

Editorial de la Universidad
Tecnológica Nacional

**PROCESO DE AZUFRE LÍQUIDO
(PROCESO CLAUS)**

Ing Gerardo Daniel Ortellado – Lic Aníbal Alejandro Gertiser

Procesos Fundamentales Físicoquímicos y Microbiológicos

Especialización y Maestría en Ingeniería Ambiental
Facultad Regional Bahía Blanca
Universidad Tecnológica Nacional - U.T.N.

PROCESO DE AZUFRE LÍQUIDO (PROCESO CLAUS)

INDICE

INTRODUCCIÓN	2
QUÍMICA DEL PROCESO	2
CLAUSURA	2
Condensador de Contacto	5
Absorbedor de Amina	7
Descripción del proceso	7

PRODUCCIÓN DE AZUFRE LÍQUIDO

INTRODUCCIÓN

En el procesamiento de crudos se producen altas concentraciones de azufre y nitrógeno que incrementan la formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoníaco (NH_3). La mayor parte del H_2S es absorbido por la circulación de una solución de amina (proceso de DEA), y gran parte del amoníaco es absorbido, junto con cantidades proporcionales de H_2S , en el lavado con agua (Stripper de aguas agrias).

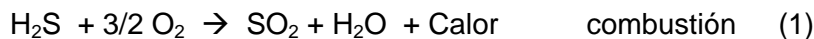
La Unidad de Recuperación de Azufre (URA) Aplicando un proceso Claus, convierte el H_2S presente en el gas ácido de amina y en el gas agrio de NH_3 , en azufre elemental (puro), y además el NH_3 se descompone en nitrógeno no-contaminante (N_2) y vapor de agua (H_2O).

La eficiencia de recuperación de azufre típica de la unidad Claus es solo del 94%. La **unidad de Tratamiento del gas residual (UTGR)**, convierte prácticamente todos los compuestos azufrados, distintos de H_2S , en UTGR, a H_2S y luego este es absorbido en **la sección de Aminas**, separado con vapor de calefacción (steam-stripped) y reciclado al Horno de Reacción del SRU. De esta manera la eficiencia global de recuperación es mayor al 99.8%.

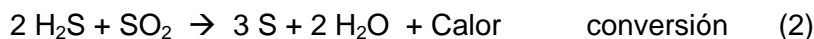
QUÍMICA DEL PROCESO

CLAUS URA

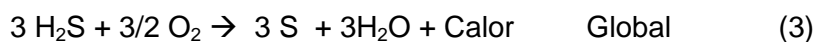
La conversión de H_2S a azufre se basa en una combustión controlada con aire, donde 1/3 del H_2S es oxidado a dióxido de azufre (SO_2):



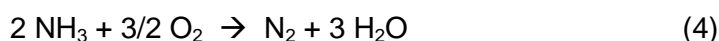
El SO_2 reacciona con el H_2S restante para formar azufre y vapor de agua de acuerdo a la reacción de Claus:



Sumando las reacciones indicadas arriba, la reacción neta es:

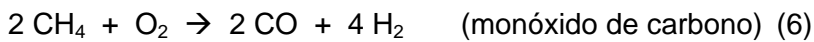


Casi la mitad del azufre producido se forma en un Horno de Reacción y el resto se produce, por la reacción 2, sobre catalizadores de alumina, en Convertidores. El NH_3 es, aparentemente, oxidado como sigue (aunque se cree que el mecanismo predominante consiste en la reacción del NH_3 con el SO_2):



Mientras que la oxidación de H_2S y NH_3 en las reacciones 1-4 representan la estequiometría primaria, cantidades menores de H_2S y NH_3 se descomponen térmicamente para producir H_2 en vez de combustionarse para dar agua (H_2O). Esto es conveniente, ya que esta es la fuente primaria de H_2 para el reactor en el UTGR.

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



Una parte del COS y del CS₂ se convierte a H₂S en el Convertidor del URA, y el resto se convierte en el Reactor (las reacciones son descritas más adelante en esta sección).

