unidades de recuperación de azufre (SRU) y las unidades de tratamiento de gas de cola (TGTU).

No obstante, las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas, convirtiendo en un desafío la tarea de remoción de azufre (IFC, 2007; US-EPA, 2010; NOM-001-ECOL, 1996; SEMARNAT, 2003 y NOM-148-SEMARNAT, 2006)

Si al mismo tiempo se tiene en cuenta que la política del Estado cubano para las empresas que se encuentran aplicando el Perfeccionamiento Empresarial exige la mejora continua de sus procesos, para lo que es necesario implantar los Sistemas de Gestión de Calidad ISO-NC 9000:2008, Medio Ambiente ISO - NC 14001, Seguridad y Salud en el Trabajo NC-18001 y Energía NC-ISO 50001, como requisitos exigidos para mantenerse dentro de este sistema y que tienen como objetivo manejar con mayor eficacia y eficiencia los recursos naturales y energéticos que poseen las empresas. En tal sentido, todo lo anterior obliga a que se trabaje en aras de obtener una valoración integral del proceso de recuperación de azufre, con enfoque de economía ecológica, que permita identificar y evaluar las potencialidades de uso sustentable de dicho proceso, para revertir los elevados consumos e indicadores antes mencionados, teniendo en cuenta, la siguiente:

Situación Problemática

La Refinería Cienfuegos se encuentra situada en el centro sur de la isla de Cuba, es una entidad que se dedica a la refinación y obtención de diferentes combustibles con un alto valor agregado, con parámetros de calidad reconocidos según la normas internacionales y con un tratamiento adecuado de sus residuales con el objetivo de mitigar los impactos medioambientales, no obstante aún persisten problemas como:

- Las elevadas cargas contaminantes vertidas a la atmósfera y al medio ambiente a pesar del tratamiento de sus residuales.
- Imposibilidad de recuperación o eliminación del principal componente que provoca dichas emisiones.
- Elevados costos de las tecnologías, de la energía y el agua.
- Expansión de nuevas unidades de proceso que duplicarán los consumos, los cuales incrementarán los residuales y su impacto ambiental.

Unido a estas consideraciones aparecen nuevos agravantes que se deben tener en cuenta, en aras de buscar las mejores soluciones amparadas en el empleo de las mejores prácticas mundiales. Estos son:

- Elevado costo de inversión para unidades recuperadoras de azufre
- Elevado costo de producción del azufre.
- Moderado precio de venta del azufre en el mercado, lo cual reporta ganancias poco tentadoras para la inversión.
- Restricciones medioambientales muy rígidas respecto a las emisiones de contaminantes. Esto lo convierte en una fortaleza para evaluar las inversiones, si se analiza que estas unidades, más que de proceso, son unidades auxiliares para mitigar el impacto ambiental.

Visto así la situación problemática antes expuesta se plantea el siguiente:

Problema de investigación

¿Cómo mejorar tecnológicamente el proceso de recuperación de azufre para garantizar, de forma económicamente rentable, el cumplimiento de las normas de emisiones gaseosas?

Hipótesis

Si se implementan mejoras tecnológicas en el proceso de recuperación de azufre, se logrará el cumplimiento de las normas de emisiones gaseosas.

Objetivo General

Proponer una mejora tecnológica en la unidad recuperadora de azufre que permita el cumplimiento de las normas de emisiones.

Objetivos Específicos

- Realizar un marco teórico basado en reportes bibliográficos para identificar diferentes alternativas de producción de azufre y tratamiento del gas de cola y las normas de emisiones que regulan el proceso.
- Realizar análisis de posibles proveedores y/o licenciantes de tecnologías *Claus* y tecnologías de tratamiento de gases de cola, para la producción de azufre utilizando como materia prima gases ácidos.
- Seleccionar la variante tecnológica más adecuada para su implementación en el proyecto expansión.
- Identificar y caracterizar las corrientes de alimentación.
- Proponer la mejora tecnológica que garantice el cumplimiento de las normas de emisiones.
- Validar mediante métodos de simulación la factibilidad de implementar la mejora tecnológica.

Descripción de la estructura del trabajo

En el capítulo I: análisis bibliográfico, se describen los fundamentos y elementos teórico-prácticos referidos al proceso *Claus* y su máximo porcentaje de recuperación, se describen los fundamentos y elementos teórico-prácticos referidos a las tecnologías para el tratamiento de gas de cola, se realiza el análisis de posibles proveedores y/o licenciantes de tecnologías *Claus* y tecnologías de tratamiento de gases de cola, los antecedentes de mejoras o modificaciones en el proceso en aras de disminuir los costos. Además se hace alusión a las normas de emisiones que regulan estos procesos y finalmente se emiten conclusiones parciales.

En el capítulo II: diseño metodológico, se describen los procesos tecnológicos diseñados por los licenciantes, se identifican las similitudes y diferencias entre las dos variantes

tecnológicas, se declaran los factores a emplear para la selección de la mejor variante, se describe la propuesta de mejora tecnológica y se emplean técnicas de simulación para corroborar si es posible implementarla. Finalmente se dan las conclusiones parciales.

En el capítulo III: resultados y discusión, se analizan los resultados de la comparación de las dos variantes basada en factores tecnológicos, se muestra el resultado de la corrida del modelo de simulación, se realiza la validación y análisis de sensibilidad del modelo obtenido, se analizan los resultados obtenidos por el modelo de simulación una vez realizada la propuesta de mejora y finalmente el autor plantea las conclusiones parciales.

CAPÍTULO I: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

1.1. Fundamentos del Proceso de recuperación de azufre (proceso Claus).

Las Unidad de Recuperación de Azufre (*Sulphur Recovery Unit*, SRU por sus siglas en inglés) convierten el sulfuro de hidrógeno (H₂S) del gas ácido proveniente de la Unidad de Regeneración de Amina (ARU) y del gas ácido amoniacal o gas amargo proveniente de los agotadores de agua amarga (*Sour Water Stripper*, SWS por su siglas en inglés), a azufre, en una refinería. (Quinlan, 2004).

El proceso *Claus* original fue descrito por *Alexander Chance* y *Carl Freidrich Claus* en 1885, la reacción se realizaba en una sola etapa catalítica, con rendimientos entre 80 y 90% de recuperación de azufre, según *Gary y Handwerk* (2001), *Korens, Simbeck y Wilhelm* (2002), la principal limitante de este proceso era la velocidad del gas. Dicho proceso consiste en dos secciones: una sección térmica, que incluye el horno de reacción, la caldera de recuperación y el primer condensador y una sección catalítica que está constituida por el resto del equipo en línea desde la salida del primer condensador hasta el incinerador de los gases residuales o de cola y la chimenea.

En el horno de reacción se oxida aproximadamente una tercera parte del sulfuro de hidrógeno (H₂S) en la alimentación de gas ácido con aire de la combustión para formar dióxido de azufre (SO₂).

La conversión completa del sulfuro de hidrógeno (H₂S) en azufre utilizando unidades Claus está impedida por limitaciones termodinámicas de las reacciones que tienen lugar en el proceso y que están representadas por las siguientes ecuaciones:



Las ecuaciones (1.1) y (1.2) tienen lugar en la llamada Etapa Térmica (horno de reacción operando por encima de los 930 °C), mientras que la ecuación (1.3) se produce básicamente en las Etapas Catalíticas que operan por encima de la temperatura de rocío del azufre y hasta aproximadamente 370 °C.

En la figura 1.1 se muestra el equilibrio teórico de las ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3

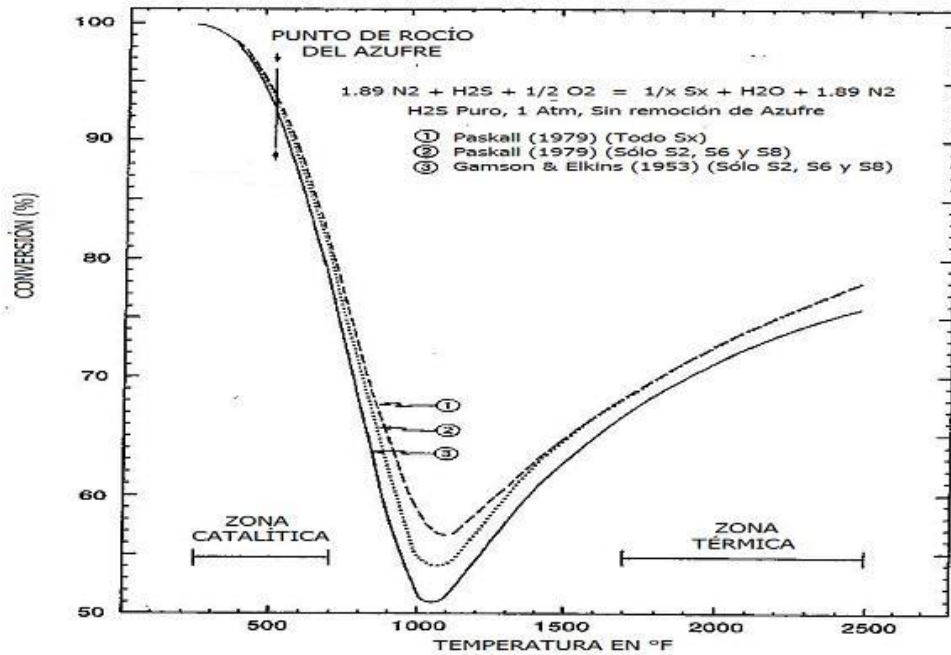


Figura 1.1. Conversión en el equilibrio del sistema H₂S-S_x Vapor. (Chematek, 2013)

Si bien las reacciones indicadas anteriormente ya eran conocidas en 1883 (Pérez, 2003), no fue hasta 1930 cuando la compañía alemana IG Farben Industrie desarrolló un proceso Claus mejorado, al cual posteriormente se le denominó *Claus* Modificado, concepto utilizado en la actualidad y que consiste en una etapa térmica, seguida de dos, tres y hasta cuatro etapas catalíticas, como se muestra en la figura 1.2.

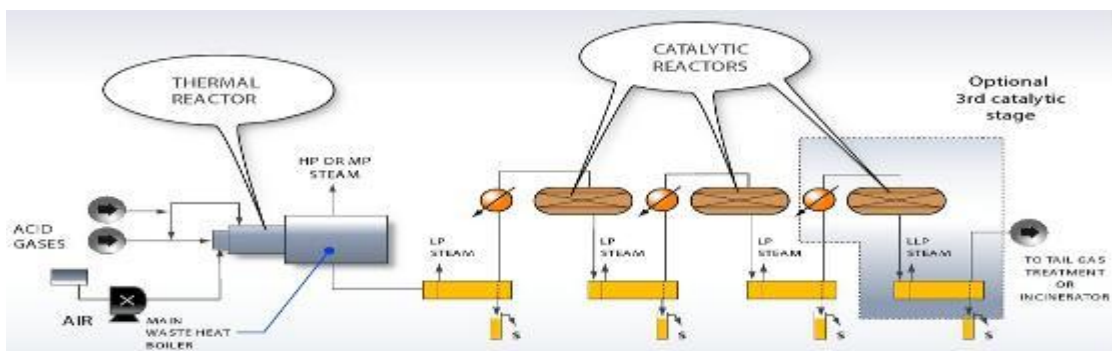


Figura 1.2: Esquema típico de un proceso Claus Modificado con 3 etapas catalíticas (PROSERMAT, 2014).

En este esquema de proceso, la corriente de gas agrio se quema con la cantidad de aire necesaria para convertir un tercio del sulfuro de hidrógeno (H₂S) presente en el dióxido de azufre (SO₂). En la etapa térmica se obtienen temperaturas entre 1000 °C y 1400 °C. En ese rango de temperatura y tal como muestra la figura 1.1, además de la reacción 1.2

(limitada por la cantidad de aire que se introduce) se obtiene azufre por la ecuación 1.1. Entre un 60 y 70 % del sulfuro de hidrógeno (H_2S) introducido se convierte en azufre en estado gaseoso. Los gases que salen del horno de reacción son enfriados generando vapor de alta presión en un sector del mismo horno y luego se produce la condensación parcial del azufre en un condensador, lo cual genera vapor de baja presión para reducir la temperatura de salida de los gases del intercambiador. Alrededor de un 60% del sulfuro de hidrógeno (H_2S) alimentado a la planta se recupera como azufre líquido en la etapa térmica.

Los gases que abandonan el condensador son recalentados hasta 230/280 °C para ingresar a la primera de las etapas catalíticas, donde se produce la reacción (1.3) entre el sulfuro de hidrógeno (H_2S) alimentado y el dióxido de azufre (SO_2) generado en la etapa térmica. Luego de ser enfriado en un condensador parcial, se obtiene más azufre líquido del proceso. Esta secuencia de recalentamiento, reacción catalítica y condensación se repite en una segunda, tercera y hasta cuarta etapa catalítica. Normalmente, hasta tres etapas catalíticas son utilizadas ya que las siguientes agregan muy poco a la recuperación total de la planta.

La figura 1.3 es muy útil para entender la relación entre las temperaturas de operación, las reacciones involucradas y la recuperación esperada de azufre.

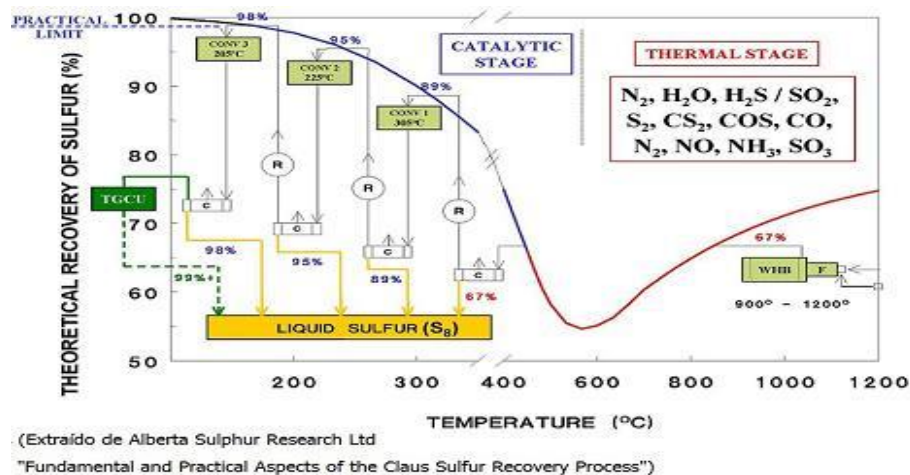


Figura 1.3: Aspectos prácticos en el proceso de recuperación de azufre *Claus*. (Chematek, 2013)

Salvo que el gas agrio se caliente o se utilice aire enriquecido con oxígeno, para alimentaciones con sulfuro de hidrógeno (H_2S) por debajo del 50%, las temperaturas de los

gases en el horno de reacción no alcanzarían los valores necesarios para operar en la Zona Térmica mostrada en la figura 1.1 ó figura 1.4.

