

La primera en su tipo que está en operación

Por Carlos Ignacio Leone, Shell CAPSA

La unidad recuperadora de azufre instalada en la refinería de Shell en Dock Sud data de 1970 y fue modificada y puesta en marcha en 1994, siendo esta unidad la primera en su tipo en la Argentina y la única que está en operación. Debido a que los crudos alimentados a la refinería son de bajo azufre, las emisiones de SO_x se encuentran por debajo de lo que exige la legislación local. Sin embargo, se decidió poner en marcha en 1994 la Planta Recuperadora de Azufre (SRU) - Proceso Claus, punto de partida para un largo proceso ambientalista que tuvo como paso intermedio la certificación ISO 14001 en diciembre de 1996. La unidad Claus de la Refinería Dock Sud puede tratar el gas ácido proveniente de las unidades de tratamiento de LPG (Gas Licuado de Petróleo) y fuel gas y el de las unidades de tratamiento de aguas ácidas. El presente trabajo muestra una descripción del proceso, los contaminantes en la alimentación y sus efectos y la unidad Claus de la refinería.

Carlos Ignacio Leone es
Ingeniero
Químico del
Instituto
Tecnológico de
Buenos Aires
egresado con
Diploma de
Honor en



diciembre de 1995. Efectuó una pasantía en Acindar SA y actualmente se desempeña como ingeniero de procesos de Unidades de Tratamiento de FG, LPG y agua, Sulphur Recovery Unit (Claus process) y Unidades de Proceso como Alkylation, Polymerization y Special Boiling Point en la Refinería de Shell CAPSA.

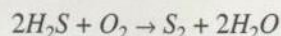
La unidad recuperadora de azufre instalada en la refinería de Shell en Dock Sud data de 1970 y fue modificada y puesta en marcha en 1994, siendo esta unidad la primera en su tipo en la Argentina y la única que está en operación.

Es política de la Refinería de Shell CAPSA conducir sus actividades dando la máxima importancia a la protección de la Salud y Seguridad del personal, clientes, proveedores y terceros, y adecuada consideración a la conservación del Medio Ambiente. El objetivo de Shell CAPSA es mantener una posición entre los líderes de la industria en estos temas.

Debido a que los crudos alimentados a la refinería son de bajo azufre, las emisiones de SO_x se encuentran por debajo de lo que exige la legisla-

ción local. Sin embargo, se decidió poner en marcha la Planta Recuperadora de Azufre (SRU) - Proceso Claus en 1994, punto de partida para un largo proceso ambientalista que tuvo como paso intermedio la certificación ISO 14001 en diciembre de 1996.

En el proceso Claus original de recuperación de azufre, introducido en 1883, el H_2S era oxidado con aire para formar azufre elemental mediante la siguiente reacción:



El proceso se llevaba a cabo en un horno catalítico y su eficiencia no superaba 70-80%. Este proceso fue modificado para obtener una mayor capacidad de recuperación y se lo adaptó para diferentes tipos de alimenta-

ción, simplificando la planta para minimizar la inversión de capital.

La unidad Claus de Refinería Dock Sud puede tratar el gas ácido proveniente de las unidades de tratamiento de LPG (Gas Licuado de Petróleo) y fuel gas y el de las unidades de tratamiento de aguas ácidas.

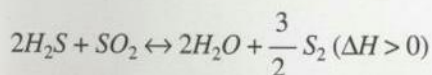
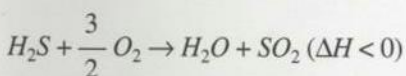
Descripción del proceso

El proceso Claus se basa en la oxidación del H₂S que ingresa con la alimentación para convertirlo en vapor de agua y azufre para luego extraer dicho azufre que será vendido como subproducto para ser utilizado en la elaboración de ácido sulfúrico o para la industria de los fertilizantes, entre otras.

Una unidad Claus está compuesta por una etapa térmica y sucesivas etapas catalíticas.