Los hidrocarburos en el gas agrio de NH₃ son más fácilmente oxidados a especies menos problemáticas como CO y CO₂, que aquellos en el gas ácido de amina, debido a su cercanía al aire estequiométrico.

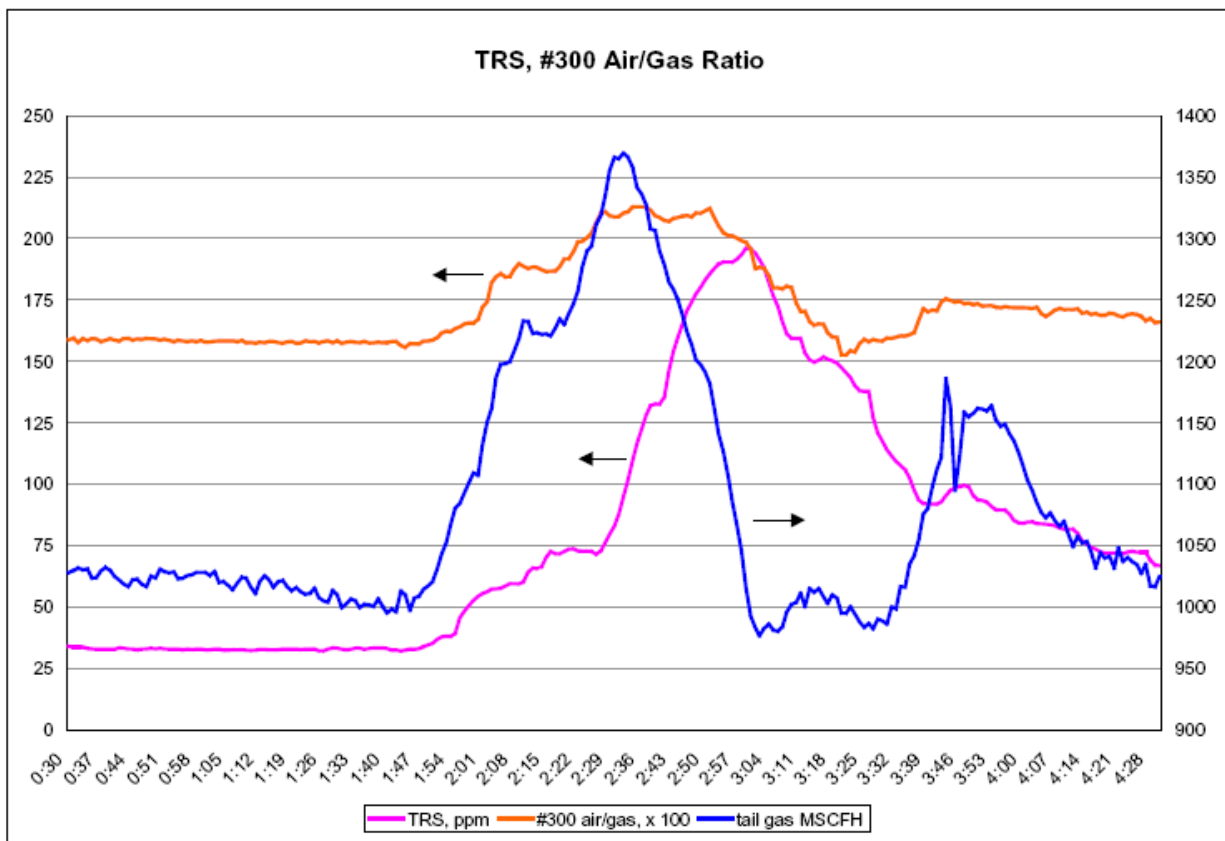
Como se puede ver en la tabla de abajo, los hidrocarburos tienen una mayor demanda de aire que el H₂S. Asumiendo que hay 82% de H₂S en el gas ácido, y teniendo en cuenta el hecho de que sólo el 33% es quemado, el gas ácido tiene una demanda de aire de solo 2 m³ aire/m³ gas.

