

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL**



TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL

**Supervisión de puesta en servicios de equipos de Conversión en  
una Unidad de Recuperación de Azufre**

Para obtener el título profesional de

INGENIERO QUÍMICO.

Elaborado por

Jimmy Eduardo Matos Perez

 [0009-0001-7880-7133](https://orcid.org/0009-0001-7880-7133)

Asesor

Msc. Julia Salinas García

 [0009-0002-3646-1661](https://orcid.org/0009-0002-3646-1661)

LIMA – PERÚ

2022

---

Matos Perez [1]

[1] J. Matos Perez, "*Supervisión de puesta en servicios de equipos de Conversión en una Unidad de Recuperación de Azufre*" [Trabajo de Suficiencia Profesional]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2022.

---

---

(Matos, 2022)

Matos, J. (2022). *Supervisión de puesta en servicios de equipos de Conversión en una Unidad de Recuperación de Azufre*. [Trabajo de Suficiencia Profesional, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.

---

## ***Dedicatoria***

*Dedico este trabajo a Cosme Matos (†) y Aurea Pérez (†), mis padres, que con todo el esfuerzo, trabajo y amor permitieron que pueda alcanzar muchas de mis metas. Esta es una dedicatoria opcional en la que el autor o los autores hacen mención a quién va dedicada la realización del trabajo.*

## **Agradecimientos**

Quiero expresar mi gratitud a Dios, quien con su bendición llena siempre mi vida y a toda mi familia por estar siempre presentes.

Un agradecimiento especial a Jose María y Zoe que me trataron con amor, paciencia y me dieron la fortaleza de seguir adelante, finalmente a mis hermanos Blanca, Charo y Elmer, doy gracias por todo y por estar conmigo en mi proceso de formación a nivel profesional y sobre todo como persona.

## Resumen

En los últimos años se ha visto a nivel mundial un aumento en la construcción de las Unidades de Recuperación de Azufre dentro del proceso productivo de la industria del petróleo y gas y la razón de este incremento es la cada vez más exigente políticas de gestión ambiental, las cuales son establecidas por distintos tipos de entidades gubernamentales de cada región o país.

El presente informe tiene por finalidad mostrar las principales acciones que debe realizar un Ingeniero químico durante la puesta en servicio de equipos dentro de una Unidad de Recuperación de Azufre con un sistema de tratamiento de gas de cola, basado en el proceso de reducción de dióxido de azufre y recuperación de sulfuro de hidrógeno, dentro de una refinería de petróleo. Los equipos mencionados en el presente informe, corresponden a equipos de conversión, es decir recipientes en donde se llevan a cabo reacciones químicas, dentro de las cuales es la reacción del proceso Claus que tiene mayor importancia porque esta es la base para la obtención del azufre líquido a partir del sulfuro de hidrógeno, un gas altamente tóxico.

Finalmente se muestra la importancia del rol del Ingeniero químico como supervisor del personal operativo asignado para la puesta en servicio de los equipos de conversión, teniendo como objetivo obtener un proceso de producción de azufre óptimo, es decir obtener productos de manera eficiente y haciendo uso razonable de recursos energéticos, con estimaciones previamente realizadas al arranque.

Palabras clave — Azufre, proceso claus, sulfuro de hidrógeno, proceso térmico.

## **ABSTRACT**

In recent years there has been an increase worldwide in the construction of Sulfur Recovery Units within the production process of the oil and gas industry and the reason for this increase is the increasingly demanding environmental management policy, which is established by different types of government entities in each region or country.

The purpose of this report is to show the main actions that a Chemical Engineer must perform during the commissioning of equipment within a Sulfur Recovery Unit with a tail gas treatment system, based on the process of reducing carbon dioxide, sulfur and hydrogen sulfide recovery, within an oil refinery. The equipment mentioned in this report corresponds to conversion equipment, that is, containers where chemical reactions are carried out, within which the Claus process reaction is of greater importance because this is the basis for obtaining sulfur, liquid from hydrogen sulfide, a highly toxic gas.

Finally, the importance of the role of the Chemical Engineer as supervisor of the operating personnel assigned for the commissioning of the conversion equipment is shown, with the objective of obtaining an optimal sulfur production process, that is, obtaining products efficiently and making reasonable use of energy resources, with estimates previously made at startup.

Keywords — Sulfur, claus process, hydrogen sulfide, thermal process.

## Tabla de contenido

	Pág.
1 Capítulo I.....	1
1.1 Sector industrial.....	1
1.2 Líneas de Productos.....	3
1.3 Cultura Organizacional .....	7
1.3.1 Misión .....	7
1.3.2 Visión .....	7
1.3.3 Valores.....	7
1.3.4 Políticas .....	8
1.3.5 Principios para el logro de la Calidad .....	8
1.3.6 Certificaciones.....	9
1.4 Organigrama funcional .....	9
1.5 Normatividad Empresarial.....	11
1.6 Sistema de Seguridad Industrial .....	11
1.7 Gestión de impactos ambientales .....	12
2 Capítulo II. ....	13
2.1 Cargos en la empresa .....	13
2.2 Responsabilidades y funciones para los puestos de trabajo .....	14
2.2.1 Jefe de Área de Energía (anteriormente Operador Jefe de Energía).....	14
2.2.2 Jefe de Área de Puesta en Marcha de Energía .....	15
2.2.3 Ingeniero de Operaciones de Optimización.....	15
2.2.4 Ingeniero de Operaciones de Mantenimiento .....	15
2.3 Personal a su cargo y sus responsabilidades .....	16
2.4 Función ejecutiva y/o administrativa adicional .....	18

2.5	Cronograma de realización de las actividades como bachiller .....	18
3	Capítulo III .....	20
3.1	El Azufre.....	20
3.1.1	Descripción .....	20
3.1.2	Propiedades.....	20
3.1.3	Aplicaciones del Azufre .....	20
3.2	Procesos de Recuperación de Azufre. Proceso Claus.....	22
3.2.1	Proceso Claus original .....	22
3.2.2	Proceso Claus modificado.....	23
3.2.3	Componentes en la alimentación .....	23
3.3	Unidades de Recuperación de Azufre o SRU .....	24
3.3.1	Sección Claus .....	24
i.	Etapa Térmica.....	25
ii.	Etapa Catalítica.....	34
3.3.2	Sección de Tratamiento de Gas de Cola .....	39
i.	Proceso Claus con Sub-punto de rocío .....	40
ii.	Procesos de Oxidación directa.....	42
iii.	Procesos de Reducción de SO <sub>2</sub> y recuperación de H <sub>2</sub> S .....	44
3.4	Marco Legal.....	48
3.5	Objetivos y justificaciones de las técnicas propuestas .....	50
3.5.1	Objetivo General .....	50
3.5.2	Objetivos específicos .....	50
3.6	Labores y tareas asignadas.....	50
3.6.1	Elaboración de los procedimientos y lista de comprobaciones .....	51
3.6.2	Supervisión del secado del refractario en Reactor Térmico e Incinerador .....	52
3.6.3	Reporte de Producción de azufre por día.....	52

3.6.4	Estimación del flujo de aire necesario para el tratamiento del gas ácido .....	52
3.6.5	Optimización del uso de vapor para calentamiento de tubería .....	53
3.6.6	Establecer medidas de contingencia en caso de fallo de analizadores .....	53
3.7	Planteamiento de la realidad problemática de la actividad .....	54
3.7.1	Riesgo de rotura del refractario propio del reactor térmico e incinerador .....	54
3.7.2	Exceso de aire para la combustión del gas ácido .....	54
3.7.3	Incremento de presión en la cámara del reactor térmico .....	55
3.7.4	Baja conversión de CS <sub>2</sub> y COS en la sección Claus .....	56
3.7.5	Falla del analizador de hidrógeno en gases de salida de un Reactor de Hidrogenación en el proceso SCOT .....	56
3.8	Cálculos y determinaciones .....	57
3.8.1	Estimación de la cantidad de azufre producido en una SRU .....	57
3.8.2	Estimación del caudal de aire necesario para el tratamiento del gas ácido ....	63
3.8.3	Reducción de la temperatura de calentamiento a tubería de ingreso de gas..	69
3.9	Análisis de Resultados .....	74
3.9.1	Secado del refractario instalado en el Reactor Térmico e Incinerador .....	74
i.	Reactor Térmico .....	75
ii.	Incinerador de gases .....	76
3.9.2	Producción de Azufre en la Unidad de Recuperación de Azufre .....	77
3.9.3	Flujo de aire necesario para la formación de SO <sub>2</sub> a partir de H <sub>2</sub> S .....	78
3.9.4	Optimización del proceso Hidrólisis de los compuestos CS <sub>2</sub> y COS sobre el catalizador de base de óxido de titanio del reactor catalítico .....	78
3.9.5	Contingencias en caso de fallos de analizadores en la SRU. ....	78
3.9.6	Participación en actividades complementarias (Investigación, calidad total, seguridad industrial, etc) .....	81
i.	Acciones en caso de tener un incendio de azufre .....	81
ii.	Acciones en caso de tener un derrame de azufre .....	82

4	Capítulo IV.....	83
4.1	Contribuciones al desarrollo de la empresa .....	83
4.2	Conclusiones.....	83
4.3	Recomendaciones.....	85
4.4	Referencias Bibliográficas .....	87

## Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1: Cronograma de actividades realizadas como bachiller.....	19
Tabla 2: Configuración de una SRU frente al contenido de H <sub>2</sub> S en el gas.....	34
Tabla 3: Tecnologías para el Tratamiento de Gas de Cola de Claus .....	40
Tabla 4: Cromatografía de gases en base seca (porcentaje molar) .....	58
Tabla 5: Estimación de la concentración o fracción molar del agua .....	60
Tabla 6: Composición molar de los gases ácidos (fracción molar) .....	61
Tabla 7: Condiciones del gas ácido en la alimentación al Reactor Térmico .....	61
Tabla 8: Cantidad de azufre producido a partir del gas ácido.....	62
Tabla 9: Contenido de moles por cada componente de gases ácidos (kmol/h) .....	64
Tabla 10: Requerimiento de O <sub>2</sub> para la degradación de los compuestos (kmol O <sub>2</sub> /h).....	65
Tabla 11: Gases que componen el aire.....	65
Tabla 12: Estimación de concentración de agua en el aire .....	66
Tabla 13: Composición del aire en base húmeda .....	67
Tabla 14: Estimación de los flujos de aire en medidores de flujo .....	68
Tabla 15: Estimación de ratios de aire/gas ácido en la alimentación a Reactor térmico...	69

## Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1: Producción y consumo mundial de combustibles líquidos.....	2
Figura 2: Demanda Nacional de Combustibles (miles de barriles por día) .....	3
Figura 3: Esquema de Procesos y líneas de productos de Refinería La Pampilla .....	6
Figura 4: Organigrama de la Gerencia de Producción y de la Gerencia de Energía .....	10
Figura 5: Porcentaje de conversión de H <sub>2</sub> S a azufre en equilibrio teórico .....	25
Figura 6: Imágenes de impregnación de BTX sobre el catalizador Claus de alúmina. ....	27
Figura 7: Efecto de la temperatura sobre la destrucción de hidrocarburos aromáticos.....	28
Figura 8: Arreglo general de Horno de reacción de dos zonas o cámaras. ....	29
Figura 9: Temperatura del Horno de reacción con respecto a la distribución del gas.....	30
Figura 10: a. Ladrillos caídos de la pared de refractario.....	31
Figura 11: Perfil típico de temperatura en la pared del Reactor Térmico.....	32
Figura 12: Eficiencia de recuperación neta de una SRU para 2 y 3 etapas catalíticas .....	35
Figura 13: Actividad del catalizador a distintas alturas de los lechos catalíticos.....	36
Figura 14: Hidrólisis del COS y CS <sub>2</sub> en distintos tipos de catalizador.....	38
Figura 15: Efecto de la temperatura sobre la conversión de COS.....	39
Figura 16: Diagrama del Proceso Sulfreen (Proceso Claus con Sub-punto de rocío) .....	42
Figura 17: Diagrama de proceso SuperClaus (versión 99).....	44
Figura 18: Proceso de Recuperación de azufre Beavon .....	46
Figura 19: Ilustración típica del proceso SCOT .....	47
Figura 20: Diagrama genérico de una sección Claus.....	69
Figura 21: Evolución del flujo de gas ácido de aminas a reactor térmico .....	72
Figura 22: Evolución de la temperatura en tubería de gases ácidos a cámara posterior..	72
Figura 23: Evolución de la temperatura de zona de catalizador de dióxido de titanio.....	73
Figura 24: Evolución de temperatura en cámara posterior de reactor térmico (TT-2).....	73
Figura 25: Curva de secado de refractario instalado en el reactor térmico.....	75

Figura 26: Curva de secado de refractario instalado en el incinerador de gases.....77

## Capítulo I

Refinería La Pampilla S.A.A. se encuentra ubicada en la Carretera Ventanilla, km. 25, Ventanilla - Callao, Perú.

Refinería La Pampilla S.A.A. es conocida por sus siglas como RELAPASAA y ha sido constituida y existe bajo las leyes de la República del Perú.

Refinería La Pampilla S.A.A. es una sociedad cuyo objetivo es la refinación, almacenamiento, comercialización, transporte y distribución de todo tipo de hidrocarburos, tales como el petróleo y sus derivados. Dicha sociedad es operada por la compañía multinacional, Repsol S.A, la cual está registrada en las Bolsas de Valores de España. El grupo accionario de Refinería La Pampilla está compuesto por Repsol Perú BV, empresa de propiedad de Repsol S.A. con el 92,42% de acciones, y otras personas jurídicas y naturales que representan el 7,58% de acciones. (RELAPASAA, 2021).

### 1.1 Sector industrial

Refinería La Pampilla S.A.A. pertenece al sector de Hidrocarburos.