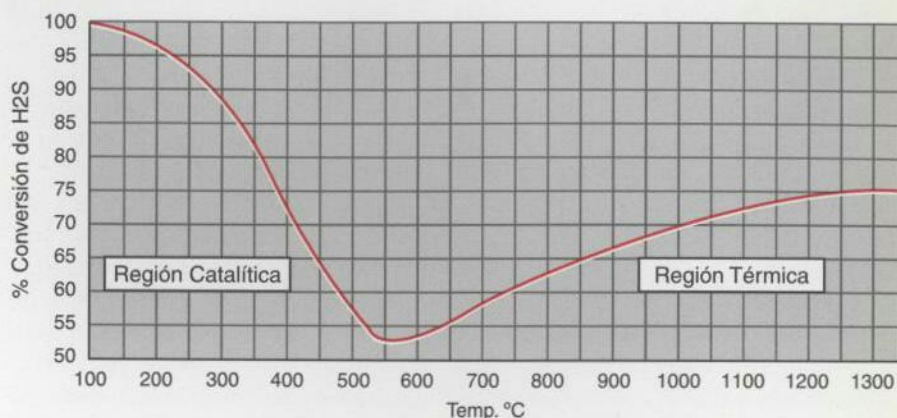
Etapa térmica

El sulfhídrico es oxidado en el quemador principal con aire de acuerdo con la reacción que se muestra a continuación:



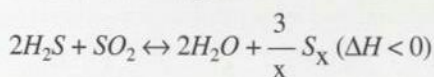
La cantidad de aire debe ser la suficiente para oxidar no sólo un tercio del sulfhídrico que ingresa a la unidad, sino que también debe oxidar en forma estequiométrica los hidrocarburos y cualquier otra sustancia reductora que pueda venir con la alimentación como por ejemplo NH₃, entre otras.

La reacción global es exotérmica y el calor generado debido a las altas concentraciones de H₂S que normalmente tiene la alimentación produce unas temperaturas tales que impiden el uso de catalizador en la primera etapa. Dichas temperaturas varían dependiendo del tipo de alimentación pero, normalmente, están entre los 1000 °C y 1400 °C.



Etapa catalítica

Después de la etapa térmica, las sucesivas etapas de conversión para producción de azufre en el proceso Claus son catalíticas. Dependiendo de la eficiencia de recuperación necesaria puede haber hasta tres de dichas etapas. La reacción dentro de los reactores es la siguiente:



Esta es la misma ecuación que la de la etapa térmica con la diferencia que a las temperaturas que trabajan los reactores, entre 200 °C y 350 °C, el número de átomos de la molécula promedia el seis-ocho y, por esta razón, la reacción es exotérmica.

La conversión teórica expresada en términos de H₂S convertido a azufre fue estudiada y calculada por Gamson y Elkins en función de la temperatura del gas dentro de la cámara de combustión a la presión de una atmósfera. Se puede observar que a la temperatura de 1250 °C, que es la temperatura de trabajo normal de la etapa térmica, la eficiencia puede llegar a más de 70% (la reacción llega al equilibrio en aproximadamente 0,5 segundos).

En el gráfico N° 1 se puede observar que en las etapas catalíticas, cuanto mayor sea la conversión, menor es la temperatura. La disminución de la temperatura tiene el límite físico del punto de solidificación del azufre. La deposición de azufre sobre el catalizador implica la desactivación del mismo y, en algunos casos, el bloqueo de las salidas de azufre; por esta

razón se recomienda operar, como mínimo, a 20 °C por encima del punto de solidificación del azufre (110-120 °C) que depende de su estructura cristalina.

Por lo mencionado arriba, la mayor conversión que se puede obtener en unidades Claus como la instalada en la Refinería Shell de Dock Sud (tipo "Straight-through") es 94,4% con dos etapas catalíticas y 96,0% con tres etapas catalíticas.

Por último, los gases de proceso son enviados a un incinerador, que puede ser del tipo catalítico o simplemente térmico, en el cual el H₂S remanente es oxidado a SO₂.