Combustible	Formula	MW lb/mol	m ³ aire/m ³ gas
Metano	CH ₄	16	9.5
Etano	C ₂ H ₆	30	16.7
Propano	C ₃ H ₈	44	23.8
Butano	C ₄ H ₁₀	58	31.0
Pentano	C ₅ H ₁₂	72	38.1
Hexano	C ₆ H ₁₄	86	45.3

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

Una contaminación severa con hidrocarburos puede generar hollín, el cual puede ensuciar el lecho catalítico de los convertidores, provocando la pérdida de actividad del catalizador y/o la restricción del flujo. La formación de hollín, aunque sea mínima, se nota por el un color oscuro o fuera de lo común del azufre.

El siguiente gráfico es un ejemplo del impacto en la URA de los hidrocarburos (probablemente aromáticos) en el gas ácido de la amina. Tanto la demanda de aire en el URA como el volumen en el gas residual aumentará aproximadamente un 30%.

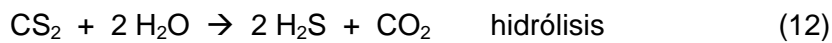
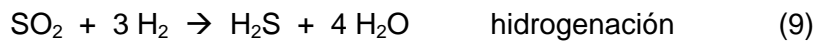


Reactor de hidrogenación.

El UTGR de la URA contiene los siguientes compuestos de azufre, distintos al H₂S:

- Dióxido de azufre (SO₂)
- Vapor de azufre (S_x)
- Sulfuro de carbonilo (COS)
- Disulfuro de carbono (CS₂)

En el reactor, estos compuestos son convertidos catalíticamente en H₂S a través de reacciones de hidrogenación (reacción con hidrógeno) e hidrólisis (reacción con agua) de la siguiente forma:



La UTGR de la URA contiene, típicamente, sólo 2/3 del hidrógeno requerido, por lo tanto se debe inyectar H₂ en la entrada al reactor.

La UTGR de la URA también contendrá monóxido de carbono (CO) –resultante de la oxidación parcial de los hidrocarburos presentes en la corriente de gas ácido que alimenta al Horno de Reacción – el cual será hidrolizado en el Reactor para formar hidrógeno adicional, de acuerdo a la “reacción de gas de agua” (“water gas shift reaction”):



Las reacciones superiores son todas exotérmicas, cuyo significado es que se genera calor, esto provoca un aumento de la temperatura. Se requiere una temperatura de 290°C para las reacciones de hidrólisis. Como el catalizador pierde su actividad temperaturas progresivamente mayores son requeridas con el tiempo.

Condensador de Contacto

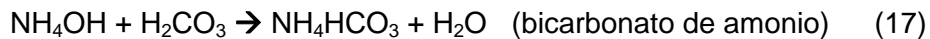
El agua de reciclo del Condensador de Contacto absorberá H₂S y CO₂ hasta niveles cercanos al equilibrio. El CO₂ absorbido se combinará con agua para formar ácido carbónico:



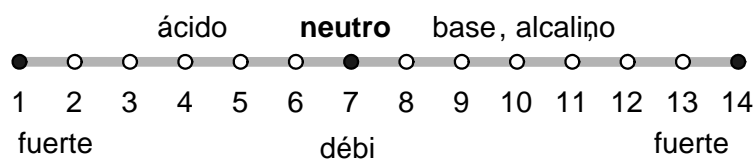
Trazas de amoníaco (NH₃) en el tail gas serán absorbidas en el agua para formar hidróxido de amonio:



El NH₄OH reacciona, predominantemente, con H₂S y H₂CO₃ de la siguiente forma, y de esta manera incrementando su solubilidad en el reciclo del condensador de contacto:



Las ecuaciones 16 y 17 son ejemplos de la reacción entre un ácido y una base (alcalino). El pH de una solución acuosa es una medida de su acidez o de su alcalinidad. El rango de la escala de pH va de 1 a 14, como sigue:



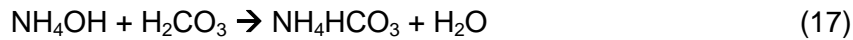
La reacción de un ácido con una base es conocida como neutralización porque los reactivos se combinan en proporciones estequiométricas como lo define la ecuación, resultando una solución cuyo pH se acerca al neutro, que es 7. Los productos de una neutralización ácido-base son sales y agua.