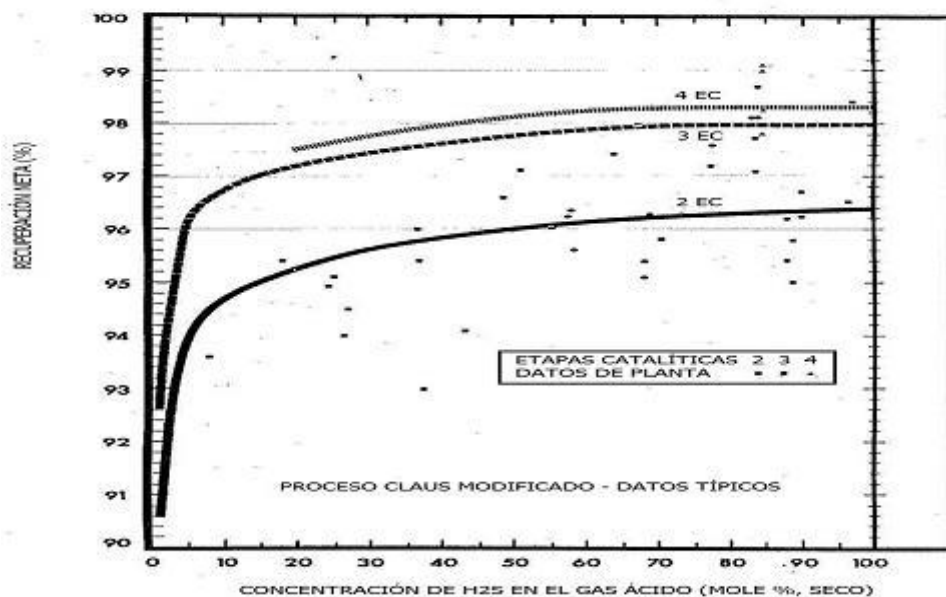


Figura 1.4: Datos típicos del proceso *Claus* Modificado. (Chematek, 2013).

Para solucionar esta limitación, se han desarrollado esquemas de proceso donde solamente un tercio de los gases agrios son enviados al horno de reacción junto con la cantidad de aire necesario para la conversión total del sulfuro de hidrógeno (H₂S) en dióxido de azufre (SO₂). El resto de la alimentación es enviada directamente a la primera etapa catalítica junto con los gases de combustión del horno de reacción, donde la reacción (1.3) permite la producción de azufre (Chematek, 2013).

El proceso *Claus* con dos etapas catalíticas, logra un porcentaje de recuperación de 94 a 95% peso, y con tres etapas catalíticas se alcanzan recuperaciones alrededor del 96 al 97% peso del azufre total de la alimentación. Cabe señalar que las conversiones citadas no toman en cuenta las pérdidas causadas por la presencia de sulfuro de óxido de carbono (COS) y el disulfuro de carbono (CS₂) y las conversiones globales deben ajustarse a la más baja por la cantidad de estas pérdidas. (Kohl y Nielsen, 1997).

1.2. Fundamentos del proceso de tratamiento de gas de cola.

El tratamiento de gas de cola surge con el objetivo de lograr mayores grados de recuperación, los cuales no son posibles con unidades *Claus* y así disminuir las emisiones de contaminantes y de esta forma poder cumplir con las regulaciones ambientales que cada vez son más estrictas. Estos tratamientos se pueden clasificar en tres grupos:

1.2.1. Los procesos de oxidación selectiva o directa (SOP).

Es el proceso en el cual se oxida el sulfuro de hidrógeno (H_2S) a azufre en presencia de un catalizador, es un modo rentable de mejorar la recuperación de azufre entre 98,5 a 99,3 % peso. (Chen, Chow y Wong, 2002).

Para que se aplique de forma eficiente es necesario que el contenido principal del gas de cola sea el sulfuro de hidrógeno (H_2S), ya que la reacción solamente se lleva a cabo entre el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el oxígeno (O_2). Lo anterior se logra manteniendo la relación molar de sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre (H_2S/ SO_2) en un valor mayor que 2, para que predomine la cantidad de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en relación al dióxido de azufre (SO_2), operando con deficiencia de oxígeno en la sección Claus.

Se necesita un catalizador de óxido de hierro III (Fe_2O_3) soportado en alúmina ($\alpha-Al_2O_3$), dióxido de silicio (SiO_2) o dióxido de titanio (TiO_2) generalmente, este es un catalizador reportado en la literatura como caro. Requiere temperaturas que van de 135 a 150 °C (408,15 a 423,15 K) y se lleva a cabo la siguiente reacción:



Con estos procesos se pueden alcanzar conversiones de equilibrio aproximadas de 98,5 a 99,3% peso. (Borsboom et al., 2003; Kohl y Nielsen, 1997).

1.2.2. Procesos de subpunto de rocío (SDP)

Con este tipo de proceso se alcanzan recuperaciones entre 98,5 % a 99,5 % peso, son procesos que favorecen el equilibrio de la reacción Claus a temperaturas bajas con un número de camas catalíticas adicionales. (Chen, Chow y Wong, 2002).

La operación en subpunto de rocío tiene como objetivo lograr un mayor equilibrio de la reacción Claus y por lo tanto incrementar la recuperación de azufre.

La conversión de equilibrio de la reacción Claus (sulfuro de hidrógeno, H_2S a azufre, S) incrementa al disminuir la temperatura por debajo del punto de rocío del azufre (117 °C o 390,15 K) en una región moderada. Según Kohl y Nielsen, 1997 se acerca al 100% a una temperatura de aproximadamente 121 °C (394,15 K).

Las camas de catalizador convencionales del proceso Claus se mantienen a una temperatura sobre el punto de rocío del azufre, para evitar la deposición de azufre líquido en la superficie del catalizador, ya que esto causa la desactivación del mismo. Sin embargo, esto impide alcanzar altas eficiencias que se lograrían trabajando a bajas temperaturas.

Como consecuencia de las bajas temperaturas, el azufre se deposita en el catalizador, pero esta deposición no afecta al proceso ya que se trabaja en una operación cíclica. Esta operación comprende regeneración periódica de cada cama por vaporización de los depósitos de azufre con una corriente de gas a elevada temperatura (de 316 a 343 °C o 589,15 a 616,15 K aproximadamente); posteriormente el azufre se condensa y se recupera.

Este proceso puede usarse como un adicional a la existente unidad *Claus*, o diseñarse dentro de un sistema integrado de alta eficiencia. Puede alcanzar conversiones de equilibrio aproximadas de 98,5 a 99,5 % peso.

1.2.3. Procesos de recirculación de sulfuro de hidrógeno.

Según *Quinlan*, 2004, el proceso de recirculación de sulfuro de hidrógeno es el proceso donde el sulfuro de hidrógeno se recircula al horno *Claus* después de pasar por un tratamiento principalmente con aminas selectivas. En este proceso se logran recuperaciones más altas, entre 99,5% a 99,99 % peso.

Este grupo de procesos primero convierte los compuestos de azufre en el gas de cola a sulfuro de hidrógeno (H₂S) mediante operaciones de hidrogenación e hidrólisis. Después mediante una solución de alcaloamina se absorbe selectivamente el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y parcialmente el dióxido de carbono (CO₂); posteriormente se separa de la solución de alcaloamina y se recircula a la unidad *Claus*. (*Kohl y Nielsen*, 1997).

Las alcaloaminas más utilizadas en tratamiento de gas de cola se muestran en la tabla 1.1, también se pueden emplear una mezcla de estas.

Tabla 1.1. Principales aminas empleadas en el tratamiento del gas. (Olmedo, 2010)

Tipo de amina	Ejemplos
Primaria	Monoetanolamina (MEA), Diglicolamina (DGA)
Secundaria	Dietanolamina (DEA), Di-isopropanolamina (DIPA)
Terciaria	Metildietanolamina (MDEA), Trietanolamina (TEA)

Según *Street*, 1995, los gases ácidos reaccionan con bases líquidas débiles para formar sales térmicamente regenerables. La reacción es exotérmica y se libera una cantidad de calor considerable. En el primer mecanismo se produce una transferencia directa de protón y en un segundo mecanismo de reacción del dióxido de carbono (CO₂) requiere

un hidrógeno poco estable en la estructura molecular de la amina. Esa reacción forma un ácido carbámico sustituido y es llamada reacción de formación de carbamato. Esta reacción ocurre solamente entre aminas primarias y secundarias.

Sin embargo, la absorción selectiva del sulfuro de hidrógeno (H_2S) en alcanolaminas es más rápida que la del dióxido de carbono (CO_2). Este fenómeno es más pronunciado con aminas secundarias y terciarias que con las aminas primarias. Dependiendo de la composición del gas, elección de la amina y diseño del absorbedor, la co-absorción del dióxido de carbono (CO_2) se limitará de un 10 a 40% del dióxido de carbono (CO_2) contenido en el gas de alimentación al absorbedor. (*Kohl y Nielsen, 1997*).

En la etapa de regeneración de la amina se emplea energía en forma de calor para invertir la reacción de la sal y formar las bases y ácidos originales. El uso de una cantidad significativa de energía para la regeneración de la amina es una desventaja del proceso. Esta familia de procesos tiene en común una hidrogenación inicial y unidad de hidrólisis para convertir todos los compuestos de azufre a sulfuro de hidrógeno (H_2S). Con estos procesos se alcanzan las mayores conversiones de equilibrio (99,9% peso).

1.3. Tecnologías comerciales de los procesos de tratamiento de gas de cola

A continuación se relacionan según Chematek , 2013, Olmedo, 2010, Castro G. et al.,2001, las principales tecnologías disponibles comercialmente para el tratamiento de gas de cola. (*Higman y Van der Burgt ,2008*).

1.3.1. Procesos *CLAUS* en operación por debajo del punto de rocío.

1.3.1.1. Procesos *CLAUS* por debajo del punto de rocío en fase líquida.

Proceso *CLAUSPOL (PROSERMAT)*: convierte lo que queda del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de azufre (SO_2) en el gas de cola del proceso *Claus* en azufre líquido, al continuar la reacción de Claus a baja temperatura (levemente superior a la temperatura de solidificación del azufre 120-130°C pero siempre por debajo de la temperatura de rocío del azufre gaseoso) se convierte en un solvente orgánico de baja volatilidad, superando así la limitación termodinámica del proceso *Claus*. Debido a que la separación de fases de los dos productos principales de la reacción (agua eliminada en

forma de vapor en la fase gaseosa y azufre que se deposita como una fase líquida separada) es simple, el proceso es continuo y no necesita ninguna regeneración del disolvente. El azufre de color amarillo brillante que se produce en el *CLAUSPOL* se mezcla con el azufre del proceso *Claus* alcanzando hasta un 99,9% de recuperación de azufre. (PROSERNAT, 2014).

1.3.1.2. Procesos CLAUS por debajo del punto de rocío sobre Lecho Catalítico.

El proceso consiste en utilizar dos o más convertidores catalíticos trabajando en paralelo, de modo que mientras en uno de ellos se produce la reacción *Claus* y la deposición del azufre sobre el lecho, el otro u otros (en dependencia de que se utilicen más de dos reactores catalíticos) se encuentran en una etapa de regeneración del catalizador, la cual se realiza mediante la inyección de gases calientes en el reactor para fundir el azufre que se deposita sobre el lecho catalítico y de esta forma poder removerlo, quedando el catalizador recuperado y listo para que comience un nuevo ciclo de reacción. Existen varias alternativas de proceso basados en este concepto, tal como se describe a continuación:

✓ Proceso *SULFREEN* (*Lurgi/SNEA* (P)): En este proceso, la reacción entre el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el dióxido de azufre (SO_2) se realiza a temperaturas en las que el azufre que se produce se deposita sobre el catalizador, tal como se describió anteriormente. El catalizador utilizado en las unidades *Sulfreen* modernas es básicamente alúmina, muy similar al catalizador *Claus* convencional. Sin embargo, este catalizador mantiene su actividad aún con un 50% de su superficie ocupada por azufre adsorbido, además de conservar su eficiencia luego de numerosos ciclos de adsorción/regeneración.

Mientras en un reactor ocurre la reacción *Claus*, el otro se encuentra “fuera de línea” y en proceso de regeneración, la cual se realiza ingresando gas calentado en un horno que vaporiza el azufre adsorbido. El gas con el azufre se envía a un condensador donde éste se recupera en estado líquido. El gas de regeneración es movido por un soplador que lo envía nuevamente al calentador para continuar con la operación de regeneración.

Para eliminar la deposición de sulfatos (que se depositan sobre la alúmina como sulfato (SO_4^{2-}) por la oxidación del dióxido de azufre (SO_2) con el oxígeno durante la adsorción del azufre (ecuación 1.5) se envía una pequeña cantidad de gas agrio conteniendo

sulfuro de hidrógeno (H₂S), para reducirlo a azufre (S) y dióxido de azufre (SO₂) de acuerdo con la ecuación 1.6:



Esta técnica de reducción es muy efectiva y mantiene la actividad del catalizador por un largo período de tiempo.

Para aumentar aún más el nivel de remoción de los compuestos sulfurados, especialmente el sulfuro de carbonilo y el disulfuro de carbono, se han introducido variantes tales como el *HydroSulfreen* y *OxySulfreen*, que si bien incrementan el costo del tratamiento, permiten obtener recuperaciones entre el 99,7% y el 99,9%. (*Chematek*, 2013).

✓ *Proceso CBA (Cold Bed Adsorption) (AMOCO)*: Este proceso es similar al *Sulfreen* debido a que alguno de los convertidores catalíticos opera por debajo del punto de rocío del azufre, pero se diferencia en la forma de eliminar el depósito de azufre adsorbido sobre el lecho de catalizador.

En este diseño, se utiliza una fracción del gas caliente que se produce en la unidad *Claus* convencional.

Existen numerosas versiones del proceso, dependiendo de la concentración del sulfuro de hidrógeno (H₂S) en la alimentación y de la eficiencia requerida en la unidad.

Dos de las configuraciones más comunes, de acuerdo al proveedor, consisten en cuatro convertidores, estando el tercero y cuarto operando cíclicamente en adsorción, regeneración y enfriamiento; y en tres convertidores con el segundo y tercero cambiando su modo de operación entre adsorción, regeneración y enfriamiento.

✓ *Proceso MCRC (Maximum Claus Recovery Concept) (Delta Projects)*: Este proceso es similar al CBA de AMOCO, en cuanto utiliza gases calientes de la sección *Claus* convencional.

Una diferencia importante es que los gases calientes de la etapa *Claus* son enfriados para recuperar azufre y luego recalentados para fundir el azufre adsorbido en los lechos que trabajan por debajo del punto de rocío.

De esta forma, el convertidor que se está regenerando actúa también favoreciendo la reacción *Claus* Modificada.

Otra diferencia es que no existe etapa de “enfriamiento”, sino que los lechos van cambiando de “regeneración” a “adsorción”. (*Chematek*, 2013).

1.3.2. Oxidación directa de H₂S a azufre.

✓ *Proceso SUPERCLAUS 99 (Comprimo).*

Es un proceso continuo de oxidación catalítica selectiva o directa que comprende dos secciones básicas:

1. Un proceso Claus convencional con dos o tres reactores catalíticos.
2. Un reactor de oxidación catalítica selectiva para convertir sulfuro de hidrógeno (H₂S) a azufre empleando un catalizador basado en alúmina o sílica con óxidos de hierro como fase activa. (*Borsboom et al.*, 2003).

1.3.3. Oxidación de compuestos sulfurados a SO₂.

✓ *Proceso de Lavado de SO₂ CLINTOX (Linde Process Plants).*

Sistema de Lavado del dióxido de azufre (SO₂) *CANSOLV (Cansolv Technologies)*:
En este proceso, los gases de cola son incinerados de modo de obtener una corriente gaseosa en la que todos los compuestos sulfurados se convierten en dióxido de azufre (SO₂).

El gas es enfriado y enviado a una absorbidora donde se pone en contacto con un solvente químico (*Cansolv*, amina terciaria) para realizar la remoción del dióxido de azufre (SO₂) de los gases de cola incinerados.

En las condiciones operativas de la torre absorbidora, el dióxido de azufre (SO₂) es absorbido en el solvente y el gas tratado es enviado a una chimenea para su venteo a la atmósfera.