Si después de una tercera etapa catalítica el nivel de conversión no fuera suficiente, existe la posibilidad de enviar el gas de proceso, previo al incinerador, a una unidad de conversión y extracción de H₂S. El proceso, denominado SCOT (Shell Claus Off-gas Treating), consta de una etapa catalítica en la cual el SO₂ de la corriente de gas ácido es reducido a H₂S pasando, luego, a una columna absorbadora con DIPA (diisopropanol-amina). La amina es regenerada y el gas ácido de tope es recirculado a la unidad recuperadora de azufre.

Con este proceso, diseñado por Shell, se puede llegar a valores de conversión de hasta 99,9%

Contaminantes en la alimentación

En las condiciones de trabajo del quemador principal, las reacciones debidas a impurezas en la alimenta-

ción son cinéticamente más rápidas que la reacción del proceso Claus y, por tal motivo, si la alimentación es homogénea, es posible destruir dichas impurezas. A continuación se discuten los efectos de estos contaminantes sobre el proceso.

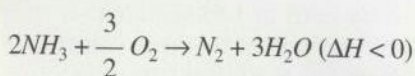
Amoníaco

Cada vez es más común encontrar NH_3 en la alimentación a la unidad Claus debido a los requerimientos ambientales que inducen al tratamiento de la corriente de gas ácido proveniente de plantas despojadoras de aguas agrías.

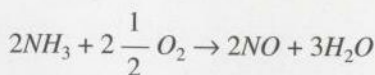
Esta corriente de gas ácido está compuesta por H_2S , NH_3 , CO_2 y vapor de H_2O . Por tal razón es importante que su temperatura no caiga por debajo de los 85°C para evitar la formación de bicarbonatos y bisulfitos de amonio. Por otro lado, también se deben evitar temperaturas que superen los 100°C , ya que la concentración de vapor de H_2O asciende de acuerdo a la ecuación de Clausius-Clapeyron (ver gráfico 2) provocando una disminución de eficiencia en la unidad Claus. Esta disminución de eficiencia se debe a que el vapor de H_2O es un producto de la reacción de equilibrio por lo que la introducción de vapor de agua a la unidad desplaza la reacción hacia los reactantes (efecto Le Chatellier).

La presencia de amoníaco también provoca la reducción de eficiencia de conversión de H_2S y la posible formación de NO_x que cataliza la reacción de oxidación de SO_2 a SO_3 . El SO_3 potencia la formación de sulfatos sobre el catalizador y corrosión por H_2SO_4 en zonas frías de la unidad.

La reacción de oxidación del amoníaco es la siguiente:



Para obtener una adecuada conversión se debe operar a temperaturas superiores a los 1250°C ; de no ser así, es posible la formación de óxido nítrico:



que tiene el efecto de catalizar la reacción de oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre.

Todo amoníaco que pase la etapa térmica sin ser quemado formará sales de sulfuros y sulfatos de amonio que a temperaturas menores a los 150°C se depositarán en los tubos de los condensadores, sobre el lecho de catalizador, y demás; produciendo aumento de la caída de presión en la unidad y, por consiguiente, su parada.

Hidrocarburos

Estos compuestos disminuyen la performance de la unidad, de la misma manera que lo hace el amoníaco, debido a que la reacción de oxidación produce vapor de agua. A su vez, se debe inyectar gran cantidad de aire para la combustión. El nitrógeno inerte contenido en el aire diluye la corriente de gas ácido disminuyendo la conversión. Se produce, también, sulfuro de carbonilo y sulfuro de carbono (ver más abajo).

Debido a la naturaleza de las unidades que generan la alimentación a la planta Claus, es común que el gas ácido tenga variaciones en su contenido de hidrocarburos. Es fundamental para el proceso mantener este contenido lo más estable posible con el fin de ajustar la relación aire-gas ácido de acuerdo a la alimentación (los hidrocarburos consumen aproximadamente 16 toneladas de aire por tonelada de hidrocarburo mientras que el gas ácido sólo necesita aproximada-

mente 1.7 dependiendo de la composición). Esto provoca excesos y defectos de aire sucesivos que hacen disminuir la conversión produciendo sustancias nocivas para la operación de la unidad.