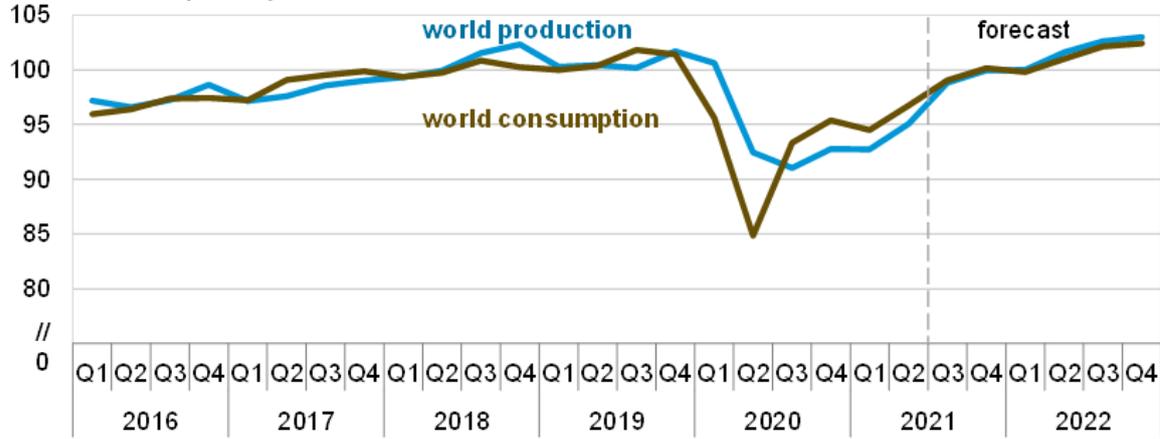
A nivel mundial el consumo de combustibles líquidos siempre ha tenido una tendencia a la alza, pero para inicios del año 2020 se generó un descenso en el consumo por efecto de la pandemia de COVID 2019 y para el 2021 los valores de consumo a nivel mundial se han recuperado y según la Administración de Información Energética de los Estados Unidos o EIA por sus siglas en inglés (2021), el descenso del consumo mundial de combustibles en 2020 se estimó en 8.6 millones de barriles por día , teniendo una previsión de crecimiento para el segundo semestre del 2021 de 5.3 millones de barriles por día y las proyecciones para el 2022 son de que a comparación del 2019 el consumo crecería en 0.4 millones de barriles por día.

Según la proyección del EIA (2021), a nivel mundial ha tomado más de un año recuperar la tendencia al crecimiento en consumo y producción de combustible en comparación al primer semestre del año 2019, esto se puede apreciar en la Figura 1.

**Figura 1**

*Producción y consumo mundial de combustibles líquidos*

**World liquid fuels production and consumption balance**  
million barrels per day

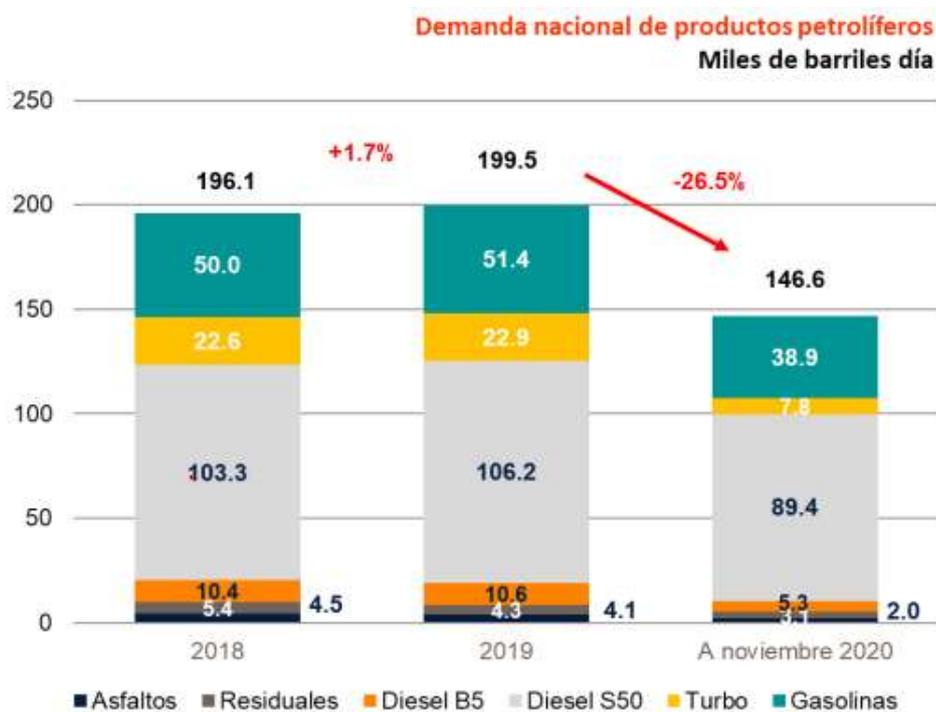


Nota: Adaptación de World liquid fuel production and consumption balance, por U.S. Energy Information Administration, 2021, ([https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global\\_oil.php](https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global_oil.php)).

Así mismo a nivel nacional, se ha tenido un descenso en la demanda nacional a causa de las restricciones implementadas por el Gobierno del Perú ante la pandemia de la COVID-19, pero a pesar de ello se tiene previsto la recuperación de la demanda de combustibles en el mercado nacional.

**Figura 2**

*Demanda Nacional de Combustibles (miles de barriles por día)*



Nota. Adaptación de Memoria Anual por Refinería La Papilla S.A.A., 2020, pág. 19.

## 1.2 Líneas de Productos

Frente a la demanda del mercado nacional e internacional, de acuerdo a RELAPASAA (2021), Refinería La Pampilla cuenta con una capacidad nominal de procesamiento de petróleo de 117 mil barriles por día (para un crudo de 24° API), el cual representa aproximadamente el 54,47% de la capacidad de producción en el país.

Para lograr obtener los productos terminados cuenta con las siguientes Unidades de Producción:

- Dos unidades de Destilación Primaria
- Dos unidades de Destilación al Vacío
- Dos unidades de Reformación Catalítica
- Dos unidades de Desulfuración de Gasolinas

- Unidad de Craqueo Catalítico (FCC)
- Unidad de Recuperación de Gases
- Unidad de Visbreaking (VB)
- Unidad de Desulfuración de Diésel
- Unidad de Isomerización de Nafta
- Dos unidades Merox de gasolinas (en Unidades de FCC y VB)
- Dos unidades Merox de combustible para aviones
- Unidad de Hidrogenación Selectiva de Nafta
- Planta de preparación, almacenamiento y despacho de asfaltos

Para mantener en servicio la operación de las Unidades de producción se cuenta con una capacidad de almacenamiento de 2 800 mil barriles para petróleo y 4 000 mil barriles para productos terminados, además de otros activos como:

- Cuatro terminales marítimos (1 monoboya y 3 multiboyas)
- Servicios auxiliares
- Unidad de Cogeneración Eléctrica
- Unidad de Recuperación de Azufre
- Unidad de Aguas Ácidas y Sodas Gastadas
- Unidad de Tratamiento de Efluentes Líquidos
- Unidad de Aminas

Sistemas de seguridad y contra incendios

Los productos que genera Refinería La Pampilla son los siguientes:

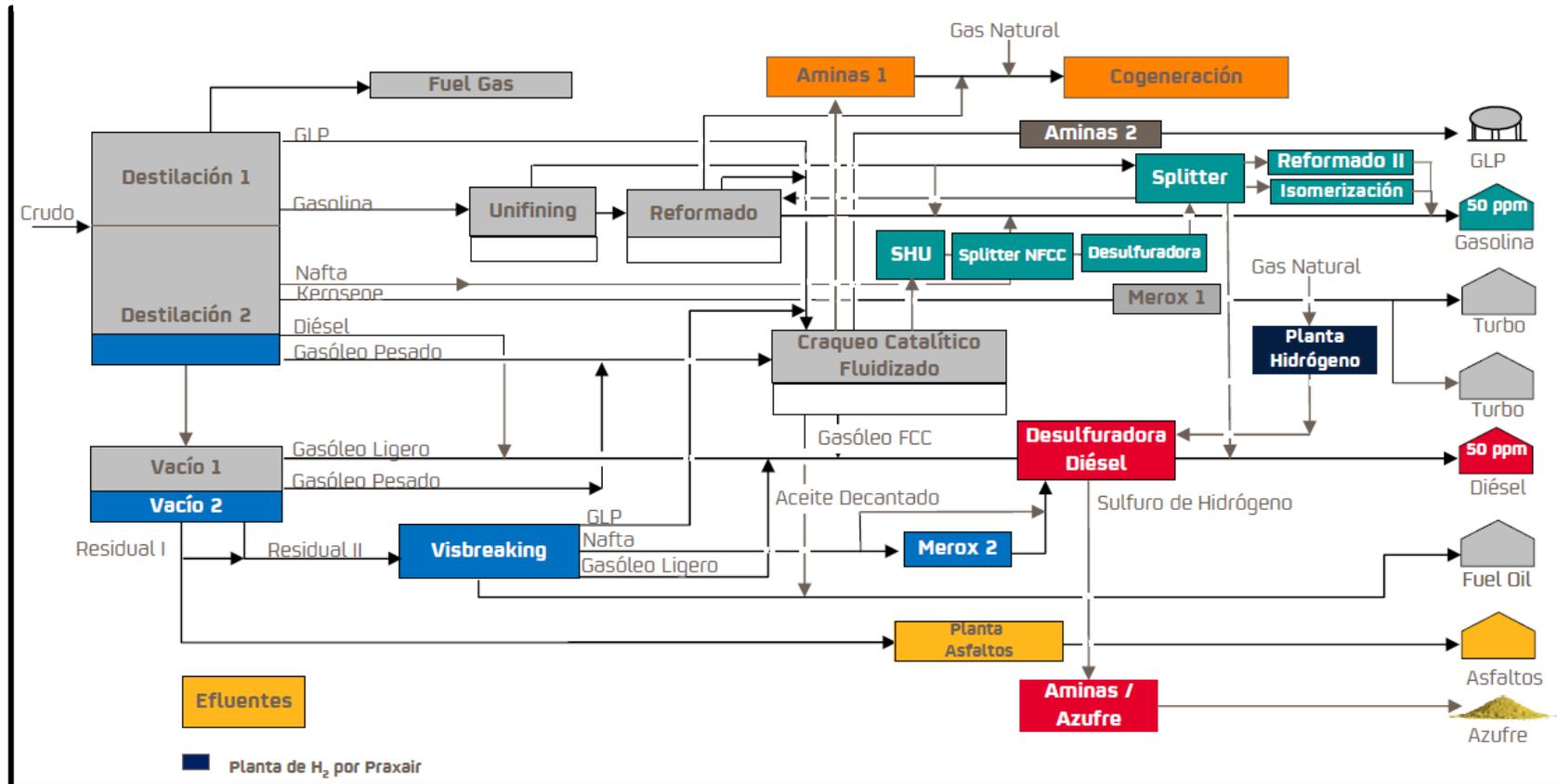
- Gas Licuado de Petróleo (GLP)
- Gasohol 98 Plus
- Gasohol 97 Plus
- Gasohol 95 Plus

- Gasohol 90 Plus
- Turbo Jet A-1
- Diesel B5- S50
- Fuel Oil IFO 180/380
- Petróleo Industrial N°6
- Petróleo Industrial 500
- Asfalto líquido y sólido
- Azufre sólido (pastillas)

En la figura 3, podemos apreciar de manera gráfica las líneas de producción que se tienen para la Refinería La Pampilla, a partir de las Unidades ya mencionadas anteriormente.

**Figura 3**

*Esquema de Procesos y líneas de productos de Refinería La Pampilla*



Nota: Adaptación de Descripción del Negocio de Refino. Investor Day por Refinería La Pampilla S.A.A., 2019, pág. 20.

## 1.3 Cultura Organizacional

De acuerdo a la información que muestra REPSOL (2021) en su página web se tiene lo siguiente:

### 1.3.1 Misión

Proveer energía a la sociedad de manera eficiente y sostenible.

### 1.3.2 Visión

Ser una compañía energética global, que basada en la innovación, la eficiencia y el respeto, crea valor de manera sostenible para el progreso de la sociedad.

### 1.3.3 Valores

De acuerdo al apartado de ética de Repsol S.A., los valores son una referencia que deben guiar la conducta básica de todas las personas que forman parte del Grupo Repsol para cumplir las responsabilidades de su puesto de trabajo. Estos valores son:

- **Integridad:** Cuidamos el bienestar de las personas, la Compañía y el entorno en el que operamos y actuamos conforme a los compromisos que adquirimos.
- **Responsabilidad:** Alcanzamos nuestros retos teniendo en cuenta el impacto global de nuestras decisiones y actuaciones en las personas, el entorno y el planeta.
- **Transparencia:** Trabajamos bajo la máxima de que todas nuestras actuaciones pueden ser reportadas de forma veraz, clara y constatable, y entendemos la información como un activo de la Compañía que compartimos para generar valor.
- **Flexibilidad:** Nuestra escucha activa permite la consecución de nuestros retos de forma equilibrada y sostenible.
- **Innovación:** Creemos que la clave de nuestra competitividad y evolución reside en nuestra capacidad para generar ideas y llevarlas a la práctica, en un entorno de colaboración y aprendizaje colectivo continuo.

#### **1.3.4 Políticas**

Refinería La Pampilla S.A.A., al igual que Repsol S.A. cuenta con las siguientes Políticas que sirven para brindar lineamientos a los empleados de la empresa (REPSOL PERU, 2021):

- Política Anticorrupción.
- Política de Gestión de riesgos.
- Política de Relaciones Mercantiles con Terceros.
- Política de Sostenibilidad.
- Política de Salud, Seguridad y Medio Ambiente.
- Política de Derechos Humanos y relación con las comunidades.
- Política de Comunicación.
- Política de Gestión de Personas.
- Política Fiscal.
- Política Financiera.
- Política de protección de activos tangibles e intangibles.
- Política de selección de Consejeros.

#### **1.3.5 Principios para el logro de la Calidad**

Para la compañía se han definido 4 principios de actuación:

- Creación de valor. Identificar lo más importante poniendo en valor que todos son Repsol.
- Respeto. Crear un entorno laboral inclusivo y de confianza.
- Eficiencia. Realizamos un uso óptimo de nuestros recursos.
- Anticipación. Respondemos a tiempo frente a oportunidades y amenazas.

### **1.3.6 Certificaciones**

Refinería la Pampilla S.A.A. ha asumido el compromiso de avanzar hacia la excelencia, de acuerdo a la Metodología Repsol basada en el modelo FUNDIBEQ (Fundación Iberoamericana para la Gestión de la Calidad), a través de autoevaluaciones periódicas y a la implantación de acciones de mejora detectadas y priorizadas como parte de la mejora continua.