La fuerza relativa de un ácido o una base esta definida por el pH de la solución. Específicamente:

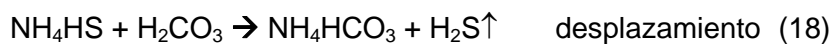
- Los ácidos “fuertes” tienen menor pH que los ácidos “débiles”.
- Las bases “fuertes” tienen un pH mayor que las bases “débiles”.

La fuerza no debe ser confundida con la concentración, en este contexto.

Refiriéndonos de vuelta a las siguientes reacciones, la reacción 16 ocurre a una velocidad mayor que la reacción 17 porque el CO_2 debe reaccionar primero con el H_2O . Como consecuencia de lo anterior, las concentraciones iniciales de H_2S absorbido relativo al CO_2 serán relativamente altas.



Sin embargo, un principio fundamental de la química es que los ácidos fuertes tienden a desplazar a los ácidos débiles (bases fuertes desplazan a las bases débiles). Como el H_2CO_3 es un poco más fuerte que el H_2S , y ya que el agua tiene tiempo para alcanzar el equilibrio debido a la recirculación, el reciclo de agua contiene predominantemente sales de CO_2 y muy poco de H_2S . La mayor parte del H_2S inicialmente absorbido es desplazado por el H_2CO_3 :



Si se produce un "breakthrough" (rompimiento de SO_2) fuera del reactor, el SO_2 se hidrolizará a ácido sulfuroso de manera análoga al CO_2 :



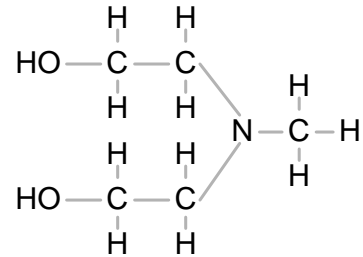
Como el H_2SO_3 es un ácido mucho más fuerte que el H_2CO_3 , el CO_2 (y el H_2S) es desplazado de la solución para formar el bisulfito de amonio:



Una vez que todo el NH_4HCO_3 ha sido convertido a bisulfito, el pH puede caer rápidamente a niveles extremadamente corrosivos. Para controlar el pH en caso de un rompimiento de SO_2 se inyecta NH_3 , según sea necesario, para mantener un pH mayor a 7.

Absorbedor de Amina

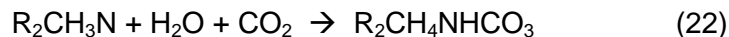
La solución de amina contiene 40-45% wt-% de metil-dietanolamina (MDEA) en agua. La fórmula química es $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$. La estructura molecular es la siguiente:



Sustituyendo el grupo etanol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) por una R, la fórmula química puede ser abreviada a R_2NCH_3 . La MDEA reacciona con el H_2S de la siguiente forma:



El CO_2 reacciona con el agua para formar ácido carbónico, el cual puede reaccionar con la MDEA de una forma similar a la del H_2S :



La MDEA es seleccionada para esta aplicación porque es más selectiva al H_2S en presencia de CO_2 que otras aminas como la DEA. Esta co-absorción de CO_2 es minimizada. Esto se debe a que la velocidad de absorción del CO_2 está limitada por la velocidad a la cual se hidroliza, en cambio con DEA algo del CO_2 puede reaccionar directamente, sin necesidad de hidrolizarse.

La minimización de la absorción de CO_2 es importante ya que el reciclo de CO_2 disminuye la capacidad del URA. Optimizando el diseño del Absorbedor del UTGR para evitar un contacto gas/liquido impropio, sólo un 15% de reciclo de CO_2 es esperado.