La ventaja del uso de un solvente químico en lugar de uno físico (absorbe el contaminante como gas en solución, sin que se presenten reacciones químicas) es la mayor selectividad del sorbente frente a otros compuestos presentes en el gas a tratar, lo que resulta en un menor tamaño de los equipos y un menor costo operativo. (*Chematek*, 2013; *Olmedo*, 2010).

1.3.4. Reducción e Hidrólisis de compuestos sulfurados a H₂S.

1.3.4.1. Recuperación de azufre por Oxidación Selectiva.

✓ *Proceso SUPERCLAUS 99.5 (Comprimo)*

Este proceso es una mejora al proceso *SUPERCLAUS 99* y coloca un reactor de hidrogenación, antes del catalizador de oxidación selectiva. (*Chematek*, 2013).

✓ *Proceso BSR/SELECTOX (Beavon Sulfur Recovery) (Unocal/Parsons).*

Consiste en una etapa *Claus* convencional seguida por el proceso BSR de hidrogenación, más etapas de enfriamiento (condensación y columna de enfriamiento) para posteriormente entrar al reactor Selectox de oxidación catalítica selectiva. Cuando se requiere el gas puede procesarse en una etapa *Claus* final.

Debido a que el proceso incluye una etapa de hidrogenación, no es tan rígido el control de la relación de sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre (H_2S/SO_2) en un valor igual a dos como en otros procesos (Kohl y Nielsen, 1997).

✓ *Proceso MODOP (Mobil Oil Direct Oxidation Process) (MOBIL).*

Es un proceso similar al Selectox, consiste en etapas de hidrogenación, deshidratación, oxidación directa y si son necesarias otras etapas *Claus* y finalmente incineración. En este proceso el control de la relación de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre (H_2S/SO_2) en un valor de dos no es tan estricto como en el proceso *Claus*; sin embargo es necesario mantener esta relación entre 1,5:1 a 2:1 antes de entrar a la etapa de oxidación directa (Kohl y Nielsen, 1997).

En la etapa de hidrogenación se emplea un catalizador tradicional de Hidrodesulfurización (HDS) y en la etapa de oxidación directa un catalizador comercial basado en óxido de titanio (TiO_2), al igual que en las etapas *Claus* posteriores.

1.3.4.2. Recuperación del H_2S por absorción en alcanolaminas más reciclo.

✓ *Proceso SCOT (Shell Claus Off-Gas Treating) (SHELL).*

Se basa en la conversión catalítica de compuestos de azufre contenidos en el gas de cola a sulfuro de hidrógeno (H_2S) que se absorbe selectivamente en una solución de alcaolamina (MDEA, Metildietanolamina o DIPA, Di-Isopropil Amina), con solo absorción parcial del dióxido de carbono (CO_2). El gas ácido se separa de la solución de amina y se recicla a la unidad *Claus* (Kohl y Nielsen, 1997).

Las etapas del proceso son:

1. Calentamiento de gas en línea. Se efectúa para reducir el suministro de gas requerido en la siguiente etapa catalítica.
2. Reactor de hidrogenación. Reduce los compuestos de azufre a sulfuro de hidrógeno (H_2S).
3. Enfriamiento. Se realiza mediante una caldera de calor residual y una torre de

enfriamiento.

4. Absorbedor de aminas. Todo el sulfuro de hidrógeno (H_2S) se remueve y se absorbe parcialmente el dióxido de carbono (CO_2). (Kohl y Nielsen, 1997).

✓ Proceso *BSR/MDEA (Parsons)*.

En este diseño, la hidrogenación e hidrólisis de los compuestos sulfurados contenidos en el gas de cola es realizada por el proceso BSR.

La absorción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) generado es realizada en una torre de contacto con circulación de Metildietanolamina (MDEA), lográndose resultados similares a los indicados para el proceso SCOT. (Olmedo, 2010).

✓ Proceso *BSR/FLEXSORB (EXXON/Parsons)*.

En esta variante, el solvente utilizado es uno de la familia de aminas estéricamente obstaculizadas (*Sterically Hindered Amines*) desarrolladas por la EXXON que se comercializan con el nombre de *FlexsorbSE*.

Estas aminas son más selectivas al sulfuro de hidrógeno (H_2S) que la Metildietanolamina (MDEA) y por lo tanto recicla menos dióxido de carbono (CO_2) a la carga de la unidad *Claus*, lo que puede ser una ventaja en casos de alto contenido de este contaminante. (Chematek, 2013).

✓ Proceso *SULTEN (Ford, Bacon & Davis, Inc.)*.

Es un proceso similar al *SCOT* y *BSR/MDEA*, pero a diferencia de éstos, el reactor de hidrogenación e hidrólisis está dividida en dos sectores independientes, cargados con catalizadores diferentes. La primera sección tiene un catalizador de hidrólisis para transformar el sulfuro de óxido de carbono (COS) y disulfuro de carbono (CS_2) en sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2). El segundo sector utiliza un catalizador de hidrogenación convencional para convertir al dióxido de azufre (SO_2) y al azufre en sulfuro de hidrógeno (H_2S).

El sorbente utilizado para la absorción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) tiene una formulación propietaria de *Dow (Ucarsol HS-103)* con una alta selectividad y eficiencia de remoción de este compuesto. (Chematek, 2013)

✓ Proceso *RESULF (TPA)*.

Proceso Similar al *SCOT* y *BSR/MDEA* descritos anteriormente. El gas de cola de la planta *Claus* se calienta, se mezcla con un gas reducido y pasa a través de una cama catalítica donde el vapor de azufre, dióxido de azufre (SO_2), sulfuro de óxido de

carbono (COS) y dióxido de azufre (CS₂) se convierten a sulfuro de hidrógeno (H₂S) y pasan a través de un absorbedor de amina selectiva (*Kohl y Nielsen, 1997*).

El grupo de tecnologías *Resulf* incluye:

Resulf-MM. Proceso de recuperación de azufre que emplea reducción/absorción de estos compuestos mediante aminas. Puede alcanzar una eficiencia de recuperación global de 99%. (*Olmedo, 2010*).

1.3.4.3. Otros procesos de recuperación del sulfuro de hidrógeno (H₂S).

✓ Proceso BSR/*STRETFORD*: La característica particular de este proceso es que utiliza el potencial “redox” de las soluciones orgánicas de quinona o derivados para la oxidación del sulfuro de hidrógeno (H₂S) a azufre. El proceso *STRETFORD* utiliza la 2,7 Di-Sulfónico - 9,10 Antraquinona (ADA) y sales de vanadio que en forma conjunta oxidan al sulfuro de hidrógeno (H₂S) a azufre. (*Olmedo, 2010*).

✓ Procesos de Oxidación - Reducción en fase acuosa: En este grupo de procesos se incluyen los que utilizan soluciones acuosas de sales de hierro y que mediante un mecanismo similar de intercambio de electrones (proceso *REDOX*) oxida al sulfuro de hidrógeno (H₂S) a azufre. Estos procesos están siendo utilizados cada vez más ya que pueden tratar hidrocarburos gaseosos agrios sin necesidad de utilizar previamente una unidad de aminas para la remoción del sulfuro de hidrógeno (H₂S), o como tratamiento de gases de cola. (*Chematek, 2013*).

1.3.5. Recuperación de azufre por reducción/oxidación catalítica.

✓ Proceso *PRO-Claus (Parsons)*

En este proceso, se combinan tres etapas: unidad *Claus* convencional, reducción selectiva de dióxido de azufre (SO₂) y oxidación selectiva del sulfuro de hidrógeno (H₂S) en un solo esquema de proceso.

De esta manera, la remoción del sulfuro de hidrógeno (H₂S) de los gases agrios no depende de la hidrogenación de gases de cola, la operación de la unidad *Claus* con bajo caudal de aire (“*Shift-Claus*”) o de ciclos de absorción/recuperación como en los procesos que operan por debajo del punto de rocío del azufre.

El proceso se compone de:

Primer paso: Una sección *Claus* conformada por un horno de combustión y uno o dos convertidores catalíticos.

Segundo paso: Una etapa de reducción selectiva que convierte el dióxido de azufre (SO_2) a azufre

Tercer paso: Una etapa de oxidación selectiva que convierte el sulfuro de hidrógeno (H_2S) a azufre

El proceso aprovecha la formación de hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO) en el horno de reacción como gas reductor para el Segundo paso, además de utilizar un catalizador de nueva generación mucho más selectivo. (Chematek, 2013)

Es importante señalar que en el caso de las tecnologías que aparecen marcadas en negrita y cursiva no se describen debido a que fueron desechadas por el autor ya que, según *Chematek* (2013), las mismas son tecnologías norteamericanas a las cuales no se tiene acceso por el embargo comercial con Cuba. Son muy eficientes pero su *Know how* no es de dominio público.

1.4. Principales proveedores para la tecnología Claus seguidas de tratamiento de gas de cola.

Dentro de los principales licenciantes y/o proveedores con gran experiencia y reconocimiento internacional en plantas de recuperación de azufre con tecnología *Claus* y plantas de tratamiento de gas de cola, se encuentran:

1) *LURGI* (Alemania), presenta instalada bajo su licencia más de 160 unidades comerciales de recuperación de azufre, lo cual muestra experiencia probada, tanto en la recuperación de azufre como en el tratamiento de los gases de cola. Dentro de los esquemas tecnológicos que muestra en sus fichas comerciales están:

- ✓ Unidades *Claus* de dos etapas basada en su propia tecnología.
- ✓ Unidad de tratamiento de gas de cola (*TGT*, *Tail GasTreatment*) basada en su tecnología *LURGI* (*LTGT*, *LURGI Tail GasTreatment*).
- ✓ Incineradores térmicos
- ✓ Unidades de desgasificación basado en tecnología Aquisulf de *LURGI*.

Plantean que el proceso catalítico de gases de cola permite obtener rendimientos de azufre por encima del 99,9%. *LURGI* ofrece sistemas de absorción química que permite eliminar los remanentes de sulfuro de hidrógeno (H_2S). La desgasificación garantiza

niveles de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en el azufre líquido inferiores a 10 ppm peso. Además proporciona soporte adicional de servicios y asistencia de ingeniería durante las fases de diseño, construcción, arranque y post-arranque. Propone servicio de capacitación al personal durante las fases antes mencionadas. (LURGI, 2009).

2) *WORLEY PARSONS* (Australia), presenta instalada bajo su licencia más de 28 unidades comerciales de recuperación de azufre. Dentro de los esquemas tecnológicos que muestra en sus fichas comerciales están:

- ✓ *WorleyParson Claus sulphur recovery.*
- ✓ *WorleyParsons BSR / Amine*
- ✓ *WorleyParsons sulphur degassing.*

Su propuesta de Claus se caracteriza por tener quemadores de gases ácidos de alta intensidad, además que ofrecen un sistema confiable de control de combustión (H_2S/SO_2). Obtienen una baja temperatura en el condensador final de azufre. (Parsons, Worley; 2009).

3) *PROSERMAT* (Francia), presenta instalada bajo su licencia más de 35 unidades comerciales de recuperación de azufre, es una empresa subsidiaria del Instituto Francés de Petróleo. Dentro de los esquemas tecnológicos que muestra en sus fichas comerciales esta la tecnología *SmartSulf*TM, tecnología que trabaja por debajo del punto de rocío sobre Lecho Catalítico bajo el mismo principio que fue explicado en el acápite 1.3.1.2. En el mismo se utilizan dos reactores: el primero que opera en caliente y el segundo que opera en frío.

En la etapa térmica los gases ácidos se queman con aire para producir azufre a altas temperaturas mediante la reacción Claus. Luego el sulfuro de óxido de carbono (COS) y disulfuro de carbono (CS_2) de los gases de proceso se hidrolizan a alta temperatura en la primera zona del reactor *SmartSulf*TM que opera en modo caliente. Después en la segunda zona de este reactor se produce la reacción Claus en modo caliente *SmartSulf*TM donde el calor de reacción se elimina continuamente por termoplacas internas, aumentando así la conversión del azufre.

Cuando el modo frío reactor *SmartSulf*TM está saturado con azufre líquido, un conmutador entre el modo de caliente y frío se realiza automáticamente mediante la rotación de las válvulas de cuatro direcciones, lo que permite el inicio de un nuevo ciclo.

Principales ventajas.

- ✓ Rendimiento de recuperación de azufre por encima del 99,5%
- ✓ Destrucción completa del sulfuro de óxido de carbono (COS) y disulfuro de carbono (CS₂).
- ✓ Tecnología probada, que opera con éxito en plantas comerciales desde 1995.
- ✓ CAPEX más bajo, aproximadamente un 15% más alta que la unidad de *Claus*.
- ✓ Bajo costo de operación, el proceso es totalmente automático y casi no necesita de seguimiento.
- ✓ Alta fiabilidad, menos equipos y proceso totalmente automático.
- ✓ El uso de catalizadores *Claus* convencional.
- ✓ Alta fiabilidad también significa baja reparación y costo de mantenimiento. La planta es fácil de operar, por lo tanto el personal requerido es sólo aproximadamente de 0,2 hombre / turno de campo y sala de control.

Hasta la fecha existen 11 referencias que utilizan la tecnología *SmartSulf*[™] de las cuales dos se encuentran en funcionamiento.

PROSERMAT también proporciona soporte adicional de servicios y asistencia de ingeniería durante etapas de diseño, construcción, arranque y post arranque citado de *PROSERMAT*, (2014).

4) *SIIRTEC NIGI* (Italia), posee una tecnología propia, *HCR*[™] (*High Claus Ratio*) basado en el proceso de absorción con amina, capaz de mejorar la recuperación de azufre de hasta 99,9 %.

Tabla 1.2. Tecnología disponible y Eficiencia de Recuperación de Azufre. *SIIRTEC NIGI* (2014)

Tecnología disponible	Eficiencia de Recuperación de Azufre (OSRE)
Unidades <i>Claus</i> con dos Reactores	95 – 96 %
Unidades <i>Claus</i> con tres reactores	97 – 98 %
Proceso de Oxidación Directa	98 - 99, 2 %
Proceso de tratamiento de gas de cola (<i>SIIRTEC NIGI'S HCR</i> [™] <i>High Claus Ratio</i>)	hasta 99, 9 %

Desde los años 90 hasta la actualidad, *SIIRTEC NIGI* ha hecho el diseño, suministro y puesta en funcionamiento de plantas de recuperación de azufre que aplican tecnología de combustión de aire y/o enriquecimiento de oxígeno.

La tecnología *Claus* utilizando enriquecimiento oxígeno tiene las siguientes ventajas:

- ✓ Costos de capital reducidos para *Claus* y tratamiento de gas de cola (TGT).
- ✓ Necesidad de espacio reducido.
- ✓ Reducción del fuel requerido para el incinerador.
- ✓ Mayor destrucción de contaminantes (amoníaco (NH_3) y otros).
- ✓ Aumento en la disponibilidad de vapor de alta presión.
- ✓ Una mayor flexibilidad para manejar las variaciones de gas de alimentación.

SIIRTEC NIGI tiene más de 40 años de experiencia en las plantas *Claus*. La Unidad de Recuperación de Azufre se basa en la reacción de *Claus* que consiste en una combustión parcial de sulfuro de hidrógeno (H_2S) con aire para formar dióxido de azufre (SO_2) y generar una reacción posterior entre el sulfuro de hidrógeno (H_2S) residual y el dióxido de azufre (SO_2) generado para producir azufre. La eficiencia de la planta va desde 95 hasta 98%, dependiendo del número de reactores y la composición de la alimentación. El sulfuro de hidrógeno (H_2S) residual contenido en el gas de cola de *Claus* puede procesarse adicionalmente, ya sea por una unidad de tratamiento de gas cola o directamente enviado al incinerador de acuerdo con el límite de emisión de dióxido de azufre (SO_2) a la atmósfera.