Como organización excelente Refinería La Pampilla S.A.A. cuenta con los siguientes Sistemas de Gestión, que se muestran en su portal web:

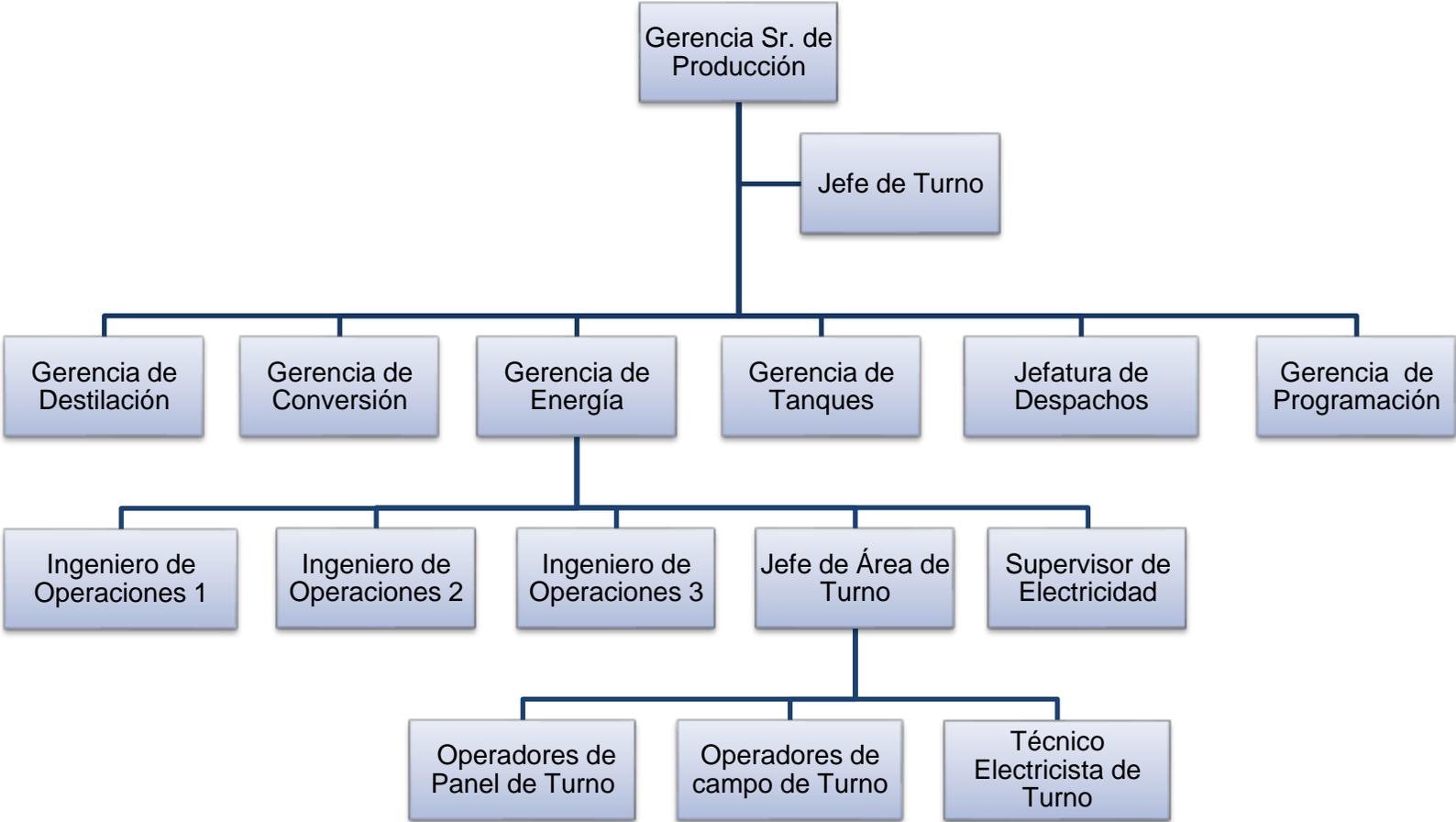
- Sistema de Gestión de Seguridad y Salud Ocupacional – OHSAS 18001
- Sistema de Gestión Ambiental – ISO 14001
- Sistema de Gestión de Calidad – ISO 9001
- Sistema de Gestión de Energía – ISO 50001
- Verificación de Inventarios de Gases Efecto Invernadero – ISO 14064

## **1.4 Organigrama funcional**

Refinería La Pampilla S.A.A. es la que se encarga de realizar las actividades de Refino de Repsol Perú en el país, Repsol Perú pertenece a la Dirección Ejecutiva de Negocios Industriales y Trading de Repsol S.A. A continuación, se muestra el organigrama de la Gerencia de Producción de Refinería la Pampilla y de la Gerencia de Energía, figura 4.

**Figura 4**

*Organigrama de la Gerencia de Producción y de la Gerencia de Energía*



## **1.5 Normatividad Empresarial**

La actividad de la refinería, se rige por los Artículos 74 y 76 del Texto único Ordenado de la Ley Orgánica de Hidrocarburos, Ley N° 26221, la cual deja establecido que cualquier persona natural o jurídica, nacional o extranjera, podrá instalar, operar y mantener refinerías de petróleo y disponer que el transporte, distribución y comercialización de los productos derivados de los hidrocarburos se regirán por las normas que apruebe el Ministerio de Energía y Minas. En tal sentido, mediante el Decreto Supremo 045-2001-EM, se aprobaron las normas que regulan la comercialización de combustibles líquidos y otros productos derivados de los hidrocarburos. Así mismo a través del Decreto Supremo 051-93-EM, se regulan las normas para la Refinación y Procesamiento de Hidrocarburos.

## **1.6 Sistema de Seguridad Industrial**

Refinería La Pampilla S.A.A, por ser parte del Grupo Repsol, se rige por la normativa corporativa de la Empresa Matriz, la corporación entiende que la seguridad es uno de los aspectos de mayor importancia, y por ello es una obligación gestionarla de manera adecuada, para ello cuenta con la “Política de Salud, Seguridad y Medio Ambiente”.

En adición cuenta con una certificación de su Sistema de Gestión de Seguridad y Salud ocupacional OHSAS 18001:2007 otorgada por la empresa acreditadora Lloyd's Register Quality Assurance, aplicable a sus operaciones de Refinación, Almacenamiento, Despachos por camiones tanques de Combustibles líquidos, GLP y Asfaltos y Operaciones de carga y descarga de petróleo crudo y productos en los terminales Marítimos, tal como se aprecia en su portal web.

Además de ello se cumplen normativas nacionales establecidas a través de Decretos supremos del Gobierno del Perú, entre ellas principalmente el Reglamento de Seguridad para las Actividades de Hidrocarburos establecido en el D.S. N° 043-07-EM.

## **1.7 Gestión de impactos ambientales**

Refinería La Pampilla S.A.A, por ser parte de una corporación trasnacional cuenta con una “Política de Salud, Seguridad y Medio Ambiente”, lo que significa que realiza sus actividades basándose en los más altos estándares internacionales.

Cuenta con la certificación de su Sistema de Gestión Medioambiental ISO 14001:2015 otorgada por la empresa acreditadora Lloyd's Register Quality Assurance (LRQA), aplicable a sus operaciones de Refinación, Almacenamiento, Despachos por camiones tanques de Combustibles líquidos, GLP y Asfaltos y Operaciones de carga y descarga de petróleo crudo y productos en los terminales marítimos.

## Capítulo II

### 2.1 Cargos en la empresa

Ingresé a la empresa en enero del 2012 como practicante del Departamento de Conversión, Gerencia de Operaciones, luego de 6 meses de práctica pasé al Departamento de Energía en la misma modalidad y me mantuve así hasta el mes de diciembre del mismo año. En enero del año 2013 pasé a ser contratado como Operador Jefe de Energía, teniendo a cargo un equipo de 6 personas, en donde 4 de ellos cumplían las labores de operador de campo o técnico operario, uno de operador de panel y un técnico electricista de turno.

En noviembre del 2015 ocupé el cargo de Jefe de Área de Puesta en Marcha del Proyecto RLP21- Adecuación a Nuevas Especificaciones de Combustibles Bloque de Destilados Medios (Bloque 1), en donde estuve a cargo de 16 personas que cumplían la labor de inspección, comisionado y puesta en marcha de las Nuevas Unidades construidas como parte del Proyecto RLP21.

En mayo del 2017 se me asignó cumplir labores como Ingeniero de Operaciones del Departamento de Energía, en donde realicé trabajos de optimización e implementación de mejoras en la Unidad de Recuperación de Azufre, para luego formar parte del traspaso de las Unidades de Tratamiento de las Aguas Residuales del Departamento de Tanques al Departamento de Energía, lo cual conllevaba también la optimización de dichas unidades operativas, específicamente el tratamiento biológico de las aguas residuales.

A partir de mayo del 2020 fui promovido a la categoría de Ingeniero Senior de operaciones del Departamento de Energía. El Departamento de Energía, es uno de los 7 departamentos que conforman la Gerencia Senior de Producción y a su cargo se encuentran las Unidades de suministro de servicios y Unidades de tratamiento de efluentes gaseosos y líquidos:

- Unidad de Generación de Vapor.
- Sistemas de Aire comprimido para servicio industrial y para instrumentos.
- Sistema de Torres de Refrigeración.
- Sistema de Aceite Combustible para hornos y calderas de vapor.
- Unidad de Tratamiento de Agua Cruda.
- Unidad de Tratamiento de Aminas.
- Unidad de Tratamiento de Sodas Gastadas
- Unidad de Tratamiento de Aguas Ácidas.
- Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
- Planta de Recuperación de Azufre

## **2.2 Responsabilidades y funciones para los puestos de trabajo**

A continuación, se detallan las principales responsabilidades por puesto de trabajo:

### **2.2.1 *Jefe de Área de Energía (anteriormente Operador Jefe de Energía)***

- Asumir su papel en el sistema operativo de gestión, participando en las reuniones.
- Proponer modificaciones en las instalaciones y mejoras en la operación.
- Dirección jerárquica del equipo de trabajo, durante su jornada, en cuanto a asignación de tareas y coordinación de trabajos.
- Garantizar la realización de un relevo adecuado entre los diferentes operadores.
- Comprobar que las actuaciones del equipo atienden a los compromisos medioambientales en todas y cada una de las actividades del proceso.
- Valorar y comprobar la formación del personal a cargo.
- Asegurar el cumplimiento de hitos de preparación de las instalaciones y Permisos de Trabajos para su entrega segura a Mantenimiento.

- Facilitar y velar por la conservación de los elementos y medios necesarios para el desempeño de la actividad como EPP (Equipos de Protección Personal), radios, etc.

### **2.2.2 Jefe de Área de Puesta en Marcha de Energía**

- Dirección jerárquica del equipo de trabajo asignado para el comisionado y puesta en marcha de las nuevas unidades.
- Realizar los planes de puesta en marcha de las unidades.
- Realizar el comisionado de las nuevas instalaciones.
- Elaboración y revisión de procedimientos de puesta en marcha de equipos.

### **2.2.3 Ingeniero de Operaciones de Optimización**

- Seguimiento y reporte periódico de rendimientos de las unidades de proceso.
- Seguimiento de los planes analíticos.
- Fijar instrucciones periódicamente con los criterios de operación de la unidad.
- Establecer los adecuados criterios de funcionamiento de las unidades.
- Gestión de los servicios auxiliares y tratamientos requeridos en el área, tanto en lo referente a su consumo como al seguimiento de calidad.
- Coordinar con otros departamentos para análisis de problemas operativos, etc.
- Proponer modificaciones en las instalaciones y mejoras en la operación de las plantas con objeto de optimizar su rendimiento.

### **2.2.4 Ingeniero de Operaciones de Mantenimiento**

- Supervisar la ejecución de trabajos de mantenimiento por los operadores de campo.
- En el medio/largo plazo, servir de cauce de comunicación con mantenimiento, y coordinar la planificación y realización de los trabajos en su área.
- Coordinar con otras áreas, por parte de Operaciones las intervenciones en planta derivadas de proyectos de inversión.

- Preparar la planificación, desde el punto de vista de operación, de las fases de parada y puesta en marcha de las unidades.
- Participar por parte de operación en los programas específicos de mejora de fiabilidad establecidos por las áreas de confiabilidad.
- Seguir y auditar, en coordinación con los Jefes de Área, las prioridades de las solicitudes de trabajos de mantenimiento.

### **2.3 Personal a su cargo y sus responsabilidades**

Durante el periodo en que era Operador Jefe de Energía, tenía a cargo personas que cubrían los siguientes puestos:

- Operador de campo de Unidades de Generación de vapor y aire comprimido  
Es el responsable de realizar las acciones necesarias para cumplir con el control de las calderas de vapor, así como las bombas de agua de alimentación, las bombas del sistema de aceite combustible y el suministro de aire comprimido a otras unidades de proceso.
- Operador de campo de las Unidades de tratamiento de agua de pozo  
Es el responsable del funcionamiento de los sistemas de tratamiento de agua proveniente de pozos hasta obtener agua con bajo contenido de iones, mediante sistemas de filtración, tecnologías de osmosis inversa e intercambio de iones sobre resinas.
- Operador de campo de las Unidades de aminas y cogeneración  
Es el responsable del monitoreo del Sistema de regeneración de las aminas provenientes del lavado de gas combustible, además de realizar monitoreo y control de una turbina de gas encargada de generar electricidad mediante la combustión de gas.

- Operador de campo de las Unidades de Tratamiento de Sodas Gastadas, Aguas Ácidas y Sistema de Agua de Enfriamiento.

Es el responsable del monitoreo del Sistema de Agua de Refrigeración (ver principalmente la calidad del agua que circula por intercambiadores de agua y producto dentro de las instalaciones), además de cumplir con la rutina de monitoreo de la soda tratada y el agua ácida tratada.

- Técnico electricista de turno

Es el responsable del monitoreo de los centros de control de motores, así como de realizar las maniobras en transferencia de cargas u operación sobre transformadores y operación de grupos electrógenos.

- Operador de panel

Es el responsable del monitoreo de las condiciones de operación y tomar acciones correctivas dando indicaciones a los operadores de campo para lograr su objetivo, así como de realizar los ajustes indicados por el Ingeniero de Optimización.