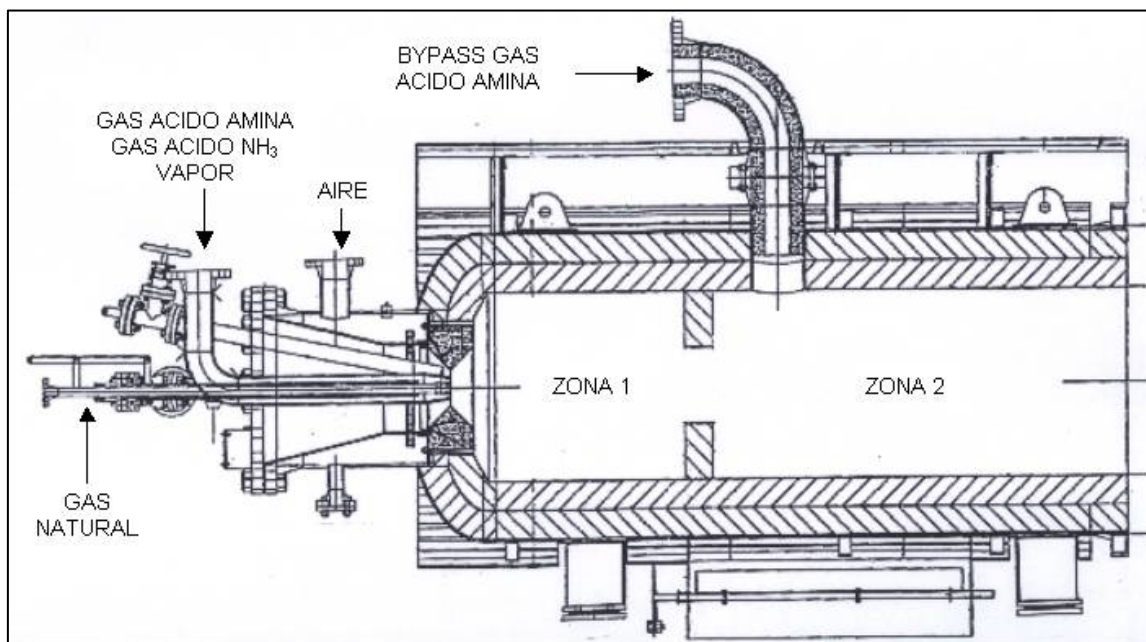
Descripción del proceso

Proceso Claus URA

Hay dos alimentaciones a la URA – gas ácido de amina proveniente de la refinería y del Regenerador del UTGR, y gas ácido de NH_3 proveniente del Sour Water Stripper (SWS).

Las líneas del gas ácido de NH_3 están provistas de vapor de acompañamiento para mantener la temperatura de la corriente mayor a 75°C , de manera de evitar la deposición de sólidos de bisulfuro de amonio ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NH}_4\text{HS} \downarrow$).

El aire de combustión es suministrado por un soplador. Para una eficiente destrucción del NH_3 , el Horno de Reacción está dividido en dos secciones o zonas. Todo el aire de combustión y el gas ácido de NH_3 son enviados al quemador de alta intensidad en la zona 1 (abajo)



El gas ácido de amina es separado entre la zona 1 y la 2 para maximizar la temperatura de la zona 1 de manera de lograr una destrucción total del NH_3 . Las temperaturas típicas del Horno son 1250°C en la zona 1 y 1100°C en la zona 2. El aire total es ajustado para mantener una relación $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2 = 2/1$ en la UTGR, de acuerdo a la estequiometría de Claus y de ese modo maximizar la eficiencia de conversión.

Aproximadamente el 50% del azufre se forma en el Horno de Reacción. Los gases calientes son inicialmente enfriados, produciendo vapor de alta presión ($44 \text{ kg/cm}^2\text{g}$) en el Enfriador de la reacción, luego se siguen enfriando en los tubos del condensador de azufre de tres etapas generando vapor de baja presión ($3.5 \text{ kg/cm}^2\text{g}$).

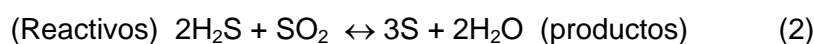
La mayor parte del vapor de azufre formado, a esta altura del proceso, es condensado y drenado hacia un depósito de azufre utilizando un sello líquido ("diple") según el esquema adjunto, el cual previene que los gases del proceso pasen a la pileta.