Los servicios prestados por *SIIRTEC NIGI* también incluyen:

- ✓ Estudios de factibilidad.
- ✓ Estudios de proceso y selección de tecnología.
- ✓ Diseño básico.
- ✓ Ingeniería de detalle.
- ✓ Compras y abastecimiento.
- ✓ Suministro de equipos de proceso.
- ✓ Suministro de unidades y módulos montados sobre patines.
- ✓ Construcción.
- ✓ Supervisión de la construcción.
- ✓ Asistencia de puesta en marcha.
- ✓ La formación del personal del cliente.
- ✓ Servicio post-venta (repuestos, reparación, renovación). (*SIIRTEC NIGI*, 2014).

De acuerdo con las revisiones de las fichas técnicas – económicas y teniendo en cuenta los niveles de recuperación de azufre, los años de experiencia en estas plantas (operación, ingeniería y construcción), el análisis realizado en el acápite 1.3 donde se identifican que las tecnologías de la *WORLEY PARSONS* fueron desechadas por contener componentes americanos o sus licenciantes mantener vínculo que afectan las relaciones comerciales con Cuba y considerando que en el proceso de licitación que se realizó en el tercer trimestre del 2014, *LURGI* no mostró interés de participación. El autor considera que las propuestas de los licenciantes y/o proveedores de *PROSERMAT* y *SIIRTEC NIGI* satisfacen los requerimientos y que sus paquetes tecnológicos serán los que se evaluarán durante el desarrollo de este trabajo en aras de demostrar cuál de los dos es más factible desde el punto de vista tecnológico y económico.

1.5. Regulaciones ambientales sobre la emisión de H₂S, SO₂.

En el mundo, el control de las emisiones a la atmósfera se lleva a cabo por medio de regulaciones federales, para lo cual se han formulado acuerdos y normas en materia ambiental cuyo objetivo es impedir que se emitan grandes cantidades de estos contaminantes al aire. Cuba no posee normativas para la calidad del aire en fuentes fijas como las plantas de azufre, tanques de almacenamiento de azufre líquido y plantas de craqueo catalítico, solo cuenta con las normas para calidad del aire y emisiones máximas admisibles de contaminantes a la atmósfera en fuentes fijas puntuales de instalaciones generadoras de electricidad y vapor (NC-TS 803: 2010) y la norma para la Seguridad y salud en el trabajo, sustancias nocivas en el aire de la zona de trabajo y evaluación de la exposición laboral. Requisitos generales (NC 872:2011). En el caso del proyecto Expansión de la Refinería Cienfuegos, incluyó en su base normativa el Decreto Venezolano 638:1995 que tiene por objeto establecer las normas para el mejoramiento de la calidad del aire, y la prevención y control de la contaminación atmosférica producida por fuentes fijas y móviles capaces de generar emisiones gaseosas y partículas.

Según (Decreto Venezolano 638:1995) la emisión de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en una refinería de petróleo, tendrá un valor máximo igual a 7,5 mg/m³ para las plantas existentes y 5 mg/m³ para las plantas nuevas, para tanques de almacenamiento de azufre líquido, tanques de almacenamientos para productos provenientes de conversión profunda y Plantas *Claus*.

Según (Decreto venezolano 638:1995) la emisión de dióxido de azufre (SO₂) en una refinación de petróleo podrá tener un valor máximo de 5000 mg/m³ para plantas existentes y 4200 mg/m³ proceso de craqueo Catalítico y plantas de recuperación de azufre. Además se analizaron especificaciones que establecen otras normas, entre ellas, las normas de la Agencia de Protección Medioambiental de la Florida (EPA), Regla 62-204-800/2010, que establece solo hasta 300 ppmv de SO₂ y 10 ppmv de H₂S, cuando se prescinde del incinerador; así como la norma SEMARNAT 148 de México y el Decreto N° 238/1995 de Venezuela, por solo citar algunas de la región.

1.6. Simuladores de Procesos.

Existe una gran variedad de simuladores de procesos comerciales, algunos de las cuales son poderosas herramientas de cálculo, con inmensos bancos de datos que contienen las propiedades físicas de miles de compuestos y sustancias químicas, selección de modelos termodinámicos, cálculos de equipos, análisis de costo, estado de agregación y condiciones de operación, que le dan al simulador la ventaja de una gran versatilidad. A continuación se describe de forma sintetizada alguno de los simuladores que mayor eso tiene en la industria petroquímica y de refinación de petróleo.

✓ *HYSYS Refinery*

HYSYS Refinery adquirido por *Aspen Technology* en el 2004 es un *software* para la simulación de plantas petroquímicas y afines. Este simulador cuenta con una interfaz muy amigable para el usuario. Es un simulador bidireccional, ya que el flujo de información va hacia delante y hacia atrás. De esta forma, puede calcular las condiciones de una corriente de entrada a una operación a partir de las correspondientes a la corriente de salida sin necesidad de cálculos iterativos. Posee un entorno de simulación modular tanto para estado estacionario como para régimen dinámico. (Henao, C. y Vélez, J., 2002), (Benz, S.J.; Francesconi, J., 2001).

✓ *CHEMCAD*

CHEMCAD nace en 1984 cuando un profesor universitario formó un equipo para desarrollar un simulador de procesos para computadoras personales PC. El simulador fue vendido a la sección de software de *McGraw Hill* (COADE) y luego siguió siendo desarrollado y distribuido por *Chemstations Inc.* *CHEMCAD* ha venido evolucionando

durante estos años para convertirse en un paquete de módulos que abarca cálculo y diseño de intercambiadores de calor (*CC-THERM*), simulación de destilaciones dinámicas (*CC-DCOLUMN*), simulación de reactores por lotes (*CC-ReACS*), simulación de destilaciones por lotes (*CC-BATCH*), simulación de redes de tuberías (*CC-SAFETY NET*). Recientemente ha sido puesta a la venta la versión 6 de *CHEMCAD* con una nueva interface de usuario y otras propiedades adicionales. Este sistema es muy usado en todo el mundo, para el diseño, operación y mantenimiento de procesos químicos en una gran variedad de industrias incluyendo la exploración de petróleo y gas; y naturalmente en procesos químicos, farmacéuticos, biocombustibles y procesos de fábricas industriales. Este software permite que el usuario realice con facilidad las evaluaciones de equipos tecnológicos involucrados en el proceso de endulzamiento de gases agrios, esto se debe a que tiene incluido dentro de su paquete termodinámico, el paquete *Amine*. De forma general este *software*, como una herramienta de productividad tiene muchas ventajas entre las que cabe mencionar las siguientes:

- Incremento en la productividad por el uso de información obtenida a partir de la simulación diaria de cálculos relacionados con las condiciones de operación.
- Maximizar la rentabilidad de las operaciones por el diseño más eficiente de nuevos procesos y equipos.
- Reducción de costos e inversiones de capital por la optimización y solución de los cuellos de botella existentes en los procesos y en los equipos. (*Chemstations, Inc, 2005*).

✓ *AspenPlus*

El Sistema Avanzado para Ingeniería de Procesos - *Advanced System for Process Engineering (ASPEN)* es un mercado líder en herramientas de modelado de proceso de diseño conceptual, optimización y monitoreo de desempeño para la industria química, polímeros, especialidades químicas, metales y minerales. Desarrollado en la década de 1970 por investigadores del *Massachusetts Institute of Technology (MIT)* y comercializado desde 1980 por una compañía denominada *AspenTech*. *Aspen Plus* es un simulador estacionario, secuencial modular (en las últimas versiones permite la estrategia orientada a ecuaciones). Actualmente es posible que sea el más extendido en la industria. Se ha utilizado para modelar procesos en industrias: química y petroquímica, refinado de petróleo, procesamientos de gas y aceites, generación de energía, metales y minerales, industrias del

papel y la pulpa y otros. *Aspen Plus* tiene la base de datos más amplia entre los simuladores de procesos comerciales, e incluye comportamiento de iones y de electrolitos. Además modela y simula cualquier tipo de proceso para el cual hay un flujo continuo de materiales y energía de una unidad de proceso a otra. Posee herramientas para cálculos de costes y optimizaciones del proceso, generación de resultados en forma gráfica y en tablas y otros. (*Pacheco, H. S, 2006*).

1.7. Conclusiones Parciales del Capítulo I

1. El estudio realizado sobre el proceso *Claus* permitió conocer que el *Claus* Modificado es una tecnología de conocimiento público y que puede ser diseñada por cualquier proveedor de ingeniería con la capacidad y la experiencia necesaria.
2. El análisis bibliográfico acerca del tratamiento de gas de cola demostró que a diferencia de la tecnología *Claus* estas son tecnologías licenciadas y que en muchos casos sus proveedores y/o licenciantes mantienen relaciones que impiden las negociaciones con Cuba.
3. El proceso de recuperación de azufre utilizando el proceso *Claus* modificado con dos etapas catalíticas pudieran obtener recuperaciones entre un 94 y 96 %, y con tres etapas catalíticas pudieran recuperarse de un 96 a un 98 %, pero trabajar con más de tres etapas catalíticas no es recomendable según la relación costos / beneficios, ya que estas agregan muy poco a la recuperación total de la planta.
4. De acuerdo con las revisiones de las fichas técnicas – económicas presentadas por los principales licenciantes y/o proveedores de la tecnología *Claus* y tratamiento de gas de cola se seleccionaron para evaluar durante el desarrollo de este trabajo los paquetes tecnológicos de *PROSERMAT* y *SIIRTEC NIGI* en aras de demostrar cuál de los dos es más factible desde el punto de vista tecnológico y económico.
5. La búsqueda realizada sobre las normas existentes en Cuba para calidad de aire en fuentes fijas arrojó que no se cuenta con normas de calidad de aire en fuentes fijas como las plantas de azufre, tanques de almacenamiento de azufre líquido y plantas de craqueo catalítico, por lo que el proyecto Expansión de la Refinería Cienfuegos, incluyó en su base normativa el Decreto Venezolano 638:1995.
6. Después de haber analizado las características de los simuladores de proceso aplicables a la industria química se selecciona el simulador *CHEMCAD* para darle

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

solución al problema planteado. Este simulador es fácil de usar en procesos de tratamiento de gases ácidos, esto se debe a que contiene el paquete termodinámico *Amine*.

CAPÍTULO II: DISEÑO METODOLÓGICO

2.1. Descripción del proceso tecnológico de los proveedores y/o Licenciantes.

2.1.1. Descripción del proceso de *SIIRTEC NIGI* (1^{ra} Variante).

La variante tecnología propuesta por *SIIRTEC NIGI* consiste en un Proceso *Claus* Modificado seguido de una unidad de tratamiento de gas de cola, un proceso de desgasificación de azufre y un incinerador.

2.1.1.1. Proceso Claus modificado.

De acuerdo con el proveedor y Licenciante *SIIRTEC NIGI* los gases ácidos provenientes de la unidad de regeneración con amina (*GSU Gas Sweetening Unit*) y de la despojadora de aguas ácidas, serán alimentados al horno donde ocurrirá la combustión parcial (quemados con aire ambiente o el aire más oxígeno) con el fin de convertir 1/3 del sulfuro de hidrógeno (H_2S) a dióxido de azufre (SO_2). Posteriormente, se produce azufre de acuerdo con la reacción Claus entre 2/3 del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el dióxido de azufre (SO_2) producido (figura 2.1). También se logra la combustión completa del amoníaco y los hidrocarburos contenidos en el gas de alimentación. Generándose además vapor de alta presión en una caldera de calor residual (WHB) que enfría el gas de proceso desde la alta temperatura de la llama hasta la temperatura de entrada del reactor catalítico (convertidor). La conversión del sulfuro de hidrógeno a azufre que comienza en el horno de reacción térmica es continuada por la adición de dos o tres etapas de reacción catalítica. Cada convertidor es precedido por un recalentador y seguido por un condensador de azufre.

Condiciones de funcionamiento: La temperatura dentro de la cámara de combustión depende del tipo y la cantidad de especies que acompañan al sulfuro de hidrógeno (H_2S) y al oxígeno (O_2). Generalmente, la temperatura de operación está en el intervalo de 1000 a 1100 °C, para ser aumentado aproximadamente a 1400 °C en el caso del amoníaco (NH_3) que está presente en el gas de alimentación. La caída de presión total de gas de proceso depende del número de etapas del convertidor. Típicamente, la caída de presión puede variar entre 0,3 y 0,5 bar.

Eficiencia de recuperación del azufre: depende de la composición de la corriente de alimentación y el número de etapas catalíticas, típicamente está en el rango de 95 a 98 %.

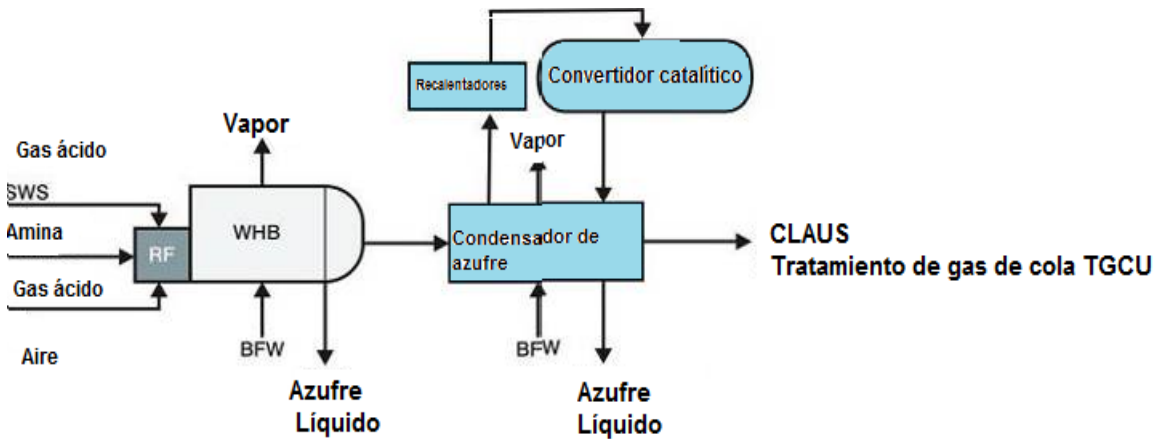


Figura 2.1: Esquema tecnológico del *Claus* Modificado. (SIIRTEC NIGI, 2014)

2.1.1.2. Tratamiento de gas de cola (TGPU) mediante la tecnología HCR™ (Relación alta Proceso *Claus*).

Aplicación: Para cumplir con los requerimientos ambientales y eliminar los compuestos de azufre que aún quedan en el gas de cola.

Descripción: La tecnología HCR™ se compone de tres secciones (figura 2.2):

- ✓ **Primera sección:** ocurre la hidrogenación e hidrólisis de los compuestos de azufre presentes en los gases de cola: sulfuro de óxido de carbono (COS), disulfuro de carbono (CS₂), azufre (S_x) y dióxido de azufre (SO₂). El gas de cola se calienta hasta aproximadamente 240 °C y se alimenta a un reactor catalítico. No se requiere una fuente externa de hidrógeno mientras se opere la unidad Claus en modo HCR. El gas pasa a través de una caldera de calor residual y se enfría a aproximadamente hasta 40 °C en un contacto directo en la torre.
- ✓ **Segunda sección:** Enfriamiento del gas de proceso y eliminación de agua. El gas reducido se enfría en una WHB y se alimenta a una torre de eliminación de agua donde se completa el enfriamiento del gas a 40 °C y la mayoría del agua se condensa. El enfriamiento y la condensación del agua se logra mediante enfriamiento directo con agua.