Durante el periodo en el que cubría el puesto de Jefe de Área de Puesta en Marcha, tenía a cargo personas que iban a cubrir los siguientes puestos:

- Operador de campo de Planta de Recuperación de Azufre

Es el responsable del monitoreo de los equipos en la Planta de Azufre, así como de la operación del sistema de recuperación de gases ácidos y del Sistema de generación, transporte y almacenamiento de pastillas de Azufre.

- Operador de campo de Unidad de Regeneración de aminas 2

Es el responsable del monitoreo de los equipos del Sistema de Regeneración de aminas provenientes de unidades de tratamiento de combustibles instalados como parte del Proyecto RLP-21 (Obtención de combustibles con bajo contenido de azufre).

- Operador de campo de Nueva Unidad de Servicios Auxiliares

Es el responsable del monitoreo de los equipos que forman parte de la nueva planta de Servicios Auxiliares, entre ellos bombas de agua alta presión, compresores de aire y una caldera de generación de vapor a una presión de 42 kg/cm<sup>2</sup>g.

## **2.4 Función ejecutiva y/o administrativa adicional**

Durante los años 2019 a hasta el 2021 he cubierto temporalmente el puesto del Gerente del Departamento de Energía, por un período estimado de 3 meses. Dentro de las tareas realizadas han sido:

- Dirigir las reuniones diarias con el equipo de trabajo de Energía, conformado por el Ingeniero de Operaciones de Seguridad y Medio Ambiente, el Ingeniero de Operaciones de optimización, Supervisor de electricidad y el Jefe de Área de energía de turno.
- Participar de las reuniones diarias con otras áreas que forman parte de la Gerencia Senior de Producción.
- Asistir a las reuniones del control diario de la producción.
- Asistir a reuniones con otras jefaturas de la Gerencia de Mantenimiento.

## **2.5 Cronograma de realización de las actividades como bachiller**

En la siguiente tabla se puede apreciar el cronograma de mis actividades como bachiller.

**Tabla 1***Cronograma de actividades realizadas como bachiller*

Empresa	Actividad desarrollada	Inicio	Fin
Refinería La Pampilla	Supervisión de Turno del Departamento de Energía	Enero 2013	Noviembre 2015
	Supervisión de Puesta en Marcha del Proyecto RLP21	Noviembre 2015	Mayo 2017
	Ingeniero de Operaciones de Optimización	Mayo 2017	Julio 2018
	Ingeniero de Operaciones de Mantenimiento	Julio 2018	Mayo 2020
	Ingeniero de Senior de Operaciones de Energía	Mayo 2020	Actualidad

## Capítulo III

### 3.1 El Azufre

#### 3.1.1 Descripción

El azufre es un elemento que a diferencia de muchos otros minerales no es comercializado como un producto final, casi la toda la producción mundial de azufre es usada como producto intermedio para la creación de otros productos finales. Se puede encontrar en forma mineral en los compuestos de sulfuros como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), entre otros, además de encontrarse en otro tipo de compuestos como los sulfatos, entre ellos, el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Pero además de esto el azufre se encuentra dentro de los hidrocarburos que se extraen de la tierra, como el petróleo y el gas natural.

Según el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS, 2021) las reservas de azufre en el petróleo, el gas natural y los minerales de sulfuro a nivel mundial son de alrededor de 5 mil millones de toneladas. Se espera que cada vez los gases obtenidos por la combustión de combustibles usados por el hombre tengan un menor contenido de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y hay que tener en cuenta que la mayor parte de la producción de azufre es el obtenido dentro del procesamiento de combustibles fósiles.

#### 3.1.2 Propiedades

El azufre es un elemento no metálico del grupo 16, con valencia de 2 a 6, número atómico 16, masa atómica 32.064. Es insípido e inodoro. Otra de las principales propiedades a considerar para el Azufre, tenemos a la temperatura de fusión, que de acuerdo a (Nehb & Vydra, 2000), el punto de fusión / solidificación del azufre normal es de  $114.5^\circ\text{C}$  a  $119.3^\circ\text{C}$ , dependiendo del modo de calentamiento.

#### 3.1.3 Aplicaciones del Azufre

Dentro las principales aplicaciones del azufre elemental, tenemos:

- Fertilizantes para la agricultura

Para 2050, la población y el consumo de calorías duplicarán la demanda de alimentos. Para lograr y mantener un nivel de producción de alimentos que garantice la abundancia de alimentos para satisfacer esta población en crecimiento (seguridad alimentaria), la agricultura mundial debe reponer regularmente el suelo con un equilibrio de nutrientes de los cultivos, incluido el azufre.

(The Sulphur Institute, 2021, p.1)

El azufre es mundialmente utilizado como un componente de la fabricación de fertilizantes, que, junto con otros agregados como calcio, fósforo y otros permiten el crecimiento y desarrollo de las plantas, dentro de otros componentes necesarios están también el calcio, zinc y otros. Los fertilizantes juegan un papel importante en la producción mundial de cereales como el trigo, la soya y el maíz.

El Perú es un país en donde la producción agrícola representada en PBI representa el 6% del PBI total (Arteaga, 2020). La necesidad de los fertilizantes se incrementa de manera directa ante el incremento del desarrollo de la industria agrícola y para ello es importante contar con dicho insumo. Gran parte de las pastillas de azufre importadas en el Perú provienen del país de Chile, ubicado en el 13vo lugar de productores de azufre a nivel mundial y número 1 en Latinoamérica (USGS, 2021). La demanda de azufre en el país está cubierta por las importaciones y por la producción nacional.

- Producción de Ácido Sulfúrico

El ácido sulfúrico, que históricamente ha jugado un rol importante como un agente de neutralización de bases, es uno de los principales insumos para la fabricación de baterías, elaboración de fertilizantes a partir de rocas de fosfatos, entre otros. Es un producto químico que año a año tiene un incremento en la producción y demanda a nivel mundial, de acuerdo a la proyección realizada en 2017 por Statista, se espera tener un incremento del 14% del mercado a nivel mundial en el 2021 en

comparación al año 2015, ascendiendo a 278 millones de toneladas para el 2021 (Statista, 2017).

- Elaboración de pólvora

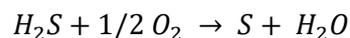
Históricamente el uso de la pólvora ha sido principalmente como un insumo para la guerra, pero en la actualidad cumple una función importante en la extracción de los minerales.

### **3.2 Procesos de Recuperación de Azufre. Proceso Claus**

El proceso Claus es un proceso de conversión por cual se logra obtener como producto principal el azufre a partir del sulfuro de hidrógeno, un compuesto químico que se recupera principalmente del petróleo o del gas natural.

#### **3.2.1 Proceso Claus original**

El proceso Claus es un proceso de conversión el cual fue patentado por C. Friedrich Claus en 1884, de acuerdo a la patente británica No. 5958. Para la realización de la reacción del proceso Claus es necesario tener como reactivos al sulfuro de hidrógeno y oxígeno, además es necesario realizarlo sobre un catalizador para promover la reacción, obteniéndose como productos como azufre y agua, de acuerdo a la siguiente reacción:

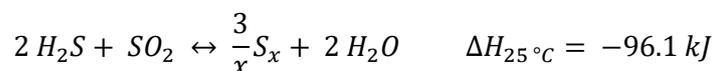
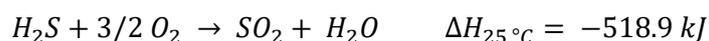


La reacción es exotérmica y para su realización se requiere tener previamente el catalizador a una temperatura de entre 400 °F a 600 °F (200 °C a 315 °C), el problema del proceso original fue que, debido a la cantidad de energía liberada, sólo se debía realizar dicha operación por un periodo determinado (modo batch) para luego parar el proceso y enfriar, esto con la finalidad de evitar daños en el reactor y catalizador por estrés térmico. (Gas Processors Suppliers Association - GPSA, 2004).

### 3.2.2 Proceso Claus modificado

Debido a las deficiencias en el proceso original, se fueron realizando distintas modificaciones, siendo la más significativa la que fue realizada en el año 1936 por la compañía alemana I.G. Farbenindustrie A.G., en donde se incorporaba una etapa de conversión térmica antes de la etapa catalítica, teniendo 2 etapas de reacción. (Bahadori, 2014).

Otro aspecto importante del proceso Claus modificado es la recuperación de energía liberada en la primera reacción, esto permite que la estructura del sistema no se sobrecargue de energía térmica y sufra daños por estrés térmico, con lo cual el sistema puede recibir reactivos y generar productos de manera continua. Por lo general la energía que se recupera sirve para generar vapor de agua. El proceso Claus modificado, se realiza en 2 etapas, las cuales se representan en las siguientes reacciones:



En el producto final se pueden obtener distintas especies de azufre, entre ellas, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub>, entre otras, las cuales se representan como S<sub>x</sub>, los cuales estarán en estado líquido.

### 3.2.3 Componentes en la alimentación

#### Sulfuro de Hidrógeno

De acuerdo a la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional u (OSHA, 2021), por sus siglas en inglés, el sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, inflamable y extremadamente peligroso con olor a "huevo podrido". Está presente en el petróleo crudo y gas natural, además puede ser producido por la descomposición de materia orgánica y desechos de humanos y de animales (por ejemplo, aguas negras). Es más pesado que el aire y puede acumularse en áreas bajas y cerradas.

La OSHA hace mención también que se debe tener presente que existen límites de exposición al sulfuro de hidrógeno, el cual tiene como valor límite recomendado de exposición una concentración de 10 ppm y un valor inmediatamente peligroso para la vida y la salud establecido en 100 ppm, entre los 100 ppm y los 150 ppm se da origen a la pérdida del sentido del olfato. Es importante mencionar que la exposición a una concentración 700 ppm del H<sub>2</sub>S gaseoso se puede originar una pérdida rápida del conocimiento o colapso inmediato en 1 o 2 respiraciones, la respiración se detiene y se puede generar una muerte en minutos. (OSHA, 2021).

### **3.3 Unidades de Recuperación de Azufre o SRU**

Las unidades de recuperación de azufre o SRU por sus siglas en inglés, tienen como base de funcionamiento la aplicación del proceso Claus modificado y presenta distintas configuraciones, de entre las cuales se selecciona una en función al existentes de acuerdo al contenido del H<sub>2</sub>S en la corriente de alimentación.

Para el tratamiento de un gas con un contenido de H<sub>2</sub>S mayor al 50% de moles en la corriente y presencia de NH<sub>3</sub>, se optará por una configuración del tipo directo (straight-through) pero con un quemador especial para la destrucción de amoniaco. De manera general la SRU cuenta con las siguientes Secciones:

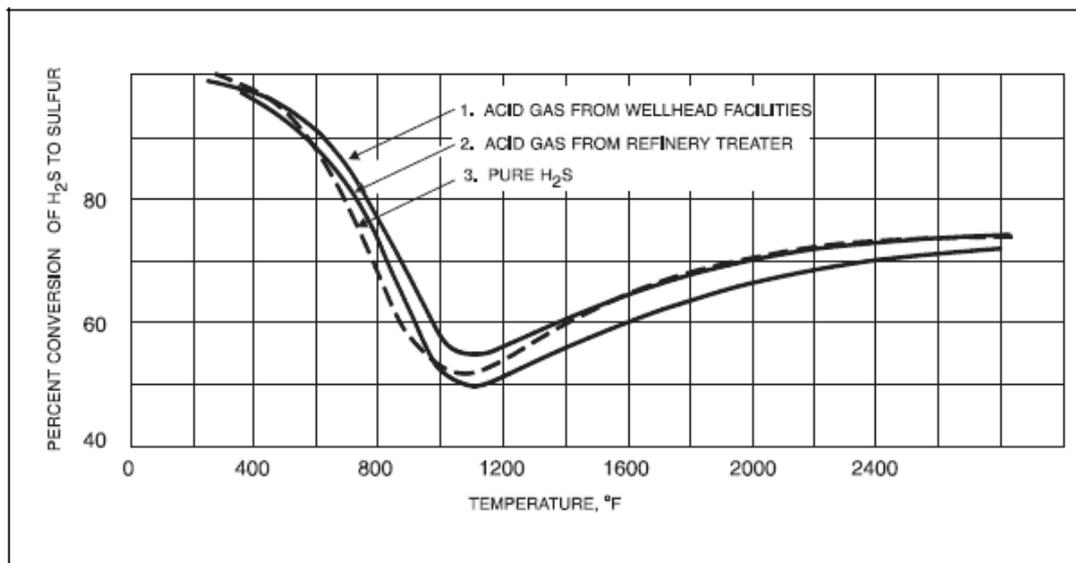
#### **3.3.1 Sección Claus**

La primera parte de una SRU está conformada principalmente por equipos encargados de desarrollar las reacciones químicas del proceso, que además de otros equipos como quemadores o generadores de vapor tiene como objetivo asegurar la ejecución del proceso Claus modificado. En esta sección se cuenta con 2 etapas, la primera térmica y la segunda es una etapa catalítica, y como se puede apreciar en la figura 5 cada una de ellas puede lograr distintos porcentajes de conversión.

De acuerdo a la figura 5, en la etapa catalítica, en donde la temperatura de operación es menor 600 °F (315 °C), se logran mayores porcentajes de conversión y a medida que la temperatura sea menor dicho porcentaje será mayor. No se logra alcanzar el 100% de conversión debido a que la reacción entre el SO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S (segunda reacción del proceso Claus modificado) es una reacción de equilibrio.

**Figura 5**

*Porcentaje de conversión de H<sub>2</sub>S a azufre en equilibrio teórico*



Nota. En el gráfico se tiene la curva 2, la cual representa el comportamiento de la conversión del H<sub>2</sub>S en el gas ácido proveniente del tratamiento en una Refinería. Adaptación de Engineering Data Book, por GPSA, 2004, pág. 22-2.

### **i. Etapa Térmica**

La etapa térmica es llevada a cabo en un horno de reacción o llamado también reactor térmico, el cual cuenta con un quemador principal y seguido de un generador de vapor o una caldera de recuperación de calor.