Como el azufre se solidifica a los 120°C , todas las líneas de azufre tienen un encamisado de vapor, y además hay serpentines de vapor en el depósito de azufre.

La corriente gaseosa que sale de la primera etapa del Condensador es calentada en forma indirecta con vapor en un recalentador la corriente gaseosa pasa por el lado de los tubos y luego entra al Convertidor, que contiene un catalizador esférico de alumina (óxido de aluminio) para acelerar la reacción de Claus entre el H_2S y el SO_2 para formar azufre elemental. El calentamiento es necesario para asegurarse que la concentración del vapor de azufre se mantiene por encima del "dew point"- de otra forma, el azufre condensado desactivaría el catalizador.

Como la reacción de Claus es exotérmica – significa que se genera calor en la reacción – el incremento de temperatura es proporcional a la cantidad de vapor de azufre formado que se forma en el convertidor.

La reacción no puede avanzar mas allá de cuando los reactivos, que se encuentran a la izquierda de la reacción, se acercan al equilibrio con los productos, que se encuentran a la derecha:



En este punto, es necesario remover una parte de los productos, para que la reacción se desplace hacia la derecha que en este caso, se logra condensando el azufre en el condensador, luego el azufre es drenado hacia el deposito de azufre, a través del sello líquido de azufre.

De la misma manera, para la segunda etapa, el gas del condensador etapa2 es calentado con vapor de alta presión en el recalentador etapa 2, pasa a través del Convertidor Etapa 2, y es enfriado/condensado en el Condensador 3.

Para la tercera etapa, el gas es nuevamente calentado en el recalentador etapa 3, pasa a través del convertidor etapa 3, y luego es enfriado en el último condensador etapa 3 a 135°C.

Un eyector de vapor saca el aire ambiente del deposito, con un caudal suficiente para mantener una concentración de H₂S menor al 0.5%, y luego lo envía al Incinerador. Hay una segundo depósito para derivar el azufre que esta fuera de especificación. El azufre puede ser bombeado desde el depósito a una velocidad de 30 ton/hora. La capacidad de un camión es, generalmente, 25 toneladas.

Una unidad de desgasificación de azufre, se instala para remover del azufre el H₂S residual, a niveles muy bajos para que el azufre pueda ser manejado en forma segura por el cliente.

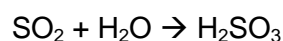
La eficiencia típica del URA es del 94%. El gas residual de la URA es procesado en el UTGR para lograr una eficiencia global del 99.8%.

UTGR

El gas residual de la URA es calentado eléctricamente a 300°C en el Calentador eléctrico y luego pasa por el Reactor de hidrogenación, para promover la conversión de (1) compuestos de azufre, distintos al H₂S, y (2) el CO a CO₂ y H₂. El calor de la reacción produce un aumento de la temperatura de 40°C. El efluente gaseoso del Reactor es enfriado a 180°C, generando vapor de baja presión en el Enfriador.

El gas es enfriado a 38°C por el contacto directo con un reciclo de agua en un Condensador de Contacto, de esta forma se condensa la mayor parte del vapor, el cual forma parte de 1/3 del gas de entrada. Una purga del reciclo es continuamente enviada al tanque de almacenaje de agua agria, controlando el nivel de agua. Si se produce un breakthrough (rompimiento de SO₂), el Condensador de Contacto servirá para absorber el SO₂, el cual contaminaría la amina en forma permanente.

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



Un analizador en línea esta monitoreando continuamente el pH del reciclo y acciona una alarma cuando el pH se reduce debido a un rompimiento de SO₂. Si el pH cae por debajo de 6, se inyecta manualmente gas de NH₃ en el reciclo de agua.