- ✓ **Tercera sección:** Eliminación del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y recirculación a la unidad *Claus*. El gas se lava en un absorbedor empleando una solución de alcaamina (amina pobre) que absorbe selectivamente el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el resto de los gases son enviados al incinerador. La amina rica en sulfuro de hidrógeno (H_2S) es enviada a la unidad de regeneración de amina, donde se desorbe el sulfuro de hidrógeno (H_2S) que luego se recircula a la unidad *Claus* y la amina pobre se recircula al absorbedor para comenzar el ciclo nuevamente.

El proceso requiere el ajuste de los criterios de funcionamiento de la unidad *Claus*, principalmente en la disminución del caudal de aire de combustión y por lo tanto el aumento de la relación sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre (H_2S/SO_2) en los gases de cola.

Auto-generación de hidrógeno: se logra en el horno de reacción *Claus* mientras opera en modo HCR.

Condiciones de funcionamiento: La caída de presión de la unidad es de 0,20 a 0,30 bar y la presión operativa es casi la atmosférica. El gas tratado contiene menos de $348,25 \text{ mg/m}^3$ de sulfuro de hidrógeno (H_2S).

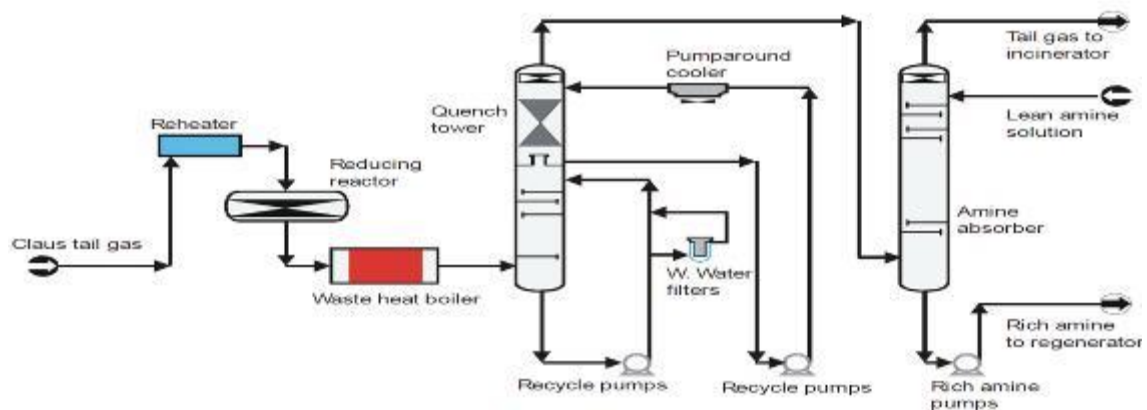


Figura 2.2: Esquema tecnológico de la Unidad de tratamiento de gas de cola con tecnología HCR (*High Claus Ratio*). (SIIRTEC NIGI, 2014).

2.1.1.3. Proceso de desgasificación de azufre *SIIRTEC NIGI*.

Aplicación: La eliminación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y poli-sulfuros de hidrógeno (H_2S_x) disuelto en azufre líquido basado en pre-flash de azufre líquido seguido por arrastre con aire.

Seguridad: El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas altamente tóxico y potencialmente explosivo. Una concentración de $835,79 \text{ mg/m}^3$ es letal y se vuelve explosiva a una concentración de aproximadamente 3,5 % vol en el aire.

Los poli-sulfuros de hidrógeno (H_2S_x) disueltos se descomponen durante el almacenamiento y el H_2S se libera durante la carga, descarga y transporte, lo que conduce a condiciones potencialmente peligrosas.

Producto: azufre líquido que contiene 10 ppm en peso de sulfuro de hidrógeno (H_2S) o menos.

Descripción: azufre líquido que fluye desde la planta *Claus* a la fosa, contiene azufre típicamente entre 250 y 350 ppm en peso de sulfuro de hidrógeno más poli-sulfuros de hidrógeno ($H_2S + H_2S_x$). El azufre se desgasifica usando una sección de contacto a través de bandejas dentro de una caja de hormigón o, alternativamente, en una columna de acero. Luego el azufre del pozo se bombea en la caja de desgasificación en el que se rocía primero y posteriormente se pone en contacto con aire caliente comprimido. Este aire promueve la descomposición de polisulfuros y libera el sulfuro de hidrógeno (H_2S) disuelto. El azufre desgasificado se devuelve a la sección de productos de la fosa de azufre con menos de 10 ppm en peso de sulfuro de hidrógeno (H_2S). No se requiere la adición de productos químicos (figura 2.3).

Condiciones de funcionamiento: La temperatura de funcionamiento en el cuadro de desgasificación de azufre puede variar de 125 a 150 °C, dependiendo de la temperatura en el pozo de azufre y la presencia de un enfriador de azufre. La caída de presión de funcionamiento es de alrededor de 0,3 a 0,5 bar.

El azufre tratado tiene un nivel de sulfuro de hidrógeno (H_2S) residual en el rango de 5 a 10 ppm en peso.

Materiales de construcción: hormigón con ladrillos antiácidos para la caja de desgasificación, y el acero inoxidable se utiliza para los interiores.

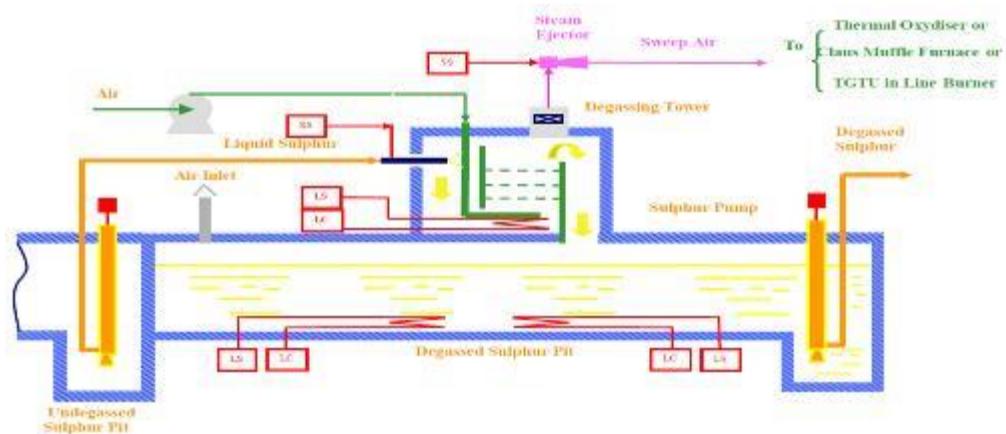


Figura 2.3: Esquema tecnológico de Proceso de desgasificación de azufre. (SIIRTEC NIGI, 2014).

2.1.2. Descripción del proceso tecnológico *SmartSulf* de *PROSERMAT* (2^{da} Variante)

De acuerdo con el proveedor y Licenciante *PROSERMAT* en la tecnología *SmartSulf* los gases ácidos provenientes de la unidad de regeneración con amina (GSU) y de la despojadora de aguas ácidas, son alimentados al horno donde ocurre la combustión parcial (quemados con aire ambiente o el aire más oxígeno) con el fin de convertir 1/3 de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a dióxido de azufre (SO_2). Posteriormente, se produce azufre de acuerdo con la reacción de Claus entre 2/3 sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de azufre (SO_2) producido. Luego pasan a la etapa catalítica donde los dos reactores catalíticos de la planta Claus se sustituyen por reactores con termoplacas para la transferencia de calor interno. El primer reactor se hace funcionar como los reactores convencionales, es decir, con una temperatura de 260 °C a 300 °C a la salida. El azufre convertido se recupera en el condensador de azufre aguas abajo. En el 2^{do} reactor entonces se hace funcionar en el rango de temperatura de 120 °C a 130 °C a la salida, es decir, por debajo del punto de rocío de azufre o incluso por debajo del punto de solidificación de azufre (aunque esta práctica no es recomendable para la operación normal, pues la solidificación del azufre puede obstruir equipos y tuberías y provocar graves roturas o accidentes) (figura 2.4). Esta baja temperatura desplaza el equilibrio hacia una mayor formación de azufre Claus, de modo que la tasa de recuperación de azufre puede alcanzar el 99,85 %. Para mejorar aún más la recuperación es eficaz la adsorción del vapor de azufre a baja temperatura.

Cuando el reactor frío está cargado de azufre se cambia (conmuta), por medio de dos válvulas de cuatro vías, a la posición anterior del primer reactor donde se regenera a

temperatura caliente. El primer reactor se enfría hasta la temperatura fresca de funcionamiento del segundo reactor. La caída de presión de los reactores está diseñada muy similar a los reactores adiabáticos convencionales, es decir, aproximadamente 50 mbar y no aumenta debido a la carga de azufre. Sin embargo, después de la conmutación una gran cantidad de azufre se funde en el antes reactor frío y ahora caliente y que conduce a un ligero, aunque sólo temporal, aumento de la caída de presión de este reactor y el condensador de azufre aguas abajo.

Plantas comerciales: Existen 11 referencias que utilizan la tecnología *SmartSulf*TM de las cuales dos se encuentran en funcionamiento.

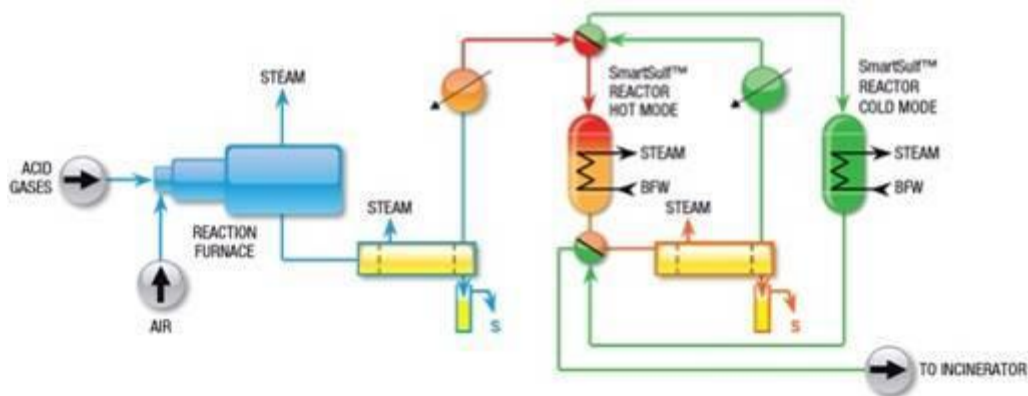


Figura 2.4: Esquema de proceso *SmartSulf*. (PROSERMAT, 2014).

2.1.2.1. Proceso de desgasificación de azufre tecnología *Aquisulf*TM.

Las operaciones de desgasificado buscan eliminar el sulfuro de hidrógeno (H_2S) disuelto en el azufre líquido y acelerar la transformación de polisulfuros en sulfuro de hidrógeno (H_2S). El primer objetivo se logra agitando el líquido, y el segundo mediante el uso de catalizadores que aceleran la descomposición de los polisulfuros, reduciendo la energía consumida y el tamaño de los equipos.

La tecnología *Aquisulf*TM utiliza la acción combinada de agitación y el agregado de un catalizador. El proceso puede aplicarse en forma continua o por lotes (“batch”). La figura 2.5 presenta un diseño de trabajo en forma continua.

En este diseño se dispone de dos compartimientos; en el primero el azufre es bombeado y mezclado con el catalizador, y rociado sobre la superficie del mismo sector. El azufre fluye al segundo compartimiento por rebalse sobre una chicana. El producto en el segundo

compartimiento es nuevamente bombeado y rociado sobre la superficie del líquido para aumentar el grado de mezclado.

Originalmente, el catalizador utilizado fue el amoníaco, pero este tenía el inconveniente de producir sales de amonio. Actualmente, el proceso *Aquisulf* utiliza un catalizador propietario que no presenta estos problemas de formación de sales.

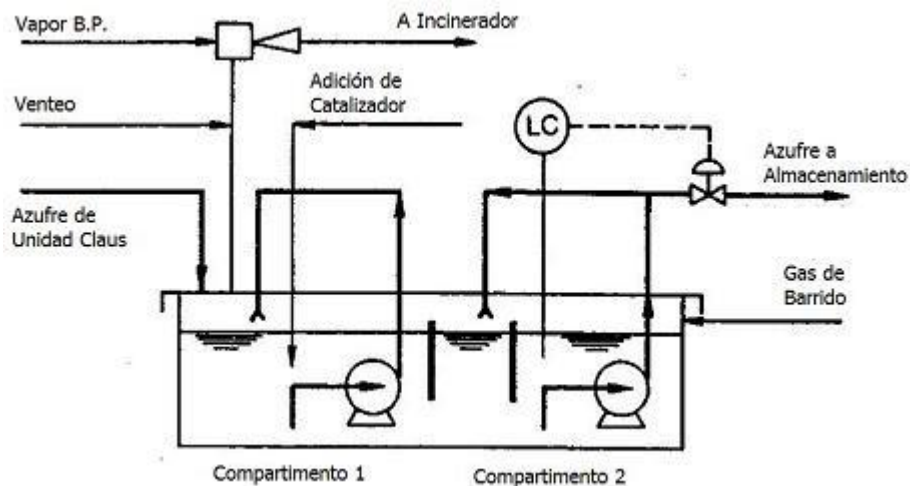


Figura 2.5. Esquema del proceso desgasificación de azufre (*Aquisulf*[™]). (LURGI, 2014).

2.2. Similitudes y diferencias de las dos variantes tecnológicas, factores de selección para plantas de recuperación de azufre y Unidades de tratamiento de gas de cola.

Basado en la descripción del proceso tecnológico de las dos variantes propuestas por los Licenciantes se identifican las similitudes y diferencias entre ambas y en función de los factores tecnológicos descritos por Aguilar, (2008) y Olmedo, (2010) se elabora un cuadro comparativo, con el objetivo de seleccionar cual es la más adecuada para la propuesta de la mejora tecnológica. Los factores tecnológicos se describen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Factores tecnológicos y económicos a considerar para la selección de una planta de recuperación de azufre y unidad de tratamiento de gas de cola. (Olmedo, 2010).

Factores tecnológicos	
Impacto al ambiente ✓ Catalizador empleado ✓ Efluentes de la planta ✓ Impacto de emisiones	Confiabilidad de operaciones ✓ Esquema tecnológico. ✓ Nivel de recuperación de azufre
	Experiencia del licenciador ✓ Experiencia en plantas de recuperación de azufre (operación, ingeniería y construcción)

Para la selección de la variante más óptima, el autor tendrá en cuenta otros factores que se ajusten a las posibilidades reales de la empresa como inversionistas, dentro de estos factores se tendrá en cuenta el desplazamiento durante la etapa de construcción.

2.3. Caracterización de las corrientes de alimentación.

La corriente de alimentación a la unidad de recuperación de azufre es la sumatoria de las tres corrientes que se identifican a continuación:

1. La corriente de gas agrio que actualmente produce la unidad de regeneración de amina (Título -02).
2. La corriente de gas agrio proveniente de la unidad de endulzamiento de gases (*Gas Sweetening Unit*, GSU por sus siglas en inglés), como resultado del tratamiento de las corrientes de gas combustible que genera la unidad de vacío y el gas combustible y gas licuado del petróleo (GLP) que genera el craqueo catalítico, una vez que se ponga en marcha al proyecto expansión.
3. La corriente de gas agrio generado en el despojador de aguas agrias (*Sour Water Stripper Off-Gas*, SWS por sus siglas en inglés), una vez que ponga en marcha al proyecto expansión.

Los datos para la caracterización de las corrientes de alimentación se toman del diseño de ingeniería básica desarrollada para el proyecto expansión y de los datos de diseño de la

planta amina actual, en ellos se especifican los componentes de las corrientes a tratar como son: el sulfuro de hidrógeno (H_2S), amoníaco (NH_3), dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O), nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2), hidrógeno (H_2) y compuestos de cadena carbonadas desde uno hasta cuatro átomos de carbono. (*Chematek*, 2013).