Es en esta etapa en donde se lleva a cabo la primera reacción del proceso Claus se mezcla una corriente de gas ácido, el cual contiene H<sub>2</sub>S, y una corriente que contenga oxígeno para lograr la oxidación del sulfuro de hidrógeno a dióxido de azufre a una

temperatura que es determinada por la energía liberada por la primera reacción exotérmica y que generalmente es superior a los 925 °C (1700 °F). Se puede mencionar también que de acuerdo a (Paskall, 1979), en esta etapa también se lleva a cabo la segunda reacción del proceso Claus, pero menor proporción.

### **Reactor Térmico**

Es un equipo que por lo general cuenta con una estructura metálica construida a partir del acero al carbono y es revestido internamente con un material aislante, el cual no permite que el acero sea sometido a altas temperaturas, lo que finalmente evita daños estructurales. Es en el reactor térmico en donde se puede obtener el mayor contenido de azufre, según (Kohl & Nielsen, 1997) el valor aproximado de conversión en el reactor térmico es 60%.

Dependiendo de las necesidades del tratamiento, se establece si la alimentación de gas ácido se realiza en un reactor térmico de 1 o 2 cámaras. De acuerdo a (Bahadori, 2014) para las condiciones en las que se tengan un contenido de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) en la corriente de alimentación mayor a 50 % mol y necesidad de tratar amoníaco ( $NH_3$ ), será necesario una configuración del tipo Flujo dividido con destrucción de amoníaco, lo cual significa distribuir una parte del flujo de gas ácido hacia el quemador principal, ubicado en la cámara frontal del reactor y la otra parte del flujo hacia la cámara posterior

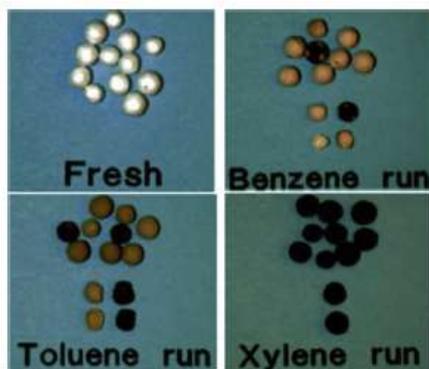
### **La temperatura en el Reactor Térmico**

La temperatura en el reactor térmico, en principio se establece de acuerdo a la energía liberada de las reacciones de combustión, pero en el caso de tener una corriente de gas ácido con contenido de compuestos aromáticos como son el benceno, tolueno y xileno o conocidos como BTX, es necesario alcanzar una temperatura suficiente para asegurar su destrucción y evitar la desactivación del catalizador en el reactor catalítico por presencia de estos compuestos aromáticos. De acuerdo a (Crevier, et al. 2001) el Xileno

es el compuesto que más daños causa a l catalizador instalado en reactor catalítico, los efectos de los distintos compuestos aromáticos se pueden apreciar en la figura 6.

### Figura 6

*Imágenes de impregnación de BTX sobre el catalizador Claus de alúmina.*

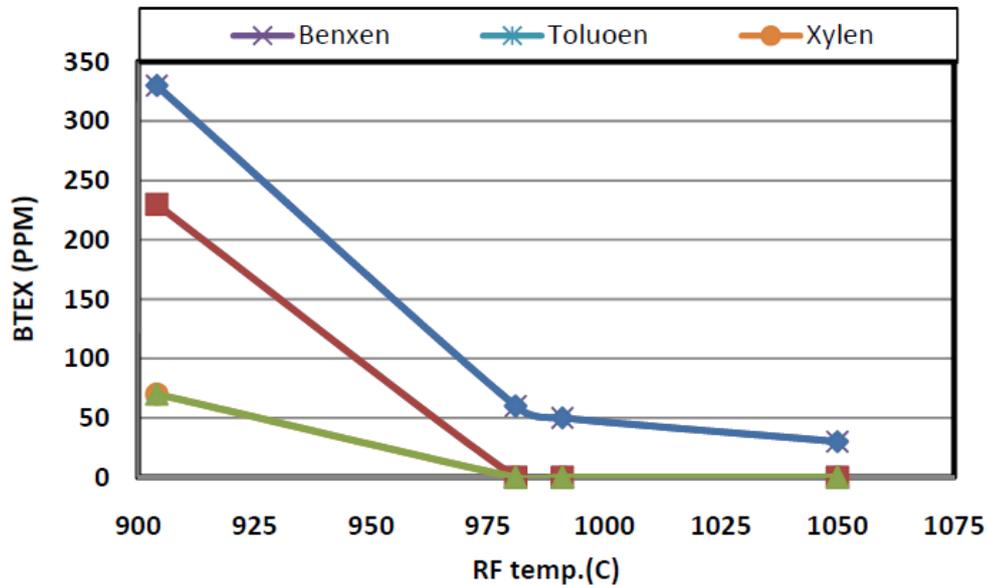


Nota. Adaptación de *Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases*, por Gupta A.K., Ibrahim S. & Al Shoaib, 2016, pág. 78. *Progress in Energy and Combustion Science*.

Según los resultados obtenidos de (Maroufi et al., 2011) se tiene que la destrucción del Xileno se logra a los 975 °C y el Benceno tienen un contenido menor a los 50 ppm a una temperatura de 1050 °C. De acuerdo a la figura 7 se aprecia el contenido de los BTX a la salida del reactor térmico en función a la temperatura en el reactor térmico. Otros autores como (Paskall & Sames, 2009) recomiendan mantener una temperatura superior a los 1050 °C para asegurar la completa destrucción de benceno en hornos de reacción convencionales, además de mostrar también que, de acuerdo a resultados de pruebas para la destrucción del Xileno, logra alcanzar el 100% a partir de los 925 °C y en el caso del Tolueno es a partir de los 900 °C. Por tanto, la temperatura en el reactor térmico, necesaria para evitar el arrastre de BTX hacia el catalizador de los reactores catalíticos, debe ser superior a los 1070 °C.

**Figura 7**

*Efecto de la temperatura sobre la destrucción de hidrocarburos aromáticos.*



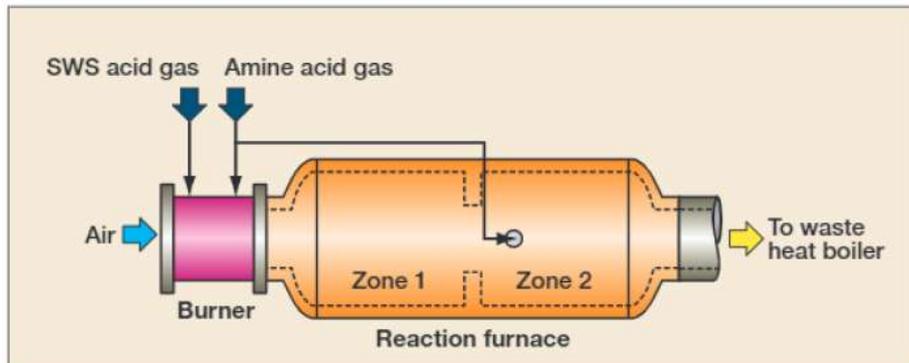
Nota. De acuerdo a la figura se aprecia que la línea tendencia superior representa a los compuestos de Benceno (aspa de color morado) y del Tolueno (línea celeste). Mientras que la línea inferior representa al Xileno, es se aprecia ya que el primer punto es un valor aproximado de 70 ppm.

Adaptación de Optimizing of modified claus sulphur plant with objective of maximum BTX destruction and higher por Maroufi et al., 2011 pág. 7. International Gas Union Research Conference.

Otro factor importante para determinar la temperatura en el reactor térmico es el contenido de amoniaco en el gas ácido de alimentación a la planta de recuperación de azufre. Para la destrucción del amoniaco se debe lograr alcanzar una temperatura que se encuentre entre los 1260 °C – 1480 °C (2300 °F – 2700 °F) en la parte frontal del Reactor térmico. De acuerdo a los resultados de (Hatcher, N. et al., 2016), para el caso de destrucción de amoniaco, es el reactor térmico compuesto por 2 cámaras el que genera mayor destrucción de amoniaco en comparación al reactor de 1 sola cámara. En la figura 8, se aprecia el diagrama de un reactor con 2 cámaras con la distribución del gas ácido proveniente de las unidades de aminas.

## Figura 8

Arreglo general de Horno de reacción de dos zonas o cámaras.

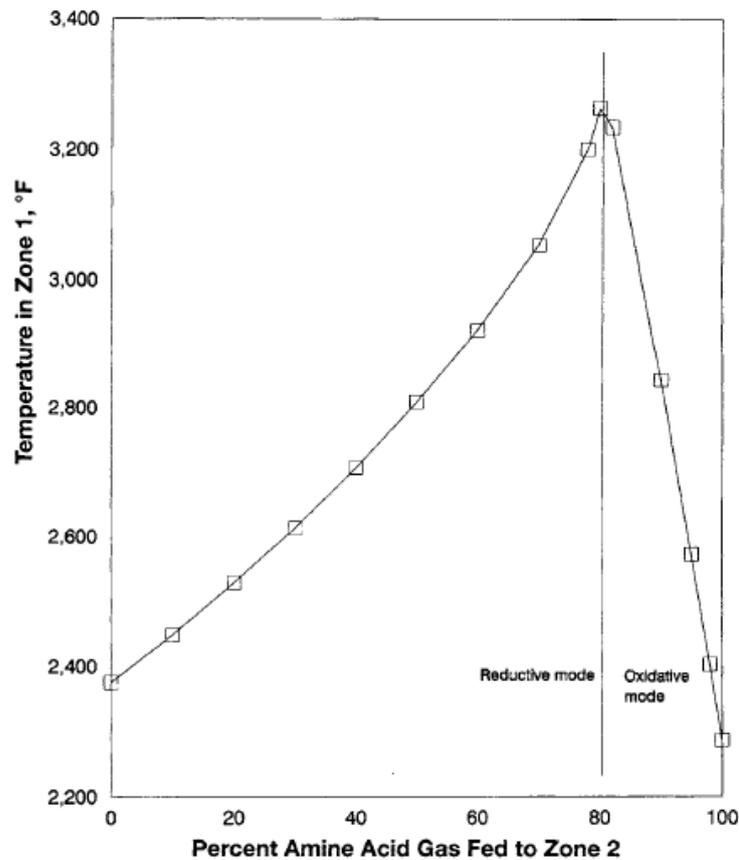


Nota. Adaptación de Ammonia destruction in the reaction furnace Optimizing por Hatcher N. et al, 2016, pág. 2. Optimized Gas Treating Inc.

El principio de funcionamiento en un reactor térmico u horno de reacción de doble cámara es realizar la distribución del gas ácido de aminas (gas con poco contenido de amoníaco) entre la cámara frontal y cámara posterior, convirtiendo la primera zona o cámara, en una zona reductora, que a medida que se envía gas ácido a la parte posterior se eleva la temperatura en la cámara frontal. Generalmente se deriva alrededor un 20% del gas ácido de aminas para superar la temperatura de destrucción de amoníaco, alcanzándose unos 2500°F (1370°C). De acuerdo a la figura 9, se aprecia cómo se puede establecer la temperatura de la cámara frontal, ajustando el flujo de gas, optando siempre por trabajar en la zona reductora ya que según la gráfica muestra una menor pendiente que la zona oxidante, lo cual conlleva a un mejor control en la operación en el sistema, el punto máximo representa la combustión estequiométrica del gas.

**Figura 9**

*Temperatura del Horno de reacción con respecto a la distribución del gas ácido.*



Nota. Adaptación de Sulfur Recovery Processes por Kohl & Nielsen, 1997, pág. 685. Gas Purification.

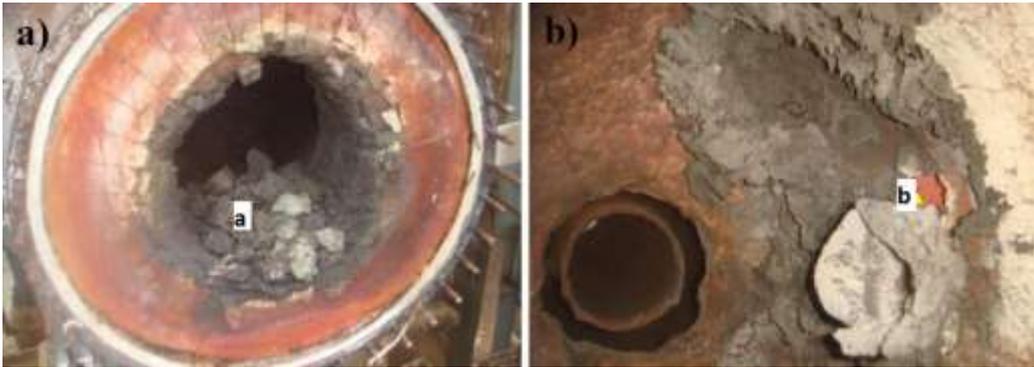
Por otra parte, la temperatura de operación del Reactor térmico está limitada por la temperatura máxima que pueda soportar el refractario instalado en toda la pared interna del recipiente. Expertos de la empresa Saudí Aramco afirman que “the refractory plays a major role in the corrosion control and material selection philosophy of SRUs.” [ El refractario juega un papel importante en el control de la corrosión y la filosofía de selección de materiales de las SRU] (Al-Buraiki I., Al-Luqman S., I. & Al-Qarni M., 2009)

Por lo general, la temperatura de diseño del refractario está entre los 1500 °C a 1600 °C. Existen algunos estudios realizados, como (Chidambaram S., 2018) que concluyen que la temperatura máxima de operación debería ser 1400 °C para evitar

problemas en el refractario, entre ellos se tienen: la caída del refractario o también los daños en las boquillas de inyección de aire, como se aprecia en la figura 10.

### Figura 10

a. Ladrillos caídos de la pared de refractario b. daño en boquilla de inyección.