El gas residual del Condensador de Contacto se dirige a un absorbedor de amina, donde la mayor parte del H₂S y el 15% del CO₂ son absorbidos por la solución de 45wt-%

MDEA. El Absorbedor tiene dos lechos rellenos, el lecho superior es más corto que el otro. La amina pobre ("lean amine") puede ser enviada al lecho inferior si es necesario reducir la co-absorción del CO₂, pero será normalmente enviada al lecho superior para maximizar la absorción de H₂S (H₂S pickup).

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

Un analizador, ubicado en la chimenea, mide, continuamente, la concentración de (1) O₂ para asegurarse que hay un exceso de aire adecuado, y (2) NO_x y SO₂, para cuantificar la cantidad de contaminantes emitidos.

La amina rica (rich amine) es bombeada desde el Absorbedor al Regenerador de Amina, donde es precalentada a 100°C en el intercambiador de Amina Rica/pobre. El vapor de baja presión que pasa por el lado de los tubos del reboiler convierte una parte del agua de la solución de amina a vapor, el cual sube por la torre para calentar la solución y llevarse el H₂S y el CO₂ de la solución debido a las altas temperaturas.

Los vapores del tope del Regenerador son enfriados a 40°C por el Condensador de cabeza. (intercambia calor con agua de enfriamiento) para condensar la mayor parte del vapor que se encuentra en el reflujo, el cual se separa de los gases en un recipiente de reflujo y es bombeado de vuelta hacia la URA. El gas ácido "seco" –nominalmente 35/65 H₂S/CO₂ – es combinado con la corriente principal del gas ácido de amina para ingresar al Horno de Reacción de la URA.

El Regenerador tiene dos lechos de relleno - el superior, relativamente corto, es la sección de lavado y el inferior es la sección principal de stripping. Alimentando la amina rica (rich amine) por debajo de la sección de lavado se logra que las gotas de amina arrastradas por el vapor ascendente sean capturadas por el reflujo. Evitando el arrastre de la amina, hacia el recipiente de reflujo, se logra que el reflujo pueda ser desviado como agua agria – para el balance de agua o para purgar los contaminantes - sin pérdida de amina.

Los fondos calientes, que rebalsan por el vertedero del reboiler son enviados (fluyen por diferencia de presión) hacia el recipiente de amina después de haber intercambiado calor con la alimentación fría del Intercambiador de Amina rica/pobre. El recipiente de amina permite manejar fluctuaciones en el nivel de la torre y variaciones en el recipiente, resultantes de los cambios en el balance de agua. Este recipiente es inertizado con nitrógeno para excluir el aire, el cual podría promover la contaminación de la amina con los productos de la oxidación del H₂S.

La amina pobre (lean amine) es bombeada desde el recipiente de amina hacia el Absorbedor, controlando el caudal, después de haber sido enfriada a 40°C por en intercambio de calor con agua de enfriamiento en el Enfriador de Amina pobre (lean amine).

Una corriente secundaria de amina pobre (lean amine) es filtrada por un filtro para remover las partículas microscópicas de sulfuro de hierro típicamente presentes.

Si se produjera la formación de espuma en el Absorbedor o en el Regenerador, soluciones anti-espumantes son añadidas, cargando el recipiente de inyección con antiespumante y luego desviando una corriente secundaria (slipstream) de amina a través de dicho recipiente.

Límites de emisión

Los siguientes límites de emisión, promedio para una hora, son aplicados para el Incinerador:

Contaminante	mg/Nm ³	ppmv
SO ₂	500	175
SO ₃	100	28
NO _x como NO ₂	200	98
CO	100	80

Esos límites son basados en las mediciones actuales de la chimenea, sin considerar la dilución por exceso de aire. En algunos casos, es deseable corregir las concentraciones actuales a una base libre de aire, así, por ejemplo, las concentraciones medidas en las emisiones en diferentes tiempos estarán en una base común para comparar mejor la performance de la unidad. La ecuación para corregir las mediciones en bruto es mostrada en el gráfico inferior, el cual también da una idea de la relación entre los valores en bruto y los corregidos a diferentes concentraciones de O₂ residual. Los niveles de O₂ substancialmente mayores al 5% sólo se producirán en ausencia de flujo del gas residual del URA.