Debido a que durante el desarrollo de este trabajo aún no se cuenta con una ingeniería detallada que permita simular el proceso de tratamiento de Gas de Cola y tampoco con los balances de materiales que permitan obtener con mayor exactitud los datos para la corriente de salida de esta la unidad, la cual va mezclarse con la corriente de gas ácido para tratarse en la torre absorbadora de la unidad GSU (propuesta de mejora). El autor establece el contenido de Sulfuro de Hidrógeno como la variable de interés y utiliza como referencia el contenido total de Sulfuro de Hidrógeno que va ser alimentado a la unidad CLAUS y en función del % de recuperación de esta unidad, estima los rangos máximos de H_2S que deben ser alimentados a la unidad de tratamiento de Gas de Cola, siendo este los datos de la corriente que utiliza para incorporarla a la corriente de gas ácido (2) que se trata en la torre absorbadora del GSU.

2.4. Propuesta de mejora tecnológica.

La propuesta de mejora tecnológica consiste en aprovechar para el tratamiento de los gases de cola, la unidad de Endulzamiento de Gases Agrios (GSU) trabajando en enlace rígido con el absorbador y regenerador de amina ya diseñada como parte de esta unidad en el esquema tecnológico de la Fase I. De esta manera lograr el cumplimiento de las normas de emisiones gaseosas y reducir costos al poder eliminar estos equipos del esquema tecnológico general.

2.5. Método empleado para la evaluación del absorbador de Amina.

Para corroborar si es posible implementar la propuesta de mejora tecnológica se realiza la evaluación del absorbador de amina, para esto se emplea el método de simulación mediante la utilización del *Software CHEMCAD* en su versión 6.0.1. *CHEMCAD*. A continuación se describen los pasos que desarrolla el autor de este trabajo para obtener el modelo de simulación.

2.5.1. Pasos a seguir en la simulación.

Aunque los tipos de simulaciones que se pueden crear utilizando *CHEMCAD* son variados, el procedimiento básico para la creación de una simulación se divide en los siguientes pasos:

2.5.1.1. Primer paso: Crear el diagrama de flujo de información con las corrientes apropiadas y operaciones unitarias.

Para la construcción de este diagrama, se transforma el diagrama de flujo del proceso en un diagrama de flujo de información (DFI), haciendo uso de los símbolos establecidos para cada operación unitaria.

- ✓ Primeramente se descomponen las operaciones complejas en otras más simples.
- ✓ Luego se incluyen todas las operaciones de mezcla y de división de corrientes.
- ✓ Finalmente se enumeran consecutivamente las operaciones y las corrientes del proceso. Los módulos que representan una misma operación deben tener igual nombre, sólo cambia la numeración.

2.5.1.2. Segundo paso: Definir la lista de los componentes en el paquete de fluido.

Según *Chemstations, Inc., (2007) CHEMCAD* posee la opción de que los componentes de las corrientes se seleccionen de la base de datos de la biblioteca del *software* o de otras bases de datos creadas para otros casos de simulación. Para el caso de este estudio la selección de los componentes se hace desde la biblioteca y los componentes seleccionados se muestran a continuación en la tabla 2.2:

Tabla 2.2: Componentes de las corrientes de entrada.

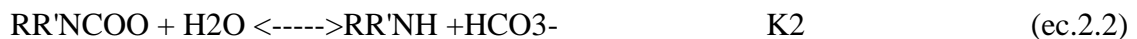
Sulfuro de hidrógeno(H ₂ S)	Metano (CH ₄)	N-Butano
Dióxido de carbono (CO ₂)	Etileno	Isobuteno
Amoníaco (NH ₃)	Propeno	N-Pentano
Hidrógeno (H ₂)	Isobutano	N-Hexano
Nitrógeno(N ₂)	Metil Dietanol Amina (MDEA)	Agua

2.5.1.3. Tercer paso: Definir el paquete termodinámico.

La selección del paquete termodinámico básicamente significa seleccionar un modelo para el cálculo del equilibrio de la fase vapor-líquido o vapor-líquido-líquido llamado *K value Option* y seleccionar un modelo para el cálculo de la entalpía llamado *Enthalpy Models*, la selección adecuada de la termodinámica es generalmente el paso más importante en una simulación de procesos. (*Chemstations inc, 2007, Martínez, (2000)*). Para el caso del proceso de absorción de CO₂ y H₂S con etanolaminas el modelo que recomienda el *software* y que se selecciona por el autor, es el siguiente:

- ✓ Valor K *Global* (Global *K-value*): *Amine*
- ✓ Modelo de Entalpía (*Enthalpy Models*): *Amine*

El modelo *Global K-value: Amine* de *Kent-Eisenberg* es una forma simplificada para modelar las reacciones (y equilibrio de fases) en un sistema de endulzamiento de gas, donde se mezcla agua con una amina para tratar gas con dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y / o amoníaco. Las aminas que se representan en el modelo son la Dietanolomaina (DEA), Monodietanolamina (MEA) y Metildietanolamina (MDEA) siendo esta última la que se emplea en este estudio. Las reacciones que ocurren en este modelo son las siguientes:



Donde R y R' representan grupos alcoholes. Las ecuaciones de reacción se resuelven simultáneamente para obtener la concentración libre de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂). La presión parcial del sulfuro de hidrógeno (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂) se calculan por las constantes de *Henry* y la concentración libre en la fase líquida.

Las constantes de reacción química se calculan según ecuación 2.8:

$$\ln K_i = A1_i + \frac{A2_i}{T} + \frac{A3_i}{T^2} + \frac{A4_i}{T^3} \quad (\text{ec.2.8})$$

Donde:

K_i : Constante de reacción química para el componente i

$A1_i, A2_i, A3_i, A4_i$: Coeficientes de actividad.

T : Temperatura.

Por su parte las constantes de Henry se calculan por la ecuación 2.9:

$$\ln H_i = \frac{B1_i}{T} + B2_i * \ln T + B3_i * T + B4_i \quad (\text{ec.2.9})$$

Donde:

H_i : Constante de *Henry*

$B1_i, B2_i, B3_i, B4_i$ Coeficientes de interacción binarias

T : Temperatura

Los coeficientes $B1_i$ hasta $B4_i$ se almacenan en la base de datos de *CHEMCAD* para los siguientes gases:

El hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de azufre, metano, etano, propano, etileno.

Para el caso de los componentes más pesados que el propano (C_3), el software para estimar *K-values* utiliza la ecuación del modelo SRK (*Soave-Redlich-Kwong*) para sistemas de dos fases o la ecuación UNIFAC para sistemas trifásicos (*Kent, R. L. and Eisenberg, 1976*).

Para el caso del Modelo de Entalpía *Amine* la entalpía del vapor se obtiene de la ecuación de estado de SRK (*Soave-Redlich-Kwong*) y la entalpía del líquido se calcula por el método de Crynes y Maddox con el calor de absorción de Sulfuro de Hidrógeno (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2) en la solución de amina, dado por *Maddox y Campbell* (1998), *Chiu y col.* (1999). *Maddox y Campbell* (1998), *Mandal y col.* (2004) presentaron la relación entre la concentración libre de CO_2 y H_2S en solución con sus presiones parciales en la fase gas en equilibrio con la fase líquido (en este caso la amina), por la relación de la Ley de *Henry*.

2.5.1.4. Cuarto paso: Definir las corrientes de alimentación utilizadas en el proceso.

Una vez que se selecciona el paquete termodinámico el otro paso es definir la composición de las corrientes, ya con la composición definida y de acuerdo con la Regla de fases de *Gibbs* especificando dos de estas tres propiedades termodinámicas (temperatura, presión y fracción de vapor) de una mezcla, *CHEMCAD* calculará la tercera propiedad y la entalpía, basándose en las dos variables especificadas y el método termodinámico seleccionado en el paso anterior. (*Chemstations, inc, 2007*) la tabla 2.3 muestra los datos de diseño de la composición y las propiedades termodinámicas de las corrientes de entrada.

Tabla 2.3: Composición y propiedades termodinámicas de las corrientes de entrada.

Corriente No.	1		2	
Nombre de la corriente	Amina pobre		Gas ácido	
Temperatura (°C)	50		38	
Presión (kg/cm ²)	2		2	
Flujo total (kg/h)	8500		616	
Composición	kg/h	Fracción peso	kg/h	Fracción peso
Sulfuro de hidrógeno	6,82	0,000802	117,21	0,190
Dióxido de carbono	0,39	4,65e-005		
Amoniaco (NH ₃)	0,29	3,41e-005		
Hidrógeno			2,92	0,0047
Nitrógeno			76,80	0,1246
Oxígeno			23,17	0,0376
Metano			184,23	0,299
Etano			69,21	0,112
Propano			126,60	0,2055
Agua	5094	0,599	15,84	0,0257
Metil Dietanol Amina (MDEA)	3396	0,399		

2.5.1.5. Quinto paso: Especificar los parámetros del equipo.

Para la evaluación de columnas *CHEMCAD* modela baja fidelidad o alta fidelidad. Para el modelado de baja fidelidad, se utiliza en el comando *UnitOps; tower, tower Plus* o *SCDS* y se especifica las etapas ideales y las condiciones en el rehervidor y el condensador, según corresponda. Un modelo de columna de baja fidelidad no tiene en cuenta los efectos de

transferencia de masa o los internos de la columna. Mientras que para llevar a cabo el modelado de alta fidelidad de una columna en estado estacionario, se utiliza en el comando *UnitOps*; *SCDS* y se selecciona cualquiera de los modelos de simulación de transferencia de masa, se especifica la geometría de la columna y *CHEMCAD* calcula el rendimiento basado en las especificaciones de los empaques o los platos. (*Chemstations, inc, 2007*). Las especificaciones del absorbedor de Sulfuro de Hidrógeno consideradas para la creación del modelo de simulación se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Parámetros generales y específicos del absorbedor de Sulfuro de Hidrógeno.

Parámetros generales del equipo.		
Presión de tope (Top pressure)	1,8 kg/cm ²	
Caída de presión de la columna (Colm press drop)	0,2 kg/cm ²	
Número de etapas	5	
Alimentación (Amina pobre)	Etapa 1	
Alimentación (Gas ácido)	Etapa 5	
Parámetros específicos del equipo		
No condensador		
No reboiler		
Torre de cama empacada estructurada/ <i>Randon Packing</i>	Tipo: <i>Sulzer</i>	Material: Metal
Número de secciones	2	
Diámetro de la torre	500 mm	
Altura de la cama empacada	4000mm	

2.6. Validación del modelo de simulación y análisis de sensibilidad.

2.6.1. Validación del modelo de simulación.

Con el objetivo de comprobar si el modelo se ajusta al caso base (diseño) se realiza una comparación de los resultados obtenidos mediante la simulación y los datos de diseño, calculándose el % de error como se indica en la ecuación (2.10). Se considera que % de

errores menores que un 10 % indican que es posible utilizar el modelo obtenido para la predicción del comportamiento real del proceso de absorción del sulfuro de hidrógeno (H₂S) del mismo.

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{diseño} - \text{simulación}}{\text{diseño}} \right| * 100 \quad (\text{ec.2.10})$$

Los datos de diseño, que se utilizan para validar el modelo se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5: Datos de diseño de temperatura, flujo y composición para realizar la validación del modelo de simulación.

Nombre de la corriente		Amina Rica	Gas Combustible
		Diseño	Diseño
Temperatura.	°C	54	50
Flujo total	kg/h	8623	510
Composición			
Sulfuro de hidrógeno	Fracción molar	1,20 e-002	9,10e-005
Dióxido de carbono		3,05 e-005	3,69 e-006
NH ₃		2,27 e-004	2,20 e-004
Hidrógeno		1,15 e-006	6, e-002
Nitrógeno		1,41 e-006	0,119
Oxígeno		7,06 e-007	0,031
Metano		1,39e-005	0,497
Etano		2,81e-006	0,100
Propano		3,33e-006	0,125
Agua		0,907	0,065
Metil Dietanol Amina (MDEA)		0,089	5,30e-006

2.6.2. Análisis de sensibilidad.

Con el objetivo de comprobar la respuesta lógica del modelo de simulación en las variables de salida ante un cambio en las variables de entrada (*Cutlip, M.; Shacham, M. 1999*) se realizan dos análisis de sensibilidad:

Primer análisis: Valorar el comportamiento del proceso de absorción ante un incremento o disminución de la temperatura de entrada de la corriente de amina pobre en intervalos de 45 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C y 70 °C respecto a la temperatura de entrada de esta corriente en el caso base (50 °C). La tabla 3.3 muestra los resultados obtenidos.

Segundo análisis: Evaluar el comportamiento del contenido de H₂S en las corrientes de salida Amina Rica (corriente 3) y Gas Combustible (corriente 4) ante un incremento del

6%, 8 %, 10%, 12 % y 14% del contenido de H₂S en la corriente de alimentación de gas ácido. La tabla 3.4 muestra los resultados obtenidos.

2.7. Conclusiones Parciales.

1. Las dos variantes ratifican en correspondencia con la revisión bibliográfica del capítulo I, que para lograr niveles de recuperación de azufre por encima del 99% es necesario incluir en el esquema tecnológico el tratamiento de gas de cola.
2. En el alcance de este trabajo por no contarse con suficiente información para realizar evaluaciones económicas los criterios de selección para definir la mejor variante se basan en factores tecnológicos y consideración del autor acerca de las posibilidades reales del inversionista.
3. Una vez que se demuestre la validación de este modelo de simulación, se realizará la corrida del modelo mezclando la corriente de alimentación de gas ácido con la nueva corriente de alimentación proveniente de la Unidad de tratamiento de Gas de Cola con el objetivo de demostrar si es posible realizar la propuesta de mejora tecnológica que formula la hipótesis de este estudio.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se analizan los resultados de la comparación basada en factores tecnológicos de las dos variantes propuestas por los licenciantes, se muestra el esquema tecnológico con la implementación de la propuesta de mejora, se analizan los resultados de la validación, los análisis de sensibilidad del modelo de simulación, se realiza la corrida del modelo con el incremento del contenido de H₂S en la corriente de gas ácido y finalmente se plantean las conclusiones parciales.

3.1. Similitudes y diferencias de la tecnología propuesta en la 1^{ra} y 2^{da} Variante. Criterios de selección basada en factores tecnológicos.

3.1.1. Similitudes de la tecnología propuesta en la 1^{ra} y 2^{da} Variante.

En las dos variantes se parte del principio de la recuperación de azufre basada en la tecnología *Claus* modificada para convertir el sulfuro de hidrógeno (H₂S) en agua y azufre empleando una etapa térmica (reactor térmico o también llamado horno de reacción u horno *Claus*), seguida de condensadores, recalentadores y de dos etapas catalíticas.

Ambas variantes incluyen el proceso de desgasificación de azufre y un incinerador para oxidar el sulfuro de hidrógeno (H₂S) remanente en el gas de cola, antes de ser expulsado a través de la chimenea.

Ambos licenciantes proporcionan soporte adicional de servicios y asistencia de ingeniería durante las fases de diseño, construcción, arranque y puesta en marcha.

3.1.2. Diferencias entre la tecnología propuesta en la 1^{ra} Variante y la 2^{da} Variante.

La principal diferencia entre la tecnología propuesta por el proveedor *SIIRTEC NIGI* y *PROSERMAT*, radica en que en la 1^{ra} variante, la unidad de tratamiento de gas de cola se basa en el principio de reducción de dióxido de azufre y recirculación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y en la 2^{da} variante, el tratamiento de gas de cola se basa en el principio de sub punto de rocío en lecho catalítico.