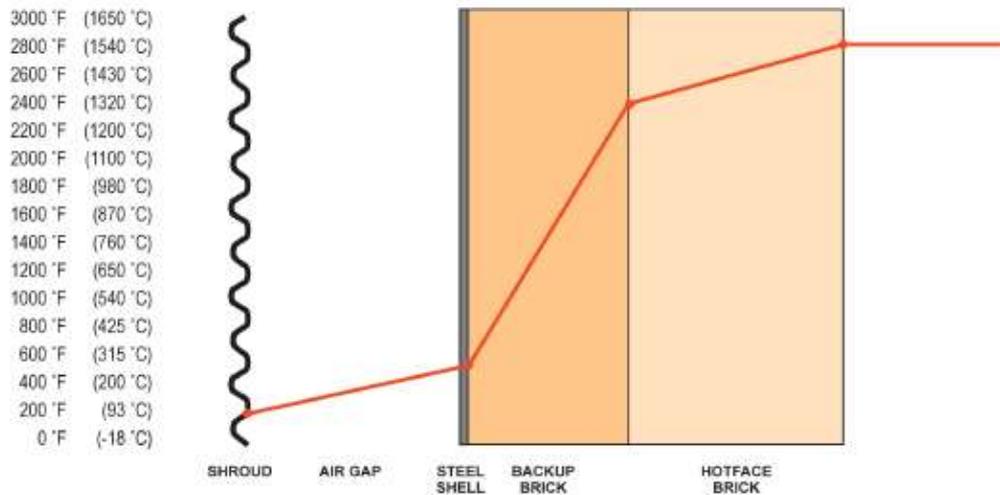


Nota. Adaptación de Thermal damage of sulfur processed chamber under Claus operating reaction conditions por Chidambaram S., 2018, pág. 525-526.

Es importante recordar que la finalidad del refractario es evitar que el recipiente, de acero al carbono, no alcance la temperatura que genere deterioro de la estructura metálica, esto será establecido por los fabricantes de refractarios. Estudios como el de (Grigson S. et al., 2010), establecen un perfil de temperatura genérico el cual permite entender el efecto de la protección del refractario sobre el acero al carbono, frente a las altas temperaturas en el hogar del reactor térmico, esto se puede apreciar en la figura 11.

**Figura 11**

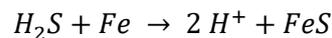
*Perfil típico de temperatura en la pared del Reactor Térmico*



Nota. Adaptación de A Case History of Refractory Lining Improvements for O<sub>2</sub>-Enriched Furnace Service por Grigson S. et al., 2010, pág. 19. Sulfur unit.com conference.

Dentro de los daños o deterioros en la metalurgia del metal (de acero al carbono) por mecanismos de corrosión se tienen:

La sulfuración del acero al carbono. Este mecanismo ocurre cuando se tiene presencia de H<sub>2</sub>S u otras especies de azufre, sobre la superficie del acero u otras aleaciones que tengan una temperatura sobre los 260 °C – 302 °C (500 °F – 575 °F). (American Petroleum Institute - API, 2020). La reacción que se genera para el acero es:



La corrosión por punto de rocío ácido, este mecanismo ocurre debido a la condensación de gases derivados del azufre como el trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>) u otros y generalmente se da si la temperatura en el ambiente se encuentra por debajo de los 130 °C aproximadamente.

### **La presión en el Reactor Térmico**

La alimentación principal al reactor térmico es el gas ácido, que está compuesto principalmente por el sulfuro de hidrógeno y para su oxidación a dióxido de azufre será necesario oxígeno como agente oxidante.

La sección Claus se encuentra entre los 5 a 12 psig., esto debido a que los catalizadores en los reactores catalíticos son por lo general de alta eficiencia y no generan una considerable caída de presión ante la circulación de los gases de alimentación y los productos gaseosos generados. (Kohl & Nielsen, 1997).

### **La composición del gas ácido de alimentación al Reactor Térmico**

La estimación de la composición del gas ácido a tratar en la Unidad de Recuperación de Azufre, es la base para determinar la configuración a implementarse en la SRU y la finalidad de la correcta elección es lograr obtener la mayor conversión del sulfuro de hidrógeno a azufre, otro componente importante es el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) que pueda contener en las corrientes de alimentación, especialmente en el gas ácido procedente de las Unidades de Tratamiento de Aguas ácidas provenientes de Unidades de Destilación atmosférica o al vacío. Para la destrucción del amoníaco será necesario una configuración especial, con un quemador con características especiales, el cual debe trabajar a muy alta temperatura, según (Hatcher N. et al., 2016), esta temperatura es alrededor los 1260 °C.

En la siguiente tabla se puede apreciar las posibles configuraciones de una Unidad de Recuperación de Azufre, con la finalidad de obtener la mayor conversión de  $\text{H}_2\text{S}$  a azufre elemental, para una determinada cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas de alimentación.

**Tabla 2***Configuración de una SRU frente al contenido de H<sub>2</sub>S en el gas de alimentación*

Concentración de H <sub>2</sub> S en la alimentación (% molar)	Configuración de SRU
55 – 100	Directo (Straight-through)
30 – 55	Directo (Straight-through) o Directo con pre calentador de gas ácido
15 – 30	Flujo dividido (Split-flow)
10 – 15	Flujo dividido con pre calentador de gas ácido
5 – 10	Flujo dividido con combustible o pre calentador de gas ácido u oxidación directa o recirculación de azufre
< 5	Recirculación de azufre o distintos tipos de oxidación directa
50 – 100 (con NH <sub>3</sub> )	Directo con quemador de NH <sub>3</sub>

Nota. Adaptación de Sulfur Recovery por Bahadori, A., 2014, pág. 527. Natural Gas Processing: Technology and Engineering Design.

## ii. Etapa Catalítica

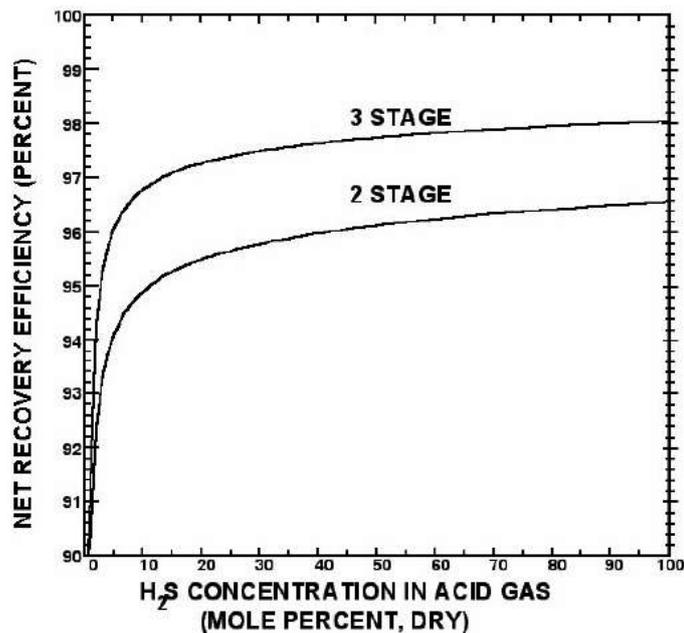
En el proceso Claus modificado, después de la etapa térmica sigue la etapa catalítica, que, a pesar de operar a menores temperaturas que la primera etapa, es la segunda etapa la que permite alcanzar el mayor valor de conversión de sulfuro de hidrógeno a azufre de toda la sección Claus y esto se puede observar en la figura 5. Se debe recordar que la temperatura de operación del reactor catalítico debe ser superior a la temperatura de fusión del azufre, de acuerdo al apartado 3.1.2, dicho valor promedio es de 119 °C. Por tanto, la finalidad de mantener una temperatura superior de 119 °C es evitar solidificación de azufre en los equipos.

En las Unidades de Recuperación de Azufre, las tasas de recuperación de azufre se pueden incrementar mientras se va incrementando el número de reactores catalíticos dentro de la sección Claus, por ejemplo, de acuerdo a los resultados de (Paskall H.G., 1979) para un contenido de 90% molar de H<sub>2</sub>S en base seca se obtendrá una tasa de recuperación de azufre de alrededor 96.5% si se tiene instalada 2 etapas catalíticas y si fuesen 3, se obtendría alrededor de 98%. Dichas mejoras deberán ser evaluadas junto a

una evaluación económica además de un estudio de las limitaciones que conlleven el incremento de reactores catalíticos, ya que esto genera mayor contrapresión a la circulación de los gases.

**Figura 12**

*Eficiencia de recuperación neta de una SRU para 2 y 3 etapas catalíticas*



Nota. Adaptación de The Seven Deadly Sins of Sulphur Recovery por Bohme & Sames, 1999, pág. 2. Sulphur Conference, Calgary, Alberta, Canadá.

Los lechos de los reactores catalíticos están conformados generalmente por 2 tipos de catalizadores, los cuales son:

#### **Catalizador a base de alúmina activada.**

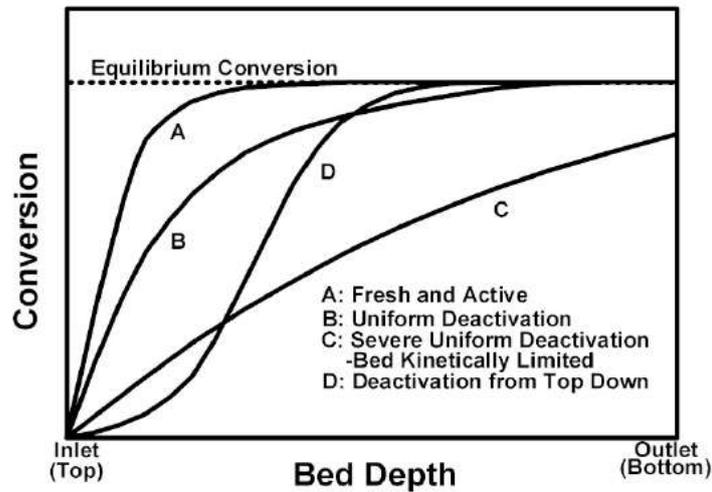
Es el catalizador que fomenta la reacción entre el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) para la formación de azufre y vapor de agua. Las reacciones ocurren en el área superficial del catalizador y dentro de los poros que tienen cada una de las bolas de catalizador. El lecho catalítico que está confirmado por las bolas de catalizador está soportado por una estructura de metal, que por lo general es de acero inoxidable.

El parámetro fundamental a monitorear en los reactores catalíticos es la temperatura a distintos niveles de los lechos, con lo cual se podrá ir evaluando el grado de

actividad del catalizador, de acuerdo a la figura 13, se aprecia la diferencia del perfil de temperatura de un catalizador nuevo (curva A) frente catalizadores desactivados (curvas B, D y C).

**Figura 13**

*Actividad del catalizador a distintas alturas de los lechos catalíticos*



Nota. Adaptación de The Seven Deadly Sins of Sulphur Recovery por Bohme & Sames, 1999, pág. 5. Sulphur Conference, Calgary, Alberta, Canadá.

Entre los principales fabricantes de catalizadores se encuentran BASF (DD-431 y DD-831), Axens (CR-3 y CR-3S) y Eurosupport / UOP (S-201 y S-2001).

Dentro de las principales causas de desactivación del catalizador, tenemos:

- La acumulación de hollín.

Este problema es ocasionado principalmente por la combustión incompleta durante el encendido del reactor térmico con gas combustible.

- La acumulación de sales de amonio.

Esto tienen como origen la incompleta destrucción del amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) en el reactor térmico y trae como consecuencia daños irreversibles en el catalizador. De acuerdo a (Gupta et al., 2016), la destrucción incompleta del amoniaco se debe principalmente a que no se ha logrado superar la temperatura necesaria para la destrucción del  $\text{NH}_3$ .

- La acumulación de azufre.

Esto es causado en caso de que la temperatura de operación del sistema sea menor a la temperatura de fusión del azufre, lo cual anteriormente se estableció en un valor aproximado de 119 °C.

- La acumulación de azufre.

De acuerdo a los documentos presentados por (Crevier et al., 2001), la presencia de los BTX ocasiona una desactivación irreversible en el catalizador.

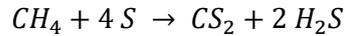
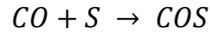
### **Catalizador a base de dióxido de titanio**

Dentro de la etapa catalítica se puede incluir también catalizadores especiales para incrementar la recuperación global de azufre, con el fin de evitar la salida de componentes azufrados como el sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) en la corriente de gas de salida de la sección Claus o gas de cola y en su lugar recuperarse como azufre líquido. De acuerdo a (Sames & Paskall, 1984) se puede tener que hasta un 17% de los compuestos de azufre en el gas de cola puedan ser debido a la presencia del COS y CS<sub>2</sub>, otros expertos como (Luinstra & d'Haene, 1989) han reportado que el contenido de estos compuestos químicos contenidos en el gas de cola podría alcanzar hasta el 50% de su composición.

En cuanto al proceso de formación de los compuestos azufrados ya mencionados, según (Sames et al., 1990) aproximadamente el 71% del COS se forma en el reactor térmico y la caldera de recuperación de calor, además es la alta temperatura de operación en el reactor térmico que promueve la disociación del CO<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> y CO, ocasionando finalmente que esté último forme el COS junto al vapor de azufre presente en los gases.

En cuanto al disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), según pruebas realizados por (Arutyunov et al., 1992) en un reactor de cuarzo a temperaturas entre los 1100 K – 1350 K y una presión de 53 kPa usando las mezclas de gas ácido y metano, confirmaron la formación de este producto indeseado, el cual se origina también en el reactor térmico por las condiciones de operación similares al experimento realizado.

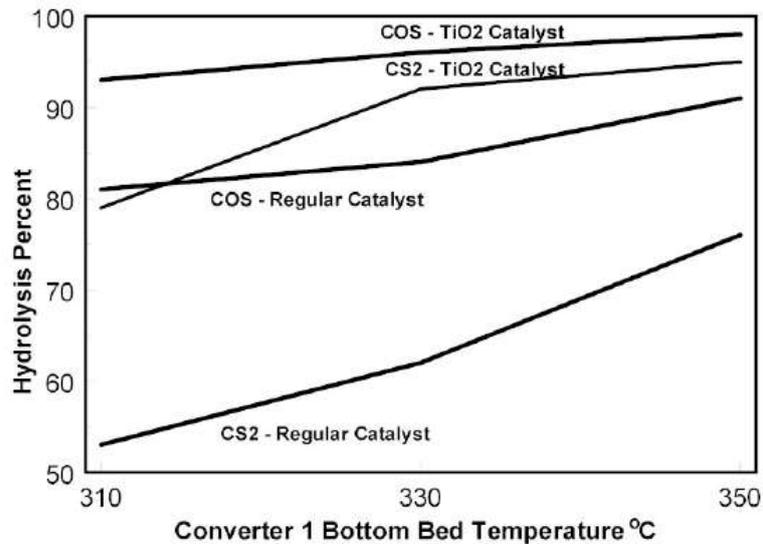
Los compuestos mencionados se forman, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Para la recuperación de estos componentes será necesario realizar la hidrólisis de cada uno y esto también se logra usando el catalizador de base de alúmina, pero de acuerdo a la figura 14, utilizando un catalizador de base de dióxido de titanio se obtendrán mayor porcentaje de recuperación de  $H_2S$  por hidrólisis de  $COS$  y  $CS_2$  en comparación al otro tipo de catalizador.