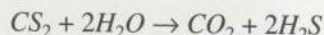
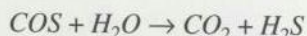
El exceso de aire promueve la formación de SO_3 que produce corrosión en las partes frías de la unidad. Si hay defecto de aire, al quemar el hidrocarburo se producirá ceniza que se irá depositando sobre el lecho de catalizador produciendo aumento de caída de presión en la planta.

Este efecto también se da en caso de que haya arrastre de amina desde la unidad de tratamiento de LPG y/o FG.

Dióxido de carbono

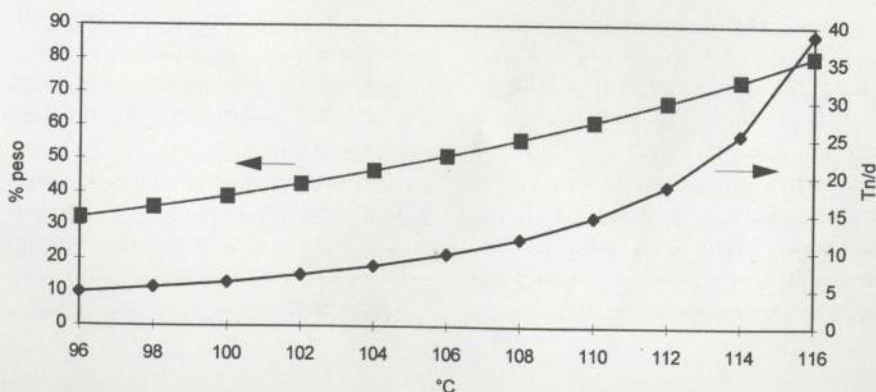
Este compuesto es inerte en la reacción de Claus pero, en presencia de H_2S , puede formar sulfuro de carbonilo y sulfuro de carbono que en altas concentraciones disminuye la presión parcial del H_2S en la reacción afectando la conversión.

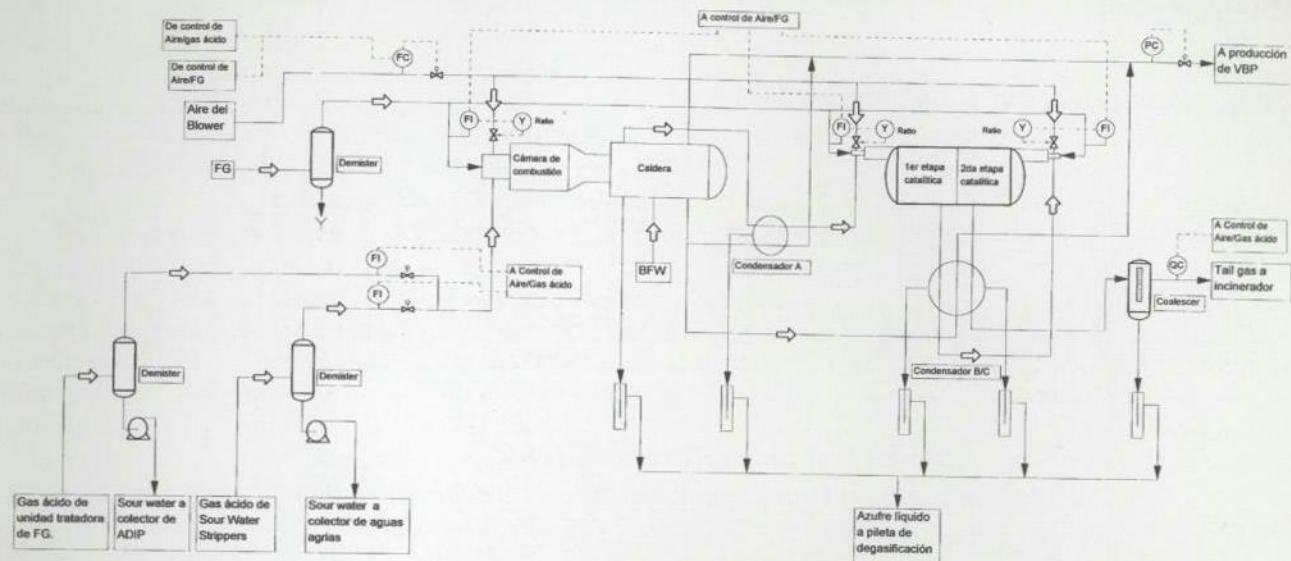
Estos derivados pueden reaccionar con vapor de agua produciendo nuevamente dióxido de carbono y sulfhídrico según las siguientes reacciones:



La cinética de las reacciones aumenta con catalizador y a altas temperaturas ($300\text{--}350^\circ\text{C}$). Esta es la razón por la cual, en general, la temperatura del primer reactor es algo superior a la del segundo, con el fin de convertir los COS y CS_2 a H_2S .

G.2 Conc. y caudal de H_2O en gas ácido en función de la temperatura de gases a la salida del demister antes del quemador principal





Unidad Claus de la Refinería Shell

La unidad de recuperación de azufre de la refinería Shell situada en Dock Sud está diseñada para procesar el gas ácido proveniente de la unidad tratadora de fuel gas y LPG con DIPA (diisopropanolamina) y las corrientes de gas ácido provenientes de las unidades de despojamiento de aguas agrias.

Debido a los tipos de crudo y los procesos de refinación, las emisiones de SO_2 están dentro de los límites legales aun sin la unidad Claus pero, como ya mencionáramos previamente, la política de Shell es estar siempre un paso adelante en materia ambiental, por lo que se decidió poner en marcha la unidad en el año 1994.

La planta posee una etapa térmica (ver figura) y dos etapas catalíticas que permiten obtener una conversión de hasta 94,4%wt. La corriente de gases que sale de la segunda etapa catalítica entra al incinerador térmico que completa la combustión del H_2S remanente a SO_2 . Como la reacción de producción de azufre es de equilibrio, luego de cada etapa la corriente se enfría hasta temperaturas de 150°C para recuperar el S producido y así desplazar la reacción hacia los productos. Previo a cada reactor hay quemadores en línea para aumentar la temperatura de 150°C a la temperatura de trabajo de los reactores (240°C y 210°C , primero y segundo reactor respectivamente).

Conclusión

El Grupo Shell y, por consiguiente Shell CAPSA, está comprometido a mejorar constantemente sus procesos para reducir progresivamente emisiones gaseosas, efluentes y residuos sólidos de impacto negativo para el medio ambiente. Por tal razón, en 1994 se tomó la decisión de poner en marcha la unidad recuperadora de azufre para reducir así las emisiones gaseosas.

Dicha unidad está diseñada para tratar la corriente de gas ácido proveniente de la unidad tratadora con aminas y de las unidades de despojamiento de aguas agrias.

La planta tiene una capacidad de conversión del 94,4%wt. Esta eficiencia depende del tipo de alimentación y sus contaminantes y sólo monitoreando constantemente la composición de la misma se podrá ajustar la relación aire/gas ácido. Si la composición es variable, habrá surplus o déficit de aire que provocará valores de eficiencia de recuperación por debajo del indicado anteriormente.

Mantener una óptima conversión en la unidad es el mayor desafío para operar la unidad Claus de Shell CAPSA invirtiendo no sólo en la tecnología necesaria par reducir el impacto de las emisiones, sino en la capacitación de su personal para asegurar los resultados esperados.

Bibliografía

- *Process Guide for the Claus Sulphur Recovery Process*, Process Design and Theoretical Considerations - Chapter 2, The Hague, 1984. Documento confidencial.
- *Process Guide for the Claus Sulphur Recovery Process*, Operational Aspects - Chapter 4, The Hague, 1984. Documento confidencial.
- *Hydrocarbon Engineering*, Vol. 1,

Nº 2, Safety and efficiency considerations for sulphur recovery burners, Mark van Welsen, 1996.

- *Alimentación a Claus con sour gas proveniente del SWS*, Carlos Ignacio Leone, 1996.
- *The Petroleum Handbook*, Gas Treating and Sulphur Recovery, Compiled by staff of the Royal Dutch/Shell Group of Companies, Ed. ELSEVIER, sexta edición, 1983.