Por otra parte *SIIRTEC NIGI* mejora las recuperaciones de azufre hasta 99,9 %, utilizando su tecnología propia *HCR™ (High Claus Ratio)* basado en el proceso de absorción con amina, pero con un esquema tecnológico que incluye una Unidad *Claus* Modificada (con dos o tres reactores catalíticos) seguida de una unidad de tratamiento de gas de cola (*HCR™ High Claus Ratio*), un proceso de desgasificación de azufre y un incinerador. En cuanto a la 2^{da} variante, *PROSERMAT* logra niveles de recuperación de azufre un poco más bajos (hasta un 99,5 %), pero su esquema tecnológico *SmartSulf* simplifica la unidad *Claus* Modificada y la unidad de tratamiento de gas de cola en una sola unidad de recuperación de azufre (etapa de reacción térmica seguida de dos etapas catalíticas con catalizadores de reducción y de oxidación), además incluye el proceso de desgasificación de azufre y el incinerador.

3.2. Análisis de los resultados de la comparación de las dos variantes tecnológicas propuestas por los licenciantes.

La tabla 3.1 muestra un cuadro comparativo de las dos variantes tecnológicas propuestas por los licenciantes.

Tabla 3.1: Cuadro comparativo de las dos variantes tecnológicas basado en factores tecnológicos.

Variante Tecnológica	Factores Tecnológicos				
	Impacto al ambiente	Catalizador	Confiabledad de la operaciones	Experiencia del licenciador	Desventaja
1 ^{ra} Variante	<p>Recuperación de hasta un 99,9 %</p> <p>Destrucción completa del sulfuro de óxido de carbono (COS) y el disulfuro de carbono (CS₂), en la unidad de tratamiento de gas de cola.</p>	<p>El uso de catalizadores Claus convencional.</p> <p>Este proceso emplea una solución de amina para eliminar el sulfuro de hidrógeno (H₂S) de la corriente de gas ácido.</p> <p>Proporciona una recuperación más alta.</p>	<p>Mayor número de equipo, por lo que la confiabilidad operacional es menor.</p> <p>Al tener mayor número de equipo necesita mayor cantidad de puntos de control, por tanto mayor costo operacional.</p>	<p>Tiene más de 40 años de experiencia en las plantas Claus.</p> <p>Desde los años 90, <i>SIIRTEC NIGI</i> ha hecho el diseño, suministro y puesta en funcionamiento de plantas de recuperación de azufre.</p> <p>Para el caso de la variante <i>Claus</i> + HRC, ha realizado alrededor de 29 proyectos desde el año 1988 con diferentes alcances que van desde el diseño básico hasta la</p>	<p>Volumen grande de agua ácida que debe ser tratada.</p> <p>Alto consumo de energía que se traduce en altos costos, principalmente para la regeneración de la amina.</p>

				construcción y puesta en operación.	
2 ^{da} Variante	<p>Recuperación de azufre hasta un 99,5%.</p> <p>Dstrucción completa del sulfuro de óxido de carbono (COS) y el disulfuro de carbono (CS₂).</p>	El uso de catalizadores <i>Claus</i> convencional.	Alta fiabilidad, menos equipos y proceso totalmente automático. menor cantidad de equipos, menos puntos de control, por lo que los costos de operación son bajos.	<p>Más de 35 años de experiencia en la industria con más de 400 referencias en todo el mundo.</p> <p>Respecto a la tecnología <i>SmartSulf</i>TM en la ficha técnica <i>PROSERNAT</i> solo hace referencia al existencia de dos plantas en funcionamiento.</p>	<p>Los reactores de termoplato tienen que ser reemplazados aproximadamente cada 8 años de operación debido a la corrosión por el agua de alimentación al calentador.</p> <p>También presenta desventajas debidas a los problemas de operación y mantenimiento que se presentan con las válvulas de conmutación de cuatro vías.</p>

Fuente: elaboración propia

Capítulo III: Resultados y discusión

En la tabla 3.1 se observa que la mayor ventaja que presenta la 2^{da} variante está dada por la alta confiabilidad operacional, tiene menos equipos, por tanto menos puntos de control y esto hace que los costos operacionales sean más bajo. Mientras que la 1^{ra} variante tiene mayor cantidad de equipos, mayor cantidad de puntos de control, por lo que se complejiza un poco más las operaciones y además el costo de operación se hace mayor.

En el análisis también se observa que aún cuando los dos licenciantes cuentan con alrededor de 40 años de experiencia, en el caso de la variante tecnológica *SmartSulf* presentada por *PROSERNAT* es una tecnología que ha sido poco probada.

La 2^{da} variante presenta dos desventajas que hacen que a largo plazo también se eleven los costos por mantenimiento y reparación capital si se tiene en cuenta que las refinerías son diseñadas para alrededor de 25 años de operación. Estas desventajas consisten en que los reactores de termo plato tienen que ser reemplazados aproximadamente cada 8 años de operación debido a la corrosión por el agua de alimentación al calentador y en los problemas de operación y mantenimiento que se presentan con las válvulas de conmutación de cuatro vías.

Otro aspecto a tener en cuenta es que la 1^{ra} variante al proponer en su esquema tecnológico la planta *Claus* separada de la planta de tratamiento de gas de cola, permite escalonar en el tiempo el proceso de construcción y montaje, entre una unidad y otra, alargando los flujos de capital para la inversión.

El autor de este trabajo, a partir del análisis de los resultados de la tabla 3.2, al considerar el hecho de que la 1^{ra} variante basa su tecnología para el tratamiento de gas de cola en el principio de reducción del dióxido de azufre (SO₂) y recirculación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y teniendo en cuenta, además, las plantas que están concebidas en el proyecto expansión de la Refinería Cienfuegos (unidad de tratamiento de aguas agrias, unidad de tratamiento de gases ácidos) y la unidad de amina existente; propone la 1^{ra} variante debido a que deja abierta la posibilidad de que se le realice la propuesta de mejora tecnológica enfocada a la disminución de los altos costo de inversión y costos de operación. La figura 3.1 muestra el esquema tecnológico de la unidad de tratamiento de gas de cola de la 1^{ra} variante con la propuesta de mejora.

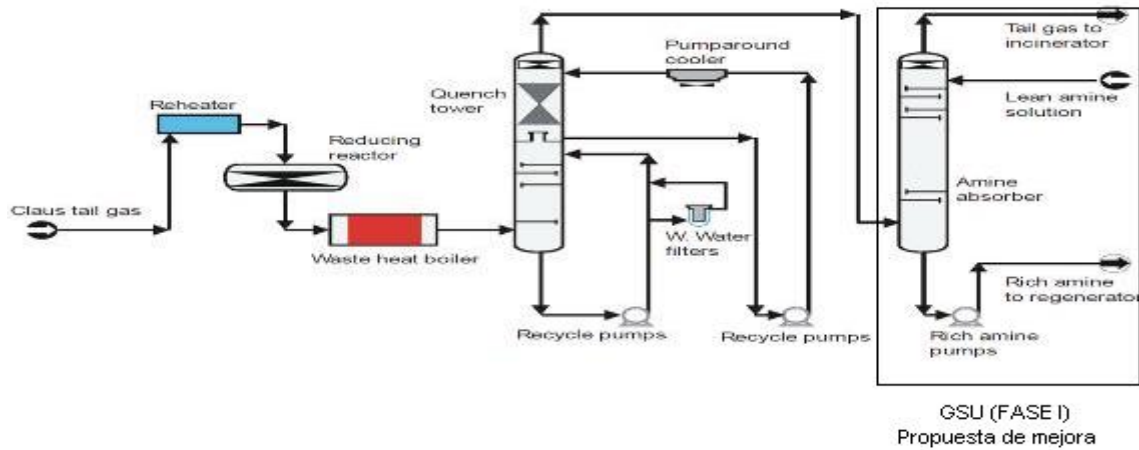


Figura 3.1: Esquema tecnológico de la unidad de tratamiento de gas de cola con la propuesta de mejora.

3.3. Resultado de la caracterización de las corrientes de alimentación.

En la tabla 3.2 se muestra la composición de las corrientes de entrada a la unidad de recuperación de azufre.

Tabla 3.2: Caracterización de las corrientes de alimentación (Chematek, 2013)

Compuesto	Gas Ácido T-02 kg/h	Gas Ácido GSU kg/h	SWS kg/h	Total kg/h
H ₂ S	841,00	788,46	720,50	2349,96
NH ₃	0,00	18,58	310,80	329,38
CO ₂	0,00	148,07	18,40	166,47
H ₂	0,20	0,05	0,00	0,25
N ₂	0,00	0,42	0,00	0,42
O ₂	0,00	0,01	0,00	0,01
METANO	0,90	0,66	0,00	1,56
ETANO	0,50	0,62	0,00	1,12
ETILENO	0,00	0,69	0,00	0,69
PROPANO	0,20	0,53	0,00	0,73
PROPENO	0,00	2,62	0,00	2,62
N-BUTANO	0,00	0,39	0,00	0,39
I-BUTANO	0,00	0,82	0,00	0,82
I-BUTENO	0,00	0,82	0,00	0,82
N-BUTENO	0,00	0,76	0,00	0,76
I-BUTENO	0,00	1,12	0,00	1,12
C2-BUTENO	0,00	0,69	0,00	0,69

Capítulo III: Resultados y discusión

T2-BUTENO	0,00	1,04	0,00	1,04
1,3-BUTADIENO	0,00	0,02	0,00	0,02
GASOLINA	0,00	0,06	0,00	0,06
HCN	0,00	0,00	2,10	2,10
FENOL	0,00	0,00	0,10	0,10
TOTAL SECO	842,80	965,62	1051,90	2860,32
H ₂ O	21,50	25,00	27,00	73,50
Total	864,30	990,62	1078,90	2933,82

En la tabla 3.2 se observa que la cantidad de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en la corriente de alimentación que se va a tratar en la unidad de recuperación de azufre es de 2349,96 kg/h, por tanto al convertir a toneladas por día (t/d), la unidad de recuperación de azufre tendrá que ser diseñada para garantizar una capacidad de 57 t/d de azufre alimentado. Se observa además que el sulfuro de hidrógeno (H₂S) representa el 80% del total de la alimentación, y que las corrientes provenientes de la unidad de tratamiento de gases (GSU) y la unidad de aguas agrias (SWS) aportan a la corriente de alimentación, un 5,7% de dióxido de carbono (CO₂) y un 11,2% de amoníaco (NH₃).

Al ser selecciona la 1^{ra} variante, tecnología propuesta por el licenciante *SIIRTEC NIGI* donde la unidad CLAUS puede garantizar un recobrado desde 94-98%, el rango del contenido de Sulfuro de Hidrógeno que se incorpora a la Unidad de tratamiento de Gas de Cola estimado como se explica en el acápite 2.3, serán los utilizados para la corriente que se mezcla con la de gas ácido (2) que actualmente procesa el GSU. Los mismos se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Corrientes a emplear para la simulación de la propuesta de mejora.

Contenido total de H ₂ S Unidad CLAUS	Corrientes		
	Contenido de H ₂ S estimado Unidad de Tratamiento de gas de Cola.	Actual Gas ácido (2)	Nueva corriente Gas ácido (2)
2349,96 kg/h H₂S			
94%	140,9	117,21	258,2
95%	117,5	117,21	234,71
96%	93,9	117,21	211,11
97%	70,5	117,21	187,71
98%	46,9	117,21	164,2

3.4. Análisis de los resultados del modelo de simulación obtenido. Validación del modelo y análisis de sensibilidad.

3.4.1. Diagrama del flujo de información.

En la figura 3.2 se muestra el diagrama del flujo de información para el absorbedor de amina de la Unidad de Endulzamiento de Gases Agrios.

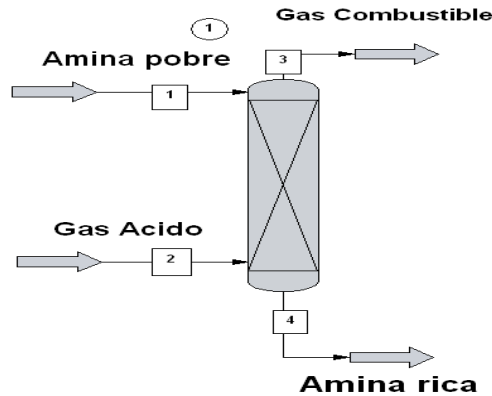


Figura 3.2: Diagrama de flujo de información (DFI).

3.4.2. Resultados obtenidos en la corrida del modelo.

A continuación en la tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos en la corrida del modelo de simulación.

Tabla 3.4: Parámetros y composición de la Amina Rica y el Gas Combustible obtenidos a partir de la corrida del modelo de simulación con los datos de diseño de la unidad de GSU.

Corriente No.		4		3	
Nombre de la corriente		Amina Rica		Gas Combustible	
Temperatura	°C	55		50	
Presión	kg/cm ²	1,82		1,8	
Fracción vapor				1	
Entalpía	kcal/h	-2,237e+007		-412 248,5	
Flujo total	kg/h	8604		512,47	
Composición	Fracción peso y kg/h	Fracción peso	kg/h	Fracción peso	kg/h
Sulfuro de hidrógeno		0,0144	123.96	1,44e-004	0,0736
Dióxido de carbono		4,55e-005	0,391	7,89e-006	4,04 e-003
NH3		1,38 e-004	1,194	1,77e-004	0,090
Hidrógeno		8,03e-008	6,90 e-004	5,69 e-003	2,92

Capítulo III: Resultados y discusión

Nitrógeno		1,42e-006	0,012	0,150	76,79
Oxígeno		8,20e-007	0,007	0,045	23,1662
Metano		8,05e-006	0,069	0,359	184,16
Etano		3,05e-006	0,026	0,135	69,18
Propano		5,67e-006	0,049	0,247	126,54
Agua		0,591	5081,23	0,058	29,52
Metil Dietanol Amina (MDEA)		0,395	3396,60	2,93e-005	0,015

En la tabla 3.4 se observa que la torre absorbidora a las condiciones de diseño y debido al poder selectivo de la MDEA es capaz de eliminar el 99,94% del contenido de Sulfuro de hidrógeno en el gas ácido, siendo esta la variable de interés que ratifica que es posible introducir la mejora.

3.4.3. Comparación entre los resultados obtenidos en la simulación y los datos de diseño.

Para la validación del modelo de simulación de la torre absorbidora de Sulfuro de Hidrógeno (H₂S) se establece una comparación entre los datos obtenidos a través del empleo de la simulación utilizando el *CHEMCAD* y los datos de diseño, la tabla 3.5 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 3.5: Validación del modelo de simulación de la torre absorbidora de Sulfuro de Hidrógeno (H₂S).