**Figura 14**

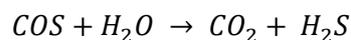
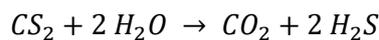
*Hidrólisis del  $COS$  y  $CS_2$  en distintos tipos de catalizador*



Nota. De la figura se observa que los catalizadores de base de dióxido de titanio presentan porcentajes mayores de 80% para la hidrólisis del  $COS$  y  $CS_2$ .

Adaptación de The Seven Deadly Sins of Sulphur Recovery, por Bohme & Sames, 1999, pág.7.

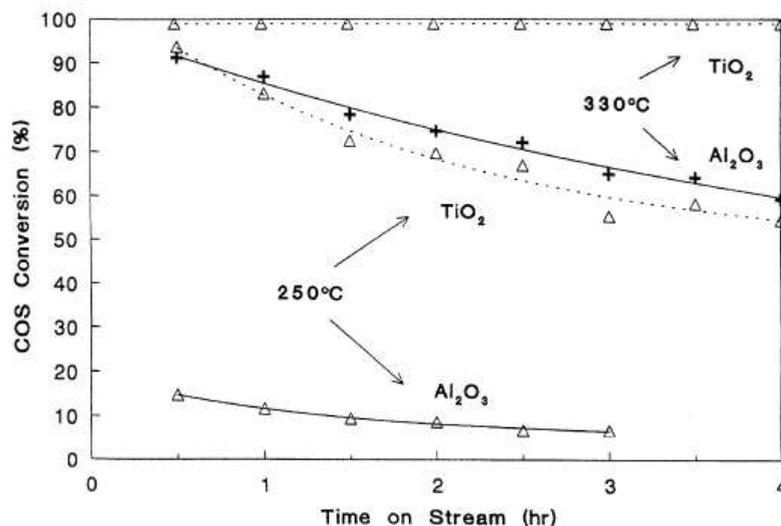
Las reacciones de hidrólisis para estos componentes son:



Expertos como (Clark, 2001) indican que el COS presenta mayor conversión a H<sub>2</sub>S sobre catalizador de dióxido de titanio y en cuanto a la temperatura, indican que, si se tiene a una temperatura de 330°C, se lograría toda la conversión del COS.

**Figura 15**

*Efecto de la temperatura sobre la conversión de COS*



Nota. Adaptación de Conversion of CS<sub>2</sub> and COS over alumina and titania under Claus process conditions: reaction with H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>, por Clark, P., 2001, pág. 111.

### 3.3.2 Sección de Tratamiento de Gas de Cola

De acuerdo a lo visto en el apartado 3.3.1, la primera etapa de una Unidad de recuperación de azufre se rige principalmente por el proceso Claus modificado ya que la conversión promedio de azufre allí está entre el 92 a 97%. De acuerdo a (Kohl & Nielsen, 1997) se obtiene una conversión entre 94 a 95% para una Unidad con 2 etapas catalíticas y entre 96 a 97% para una Unidad con 3 etapas catalíticas. Como ya se mencionó el gas residual de la sección Claus llamado también gas de cola, tiene dentro de sus componentes principales al sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), vapor de azufre (S<sub>x</sub>), COS, CS<sub>2</sub> y otros gases como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), nitrógeno, otros gases inertes y vapor de agua.

Dependiendo de la necesidad de cual sea el valor objetivo del porcentaje de recuperación de azufre o la cantidad de compuestos azufrados permitidos en la corriente gaseosa enviada a la atmosfera, se decidirá qué tipo de tratamiento se realizará al gas de cola o gas residual de la sección Claus, tal como se puede apreciar en la tabla 3.

**Tabla 3**

*Tecnologías para el Tratamiento de Gas de Cola de Claus*

H <sub>2</sub> S content (%)	Treatment process	Sulfur production capacity (tons/day)	Sulfur recover level/sulfur quality (%)
1-5	Sub-dew Claus	5-15	98.5-99.5
0.8-3	Direct oxidation	>0.176	99-99.9
1-5	Reduction/absorption/recycle	5-15; >15 applicable	98-99.98
0.08-1.2	Oxidation/absorption/recycle	5-15; >15 applicable	99-99.9

Nota. Adaptación de Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases por Gupta et al., 2016, pág.71. Progress in Energy and Combustion Science, N°54

De acuerdo a (Kohl & Nielsen, 1997) las tecnologías que existen para el tratamiento del gas de cola se pueden agrupar en 3 principales tipos, los cuales son:

**i. Proceso Claus con Sub-punto de rocío**

Este proceso consiste en incrementar la capacidad de conversión del H<sub>2</sub>S en el gas de cola a azufre, llevando la temperatura de la operación cerca e incluso por debajo de 250 °F (120 °C), que de acuerdo a la figura 5 (Porcentaje de conversión de H<sub>2</sub>S a azufre) corresponde a un porcentaje de conversión muy próximo al 100%. El proceso Claus con sub-punto de rocío implica la deposición por solidificación del azufre sobre los reactores catalíticos para mantener en servicio el sistema a temperaturas más bajas que el proceso convencional. (Kohl & Nielsen, 1997).

Debido a la acumulación de azufre en los lechos catalíticos y a medida que avanza el tiempo se debe establecer una forma de operación cíclica para permitir dar continuidad a la operación de la planta. La continuidad de la operación se logra por lo general contando con al menos 2 reactores, en donde uno estará en servicio realizando la “adsorción” del

azufre que se va solidificando mientras el otro se encontrará en proceso de regeneración o limpieza del azufre acumulado con el uso de una corriente de gas de purga caliente, este proceso se puede apreciar en la figura 16, la cual es una representación del proceso Sulfreeen.

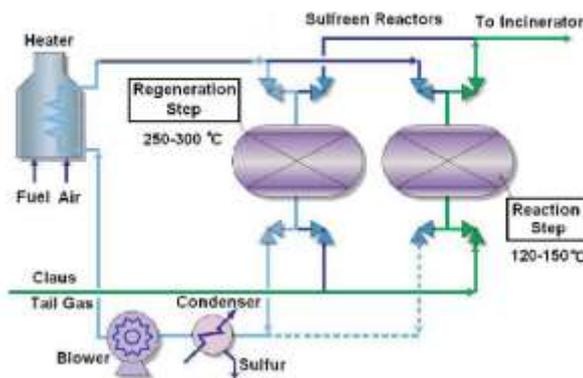
Dentro de los principales procesos de este tipo se encuentran:

- Proceso Sulfreeen, desarrollado por Lurgi Gesellschaft fur Warme y la Sociedad Nacional de Petróleo de Aquitania (SNPA).
- Proceso Amoco CBA (Adsorción en Lecho frío por sus siglas en ingles), desarrollado por Amoco Compañía de Petróleo Canadiense.
- Proceso MCRC (Maximum Claus Recovery Concept), este proceso desarrollado por la empresa con el mismo nombre, Compañía de Recursos Minerales y Químicos o MCRC por sus siglas en ingles.
- Proceso Maxisulf, desarrollado por Davy-McKee International.

Todos estos procesos tienen el mismo principio de funcionamiento, usando como catalizador la alúmina activada, pero cada uno de ellos difiere en la técnica que se usa para el proceso de regeneración del reactor catalítico que ha acumulado el azufre solidificado.

**Figura 16**

*Diagrama del Proceso Sulfreen (Proceso Claus con Sub-punto de rocío)*



Nota. Adaptación de Lurgi's TGT processes and new operational results from Sulfreen plant por Willing & Lindner, 1994. Presentado en la conferencia SULPHUR'94.

## ii. Procesos de Oxidación directa

El proceso de Oxidación directa consiste en incrementar la conversión de  $H_2S$  en el gas de cola a azufre utilizando la reacción Claus original, pero como bien se sabe es una reacción altamente exotérmica y para tener el control de la temperatura de la operación, se establece por lo general un control del contenido de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) en la corriente de ingreso al reactor de oxidación directa.

Para lograr la oxidación del  $H_2S$ , se debe suministrar una corriente de aire para suministrar el oxígeno necesario para alcanzar la reacción requerida, además de contar con un catalizador especial para producir una conversión casi al 100% y altamente selectiva del  $H_2S$ .

Debido a que, un componente del proceso Claus es el  $SO_2$ , para incrementar la conversión de una planta con un tratamiento de gas de cola en base a un proceso de oxidación directa, se debe incrementar el exceso de  $H_2S$  en el gas de cola de la etapa Claus. (Kohl & Nielsen, 1997).

Dentro de los principales procesos de oxidación directa tenemos:

- Proceso SuperClaus, desarrollado en los Países Bajos por Comprimo BV, VEG-Gasinstituut y la Universidad de Utrecht.

La implementación de este proceso implica una modificación en el control de la etapa Claus, operando con una cantidad subestequiométrica de aire para generar menor cantidad de  $\text{SO}_2$  y así obtener una relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  mayor en el gas de cola, con lo cual el arrastre de  $\text{SO}_2$  hacia el incinerador de gases será menor. (Lagas et al, 1988).

De acuerdo a (Goar & Fendersn, 1998) el catalizador de este proceso es uno muy selectivo a la conversión del  $\text{H}_2\text{S}$  a azufre elemental y no presenta sensibilidad ante las altas concentraciones de vapor de agua que se tiene en el flujo que circula por el equipo. Además, en este sistema el porcentaje de conversión global de azufre puede alcanzar valores de 98 a 99%.

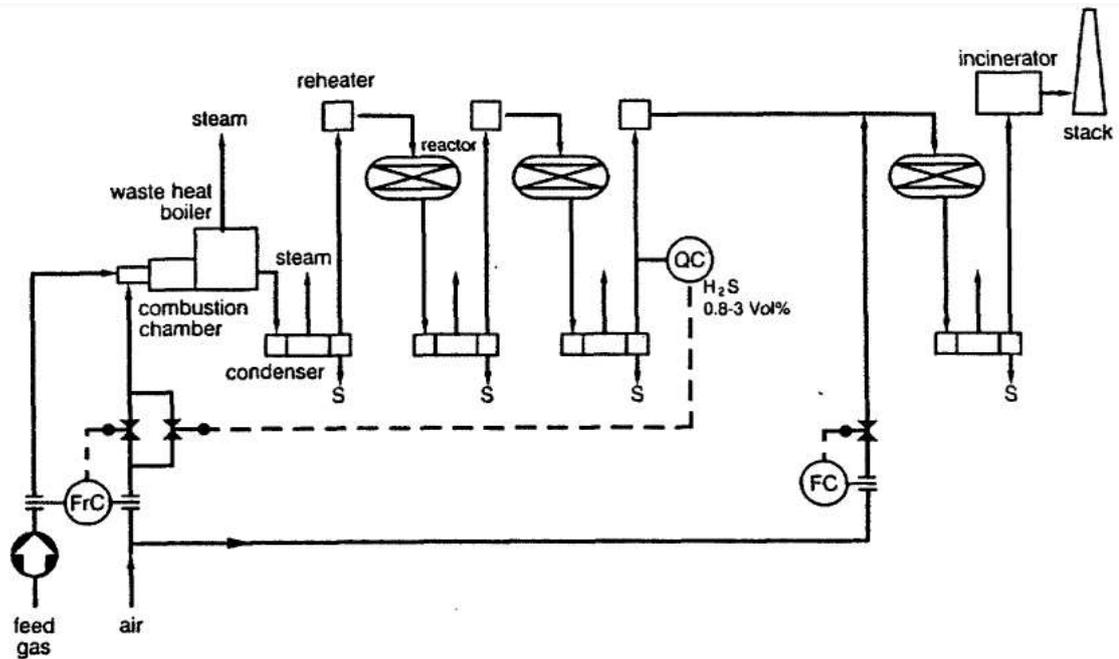
- Proceso EuroClaus, desarrollado en los Países Bajos por Comprimo BV.

El proceso EuroClaus es una versión mejorada del proceso SuperClaus, que se diseñó para poder garantizar la recuperación de azufre mayor al 99.5 % y la diferencia radica en instalar un reactor de hidrogenación antes del reactor Super Claus, esto permite la conversión de compuestos azufrados como COS,  $\text{CS}_2$ , vapor de azufre y principalmente  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{S}$  para su posterior oxidación en el reactor SuperClaus. (Lagas et al, 1988).

- Proceso Selectox, desarrollado por la compañía Union Oil de California y Ralph M. Parson.

**Figura 17**

Diagrama de proceso SuperClaus (versión 99)



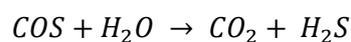
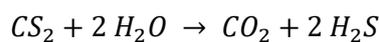
Nota. Adaptación de "The Superclaus Process," por Lagas., Borsboom, & Berben, 1988, Laurance Reid Gas Conditioning Conference Proceedings (Addendum).

### iii. Procesos de Reducción de SO<sub>2</sub> y recuperación de H<sub>2</sub>S

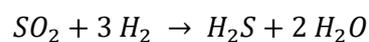
Este proceso consiste en realizar la reducción de todos los compuestos azufrados que se encuentran en el gas de cola a H<sub>2</sub>S, entre ellos tenemos al COS, CS<sub>2</sub>, vapor de azufre y principalmente SO<sub>2</sub>. Para lograr la reducción de los compuestos azufrados es necesario contar con una corriente de suministro de hidrógeno para la conversión de ellos a azufre, sobre un catalizador especial.

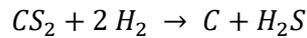
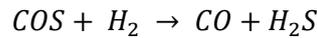
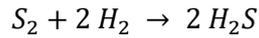
Dentro las reacciones que se tienen para la conversión a H<sub>2</sub>S, se tiene:

Reacciones de hidrólisis (con presencia de vapor de agua)



Reacciones de hidrogenación (con presencia de hidrógeno gaseoso)





Para el caso del disulfuro de carbono y el sulfuro de carbonilo, serán más predominantes las reacciones de hidrólisis que de hidrogenación, debido al gran contenido de vapor de agua que tenemos en la corriente. (Kohl & Nielsen, 1997).