Corriente No.		4			3		
Nombre de la corriente		Amina Rica			Gas Combustible		
		Simulación	Diseño	% error	Simulación	Diseño	% error
Temperatura	°C	35	38	55	037	50	0
Flujo total	Kg/h	8604	8623	0,2	512,08	510,00	3,5
Composición							
Sulfuro de hidrógeno	Fracción molar	1,15e-002	1,20 e-002	4,2	9,21e-005	9,10e-005	1,2
Dióxido de carbono		2,83e-005	3,05 e-005	7,2	3,88 e-006	3,69 e-006	5,1
NH ₃		2,23e-004	2,27 e-004	1,8	2,27 e-004	2,20 e-004	3,2
Hidrógeno		1,09e-006	1,15 e-006	5,3	6,24 e-002	6,30 e-002	0,9
Nitrógeno		1,39e-006	1,41 e-006	1,4	0,118	0,119	0,8
Oxígeno		7,05e-007	7,06 e-007	0,1	0,031	0,031	0
Metano		1,38e-005	1,39e-005	0,7	0,495	0,497	0,4
Etano		2,79e-006	2,81e-006	0,7	0,099	0,100	1
Propano		3,31e-006	3,33e-006	0,6	0,124	0,125	0,8
Agua		0,897	0,907	1,1	0,069	0,065	6,2
Metil Dietanol Amina (MDEA)		0,0907	0,089	1,9	5,33E-006	5,30e-006	0,6

Como se puede apreciar en la tabla 3.5 el % error calculado según la ec.2.10 no sobrepasa el valor esperado del 10 % por lo que se concluye que el modelo de simulación se ajusta a los datos de diseño del proceso. En este caso el CO₂ es el que mayor error presenta, el cual pudiera estar motivado a que no fueron usados los mismos software, pudiendo tener alguna pequeña diferencia con el modelo termodinámico. Además a que en las aminas terciarias la absorción selectiva del sulfuro de hidrógeno (H₂S) es más rápida que la del dióxido de carbono (CO₂). Dependiendo de la composición del gas, elección de la amina y diseño del absorbedor, la co-absorción del dióxido de carbono (CO₂) se limitará de un 10 a 40% del dióxido de carbono (CO₂) contenido en el gas de alimentación al absorbedor.

3.4.4. Resultado del análisis de sensibilidad del modelo.

Una vez validado el modelo se procede a realizar el análisis de sensibilidad para corroborar la respuesta lógica del modelo en las variables de salida ante cambios en las variables de entrada. Las tablas 3.6 y 3.7 muestran los resultados obtenidos:

Tabla 3.6: Resultado del primer análisis de sensibilidad: incremento de la temperatura en la corriente de alimentación de Amina pobre.

Corriente No.	3 (Sensibilidad)		4 (Sensibilidad)	
Nombre de la corriente	Amina Rica		Gas Combustible	
Caso base (50°C)	0,0144		1,44e-004	
Variable de Interés	Temperatura	Sensibilidad	Temperatura	Sensibilidad
Composición del Sulfuro de hidrógeno	45°C	0.01439	45°C	1,11 e-004
	55°C	0,01441	55°C	1,84 e-004
	60°C	0,01442	60°C	2,34 e-004
	65°C	0,01444	65°C	2,95 e-004
	70°C	0,01446	70°C	3,70 e-004

En la tabla 3.6 se observa que el modelo responde de una forma lógica ante el aumento de la temperatura en la corriente de amina pobre, evidenciándose una tendencia creciente del contenido de Sulfuro de Hidrógeno en la corriente de gas combustible, corroborando que el incremento de la temperatura en el absorbente desfavorece el proceso de absorción de este componente debido a que se ven afectadas las condiciones de equilibrio.

Tabla 3.7: Resultado del segundo análisis de sensibilidad: incremento del 6%, 8%,10%,12% y 14% del contenido del H₂S en la corriente de alimentación de gas ácido.

Corriente No.	3 (Sensibilidad)		4 (Sensibilidad)	
Nombre de la corriente	Amina Rica		Gas Combustible	
Caso base (50°C)	0,0144		1,44e-004	
Variable de Interés	Composición H ₂ S en % (kg/h)	Sensibilidad	Composición H ₂ S en % (kg/h)	Sensibilidad
Composición del Sulfuro de hidrógeno	6% (124,2)	0,0152	6% (124,2)	1,44 e-004
	8 % (126,6)	0,0154	8 % (126,6)	1,44 e-004
	10% (128,91)	0,0157	10% (128,91)	1,44 e-004
	12 % (131.27)	0,0160	12 % (131.27)	1,44 e-004
	14% (133.62)	0,0163	14% (133.62)	1,44 e-004

En la tabla 3.7 se puede apreciar que el modelo responde de una forma lógica evidenciándose un incremento del contenido de sulfuro de hidrógeno en la corriente de amina rica en la medida que aumenta la composición de este en la corriente de gas ácido, además se observa que ante los incremento de estos % la composición de Sulfuro de hidrógeno en el gas combustible se mantiene inalterable lo cual puede estar dado por el sobre diseño de la torre y demuestra la capacidad de la misma de asumir mayor carga contaminante.

3.4.5. Análisis de los resultados de la corrida del modelo de simulación implementando la propuesta de mejora .

A continuación la tabla 3.8, muestra los resultados obtenidos en la corrida del modelo incorporando a la corriente de gas ácido (2) la corriente de salida de la Unidad de tratamiento de Gas de Cola (Propuesta de mejora).

Tabla 3.8: Comportamiento de la variable de interés en las corrientes de salidas ante el incremento del H₂S en la corriente de gas ácido (2) que se alimenta a la torre absorbadora.

Alimentación (contenido de H ₂ S)		Respuesta (contenido de H ₂ S)	
Nueva corriente Gas ácido (2)		Gas combustible (3)	Amina Rica (4)
kg/h	Fracc. Peso	Fracc. Peso	Fracc. Peso
258,2	0,341	1,51 e-004	0,030
234,7	0,319	1,46 e-004	0,027
211,11	0,297	1,44 e-004	0,025
187,71	0,273	1,44 e-004	0,022
164,2	0,248	1,44 e-004	0,020

En la tabla 3.8 se observa que ante el incremento del 4 al 2% del contenido de H_2S de la alimentación total a la unidad CLAUS (96 -98 % de recobrado) en la corriente de gas ácido (2), la torre absorbidora de la unidad GSU es capaz limpiar el gas combustible (3) logrando mantener el contenido de H_2S en esta corriente iguales a los valores de diseño, además para valores de eficiencia de la unidad CLAUS de 94-96% o sea incrementos del contenido de H_2S en la corriente de gas combustible iguales al 6 y 4% del contenido total de H_2S que se alimenta a la unidad CLAUS, se aprecia un ligero incremento en el contenido de H_2S en la corriente de gas combustible (3), el cual pudiera ser resuelto aumentando el flujo de la corriente de amina pobre a la entrada de la torre.

Ante los resultados obtenidos y teniendo en cuenta que la corrida del modelo se hizo incluso con contenidos de H_2S superiores a los que pueden ser obtenidos en la unidad de tratamiento de gas de cola, el autor considera que sí es posible implementar la mejora tecnológica.

3.5. Conclusiones parciales.

1. La principal diferencia entre las dos variantes tecnológicas propuesta por los proveedores es que *SIIRTEC NIGI* basa la tecnología para la unidad de tratamiento de gas de cola en el principio de reducción de dióxido de azufre y recirculación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y *PROSERMAT* basa su tecnología en el principio de sub punto de rocío en lecho catalítico y aprovecha la facilidad que brinda el mismo para realizar el proceso *Claus* y el tratamiento de gas de cola en reactores catalíticos comunes.
2. La similitud principal entre las dos variantes es que parten del principio de la recuperación de azufre basada en el proceso *Claus* modificada para convertir el sulfuro de hidrógeno (H_2S) en agua y azufre, y que incluyen en su esquema tecnológico el proceso de desgasificación del azufre y un incinerador.
3. La unidad de recuperación de azufre tendrá que ser diseñada para garantizar una capacidad de 57 t/d de sulfuro de hidrógeno alimentado, lo cual incluye el tratamiento de 19,3 t/d provenientes de la unidad de tratamiento de gases (GSU), 17,4 t/d de la unidad de aguas agrias (SWS) y 20,3 t/d de la unidad de tratamiento de gas ácido (T-02).

Capítulo III: Resultados y discusión

4. Basado en el análisis comparativo de ambas tecnologías, se selecciona la 1^{ra} variante, tecnología propuesta por el licenciante *SIIRTEC NIGI*, para ser evaluada con mayor profundidad en la segunda parte de este trabajo, ya que deja abierta la posibilidad de que se le realicen propuestas de mejoras tecnológicas enfocadas a la disminución de los altos costo de inversión y a los costos de operación.
5. Se corroboró mediante la validación y análisis de sensibilidad que el modelo de simulación de la torre de absorción con MDEA se ajusta a los datos de diseño del proceso de absorción de sulfuro de hidrógeno (H_2S).
6. Se propone modificar el esquema tecnológico del licenciante que consiste en aprovechar para el tratamiento de los gases de cola, la unidad de Endulzamiento de Gases Agrios (GSU) trabajando en enlace rígido con el absorbedor y regenerador de amina ya diseñada como parte de esta unidad, ya que en la corrida del modelo se demuestra que la torre absorbidora de la unidad GSU es capaz de asumir un incremento del contenido de H_2S en el gas ácido (4) de un 2 al 4% del contenido total de este componente en la corriente que se alimenta la unidad CLAUS logrando mantener el contenido de H_2S en la corriente de gas combustible iguales a los valores de diseño.

CONCLUSIONES

1. El estudio realizado permitió conocer que el proceso de recuperación de azufre utilizando el proceso *Claus* modificado con dos etapas catalíticas permite obtener recuperaciones entre un 94 y 96%, y con tres etapas catalíticas se puede alcanzar de un 96 a 98 % de recuperación. Trabajar con más de tres etapas catalíticas no es recomendable según la relación costos / beneficios, ya que estas agregan muy poco a la recuperación total de la planta, por lo que si se quieren obtener porcentajes de recuperación mayores es necesario incluir en el diseño el tratamiento de gas de cola.
2. En el proceso de selección entre las variantes tecnológicas presentadas por los proveedores *PROSERMAT* y *SIIRTEC NIGI*, basado en factores tecnológicos, resultó seleccionada la primera variante (*SIIRTEC NIGI*).
3. La unidad de recuperación de azufre tendrá que ser diseñada para garantizar una capacidad de 57 t/d de sulfuro de hidrógeno alimentado, lo cual incluye el tratamiento de 19,3 t/d provenientes de la unidad de tratamiento de gases (GSU), 17,4 t/d de la unidad de aguas agrias (SWS) y 20,3 t/d de la unidad de tratamiento de gas ácido (T-02).
4. Se propone modificar el esquema tecnológico del licenciante que consiste en aprovechar para el tratamiento de los gases de cola, la unidad de Endulzamiento de Gases Agrios (GSU) trabajando en enlace rígido con el absorbedor y regenerador de amina ya diseñada como parte de esta unidad, ya que en la corrida del modelo se demuestra que la torre absorbidora de la unidad GSU es capaz de asumir un incremento del contenido de H_2S en el gas ácido (4) de un 2 al 4% del contenido total de este componente en la corriente que se alimenta la unidad CLAUS logrando mantener el contenido de H_2S en la corriente de gas combustible iguales a los valores de diseño.

RECOMENDACIONES

1. Realizar el diseño detallado de la propuesta de mejora e implementarla en el esquema tecnológico del Proyecto Expansión de la Refinería Cienfuegos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Aguilar Rodríguez, Enrique. (2008). Selección de la tecnología de recuperación de azufre y principales características de la tecnología Parson de subpunto de rocío. En taller de especialistas en plantas de azufre. Cadereyta, Nuevo León. pp. 6-55.
2. Benz, S.J.; Francesconi, J., 2001, Introducción al Uso del Simulador HYSYS, Universidad Tecnológica Nacional, Rosario (Argentina).
3. Borsboom, Has, y otros. (2003). *Superclaus/Euroclaus. The lastest developments*. En: *Brimstone Symposium. Banff*, Canadá. pp.1-16.
4. Castro G., y otros. (2001). Eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas: Estado del arte. *Tecnol.Ciencia Ed.(IMIQ)*,16(2):89-100.
5. Chematek. (2013). Estudio técnico-económico para la instalación de una planta de recuperación de azufre en la refinería de petróleo "Camilo Cienfuegos".
6. Chemstations, Inc., CHEMCAD and CC - BATCH - User Guide and Tutorial, Houston, Texas, USA (2005), <http://www.chemstations.net>.
7. Chen, J.K, Chow, Thomas K. y Wong, Vicent. (2002). *Desulfurizing fuels: Know the basic Chemical Engineering*. Informe especial 28-31.
8. Decreto Venezolano N° 638: 2010. Normas sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica. Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Parques (INPARQUES)
9. EPA. 2010. EPA. *Florida Department of Environmental Protection Agency. Usa: EPA. Environmental Protection Agency, 2010. In accordance with Rule 62-204.800, F.A.C. Subpart Ja—Standards of Performance for Petroleum Refineries.*
10. Gary, J.H y Handwerk, G.E. (2001). *Petroleum refining, technology and economics*. New York : Marcel Dekker, Inc. pp.234-237.
11. Henao, C. y Vélez, J. Manual del laboratorio diseño de procesos químicos - Uso del paquete de simulación HYSYS.Process. UPB.Medellín. 2002
12. Higman, Christopher y Van der Burgt, Maarten. (2008). *Gasification*. Estados Unidos de América: Elsevier Inc
13. IFC, CORPORACIÓN FINANCIERA INTERNACIONAL. (2007). Guías sobremedioambiente, salud y seguridad para la refinación de petróleo. s.l.: Grupo del Banco Mundial. 2007. página 16.
14. Kohl, Artur L y Nielsen, Richard B. (1997). *Gas purification*. Houston Texas, E.U.A : Gulf Publishing Company. Quinta edición.

15. Korens, Nick, Simbeck, Dale R. y Wilhelm, Donald J. (2002). *Process screening analysis of alternative gas treating and sulfur removal for gasification*. California, Estados Unidos.
16. LURGI. (2009). *Sulphur recovery unit with tailgas treatment*. Licenciante.
17. NC-ISO 14001, 1996 (Versión 2001-04-11). *Environmental management systems. Specification with guidance for use. International Standard Organization*
18. NC-ISO 18001. Seguridad y Salud en el Trabajo.
19. NC-ISO 500 01. Energía
20. NC-ISO 9000, 2008. Sistemas de Gestión de Calidad
21. NC-TS 803:2010. Calidad del aire - emisiones máximas admisibles de contaminantes a la atmósfera en fuentes fijas puntuales de instalaciones generadoras de electricidad y vapor.
22. NOM-001-ECOL. 1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México : SEMARNAT. Tabla 2. p 8, 1996.
23. Olmedo Toledo, Tania. (2010). Análisis y selección de la mejor tecnología del proceso de recuperación de azufre para gases de cola en refinería de México. Santo Domingo TEHUANTEPEC, OAXACA.
24. Pacheco, H. S. Evaluación del software para la simulación de procesos químicos 2006, http://www.ecured.cu/index.php/Simuladores_de_Procesos
25. Parsons, Worley. (2009). *Commercial Proposal*. Licenciante.
26. Pérez Báez S.O, Ling .M.C. (2003). Proceso de recuperación del azufre de refinería. Ingeniería Química, 2003. Número 408.
27. PROSERNAT. (2014). *Sulphur Recovery*. Licenciante.
28. Quinlan, Michael. (2004). *KBR refinery sulfur management. EN:Robert A. Meyers.Handbook Petroleum Refining Processes*. Mc. Graw Hill. Parte 11.
29. SEMARNAT. (2003). Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua. México : NOM-SEMARNAT. Tabla 12 . p 52. Libro VI Anexo 1.
30. SEMARNAT. (2006). Contaminación atmosférica.- Recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación del petróleo. México: NORMA Oficial Mexicana NOM-148
31. SIIRTEC NIGI. (2014). *Sulphur recovery (Claus+TGTU+Degassing)*. Licenciante.
32. Street, David E. (1995). *Alkanolamines: operational issues and desing considerations. En: Sulfur Recovery Symposium*. Vail Colorado, E.U.A,

33. Wauquier, J.P. (1995). *Petroleum refining, crude oil, petroleum products, process flowsheets*. París ,Francia : Editions Technip,Institut Francais du Pétrole Publications.