Luego de la obtención del H<sub>2</sub>S se procederá a su recuperación y para ello se usan distintos tipos de disolvente como aminas u otros solventes como Ucarsol o Flexsorb. De acuerdo a (Koscielnuk et al., 2009), esta tecnología permite una eficiencia de recuperación de azufre del 99,5%.

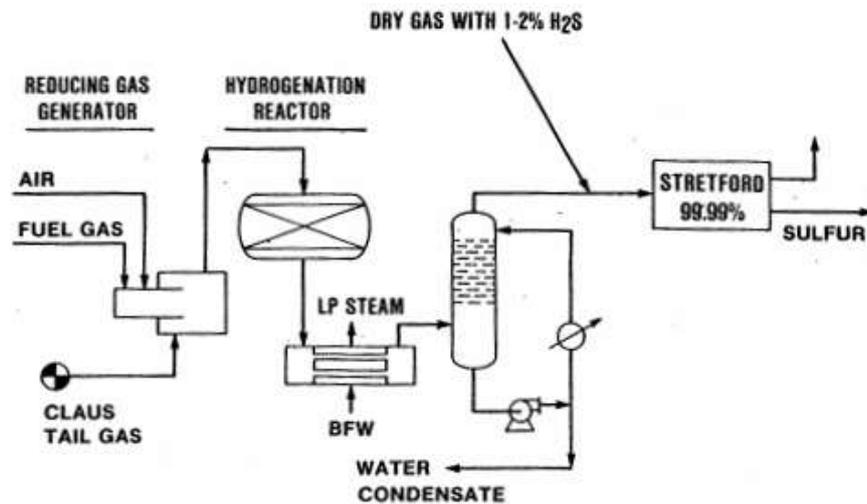
Dentro de los principales procesos de este tipo tenemos:

- **Proceso Beavon Sulfur Removal (BSR)**, fue desarrollado conjuntamente por La Compañía Parsons Corp. y la Compañía Union Oil de California.

Este proceso cumple en principio con la conversión de los compuestos de azufre a H<sub>2</sub>S y para lograr la recuperación del H<sub>2</sub>S formado, se realiza mediante la oxidación a azufre en la fase líquida mediante una solución redox (procesos BSR / Stretford y BSR / Unisulf). El proceso BSR/Stretford, logra la oxidación del H<sub>2</sub>S a azufre en una solución alcalina (carbonato de sodio). (Kohl & Nielsen, 1997).

**Figura 18**

*Proceso de Recuperación de azufre Beavon*



Nota. Adaptación Tail Gas Cleanup Process - A Review por Goat and James, 1983, Gas Conditioning Conference.

- **Proceso Shell Claus Off-Gas Treating (SCOT).** Desarrollado por los Laboratorios de la Compañía Royal Dutch Shell.

El proceso está conformado por una primera etapa de reducción de los compuestos azufrados a  $H_2S$  y otra sección de absorción del mismo con una solución de amina. De acuerdo a (Harvey & Verloop, 1976), el proceso puede lograr que el  $H_2S$  contenido en el gas de salida pueda estar entre los 10 a 400 ppmv y con ello el porcentaje global de recuperación de azufre en toda la Unidad de Recuperación pueda ser superior a los 99.8%.

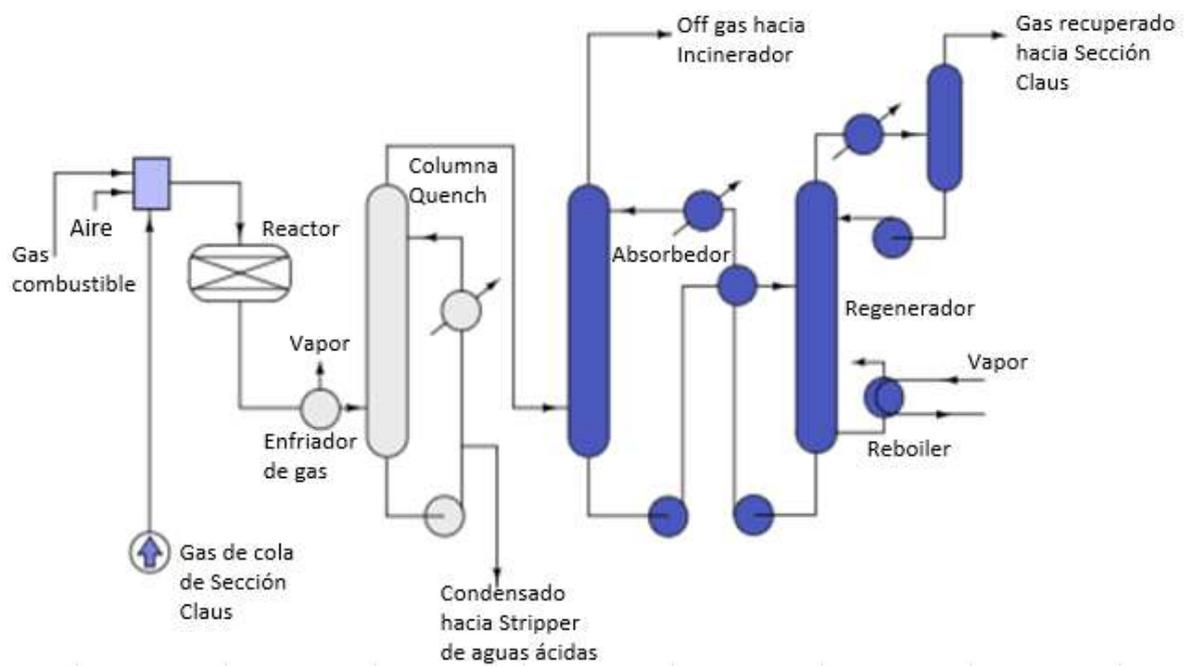
Tal como se aprecia en la figura 19, en la primera etapa se tiene el reactor el cual contiene un catalizador de cobalto-molibdeno o cobalto-niquel, el cual a una temperatura alrededor de los  $300^{\circ}C$  permite la reducción de los compuestos de azufre. (Kohl & Nielsen, 1997).

Luego el gas es enfriado, por lo general a través de intercambiador de calor y luego por una columna de enfriamiento del gas con agua, aunque recientes estudios como el de (Honggang et al., 2015) demuestran que se puede lograr mantener la

efectividad de catalizadores, es decir obtener mismos resultados, pero a temperaturas más bajas, como 220 °C. Estas mejoras traen como beneficio no necesitar el uso de un pre calentador y esto conlleva una reducción del consumo energético.

**Figura 19**

*Ilustración típica del proceso SCOT*



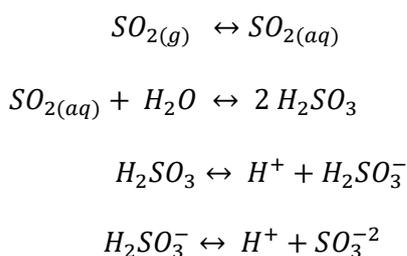
Nota. Adaptación de Shell's Low Cost SCOT Process por Brand K., 2002. Paper presented at the Sulfur Recovery Symposium, Vail, Colorado, EE.UU.

La torre de enfriamiento o Quench tower, aparte de reducir la temperatura del gas para su posterior lavado con amina, se encarga también de remover del condensado del vapor de agua que se genera en el proceso Claus y también de prevenir el arrastre de los remanentes de  $\text{NH}_3$  y  $\text{SO}_2$  en el gas antes de su ingreso a la columna de absorción con amina, la cual puede sufrir daños frente al  $\text{NH}_3$  y  $\text{SO}_2$ , según (Weiland et al., 2016), incluso con cantidades pequeñas de  $\text{SO}_2$  puede generar sales termoestables y otros productos no deseados que afectan negativamente al desempeño de la amina como absorbente,

además de la degradación de la propia amina. Esta acción a prevenir es conocida también como incursión del SO<sub>2</sub> o “SO<sub>2</sub> breakthrough”.

De acuerdo a los estudios de (Keller, & Lead, 2012) se establecen acciones preventivas como establecer un control del pH en el agua de recirculación mediante purgas del sistema o adición de una solución de soda caustica (NaOH).

Las reacciones que se originan en el sistema en caso de arrastre de SO<sub>2</sub>, serán:



De acuerdo a (Keller, & Lead, 2012), la corrosión del acero al carbono (Fe) tiene lugar cuando los iones H<sup>+</sup> reacciona con el hierro para formar iones de Fe<sup>+2</sup>. Dentro de otros problemas que puedan ocurrir dentro del sistema, está la obstrucción de las tuberías en los enfriadores por deposición de azufre no reducido a H<sub>2</sub>S.

### 3.4 Marco Legal

La implementación de las Unidades de recuperación de azufre permite a los distintos complejos industriales recuperar azufre a partir de los gases ácidos recuperados de las distintas unidades de procesos. La configuración de toda la planta o unidad de recuperación de azufre a implementarse es de acuerdo a la exigencia de las autoridades competentes por cada país o región ya sea que sea establecido en función a un límite inferior de porcentaje de recuperación en el sistema o a una cantidad específica de contenido de gases en el punto final de emisión de gases de la Unidad, que por lo general se ubica en la chimenea de gases de salida del incinerador final de gases.

Uno de los principales componentes que se deben reducir o eliminar es el dióxido de azufre, que es uno de los principales compuestos que dan origen a la lluvia ácida.

En 2019, más de dos tercios (68%) de las emisiones totales detectadas por el programa MEaSURES fueron causadas por la actividad humana. Las fuentes antropogénicas de SO<sub>2</sub> se encuentran en lugares que tienen un alto consumo de combustibles fósiles (quema de carbón, refinación y combustión de petróleo) o en sitios de fundición que albergan. (Dahiya et al.,2020, p.13)

A nivel mundial, se tienen establecidos diferentes valores de cumplimiento de cumplir con los requisitos legales como considerar al porcentaje de recuperación de azufre, por ejemplo, en España, de acuerdo al decreto real 430/2004, se tiene que para Unidades con capacidad de producción de azufre es igual o menor a 20 Toneladas por día, el valor de su recuperación debe ser mayor a 96.5% y en caso de contar con capacidades de producción igual o superior a 50 Toneladas por día, la recuperación debe ser como mínimo 98.5%.

En el Perú, las bases para el control del correcto funcionamiento de las Unidades de Recuperación de Azufre desde el punto de vista medioambiental son establecidas por el Ministerio del Ambiente.

En el año 2010, se emitió el decreto supremo DS 062-2010-EM, en el cual se establecieron los Límites Máximos Permisibles (LMP) para las emisiones gaseosas y de partículas de las actividades del sub sector hidrocarburos, en él se estableció que el contenido de sulfuro de hidrógeno en los gases de salida de la Unidad de Recuperación de Azufre debe ser como máximo 10 ppm y que la concentración de los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) debe ser como máximo 150 ppm.

## **3.5 Objetivos y justificaciones de las técnicas propuestas**

### **3.5.1 Objetivo General**

Establecer las consideraciones necesarias para la adecuada y segura puesta en servicio de las zonas de conversión de una Unidad de recuperación de Azufre, que está conformado por el reactor térmico y reactor catalítico de la sección Claus, el reactor de hidrogenación en la Sección de Tratamiento de Gas de Cola y la Incineración de gases residuales.

### **3.5.2 Objetivos específicos**

- Definir los criterios necesarios para elaborar un procedimiento de arranque de la Zona Claus de una Unidad de Recuperación de Azufre.
- Establecer todas las consideraciones necesarias para el adecuado tratamiento previo del refractario del Reactor térmico e Incineración de gases.
- Realizar la optimización del uso de vapor de calentamiento en tuberías asociadas al reactor térmico.
- Establecer las acciones necesarias para mantener en servicio la SRU en caso de fallo del analizador de Hidrógeno residual en el Reactor de Hidrogenación del Tratamiento de Gas de Cola, para un sistema de recuperación de gas de cola con Reducción de SO<sub>2</sub> y recuperación de H<sub>2</sub>S.
- Implementar las principales variables de control en la sección Claus de Unidad de Recuperación de Azufre.

## **3.6 Labores y tareas asignadas**

Las principales labores realizadas en la supervisión de la puesta en marcha de una Unidad de Recuperación de Azufre fueron:

### **3.6.1 *Elaboración de los procedimientos y lista de comprobaciones***

Como parte de la puesta en marcha de una Unidad de Recuperación de Azufre es muy importante elaborar el procedimiento de encendido de la sección Claus. Para esto se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Determinar los riesgos asociados al proceso de puesta en marcha, ya que el insumo principal para la generación de azufre es el sulfuro de hidrógeno, un agente altamente tóxico y que a concentraciones elevadas puede causar daños severos e incluso la muerte.
- Definir las responsabilidades para cada acción a llevarse a cabo durante el proceso de encendido.
- Revisar con las personas que llevarán el control de los instrumentos comunicados desde el Sistema de Control Distribuido toda la secuencia de arranque, verificando junto a ellos los sistemas de seguridades asociados a cada sección.
- Establecer la secuencia adecuada de las maniobras a realizar por cada persona que conforma el equipo de trabajo, para luego realizar formaciones o capacitaciones al equipo de operación que tendrá a su cargo el funcionamiento de la Unidad.
- En caso de realizarse el curado térmico o secado del refractario instalado en el reactor térmico con el uso del quemador propio del equipo, se debe realizar una revisión y prueba de la secuencia a seguir. En otras oportunidades es posible realizar esta actividad mediante el uso de mantas eléctricas.
- Elaboración de formatos sencillos tipo checklist para un seguimiento rápido de la secuencia de pasos para el encendido de equipos y con estos sirvan también para realizar simulaciones de encendido de equipos.

### **3.6.2 Supervisión del secado del refractario en Reactor Térmico e Incinerador**

Como se vio en el apartado 3.3.1, el Reactor térmico es el equipo principal del proceso Claus modificado. Este equipo al igual que el incinerador de gases cuentan con un refractario instalado en la pared interna que evita el contacto directo de gases ácidos a una temperatura superior a 1200 °C con la estructura metálica del propio recipiente, que por lo general está hecho de acero al carbono. Ante esto es sumamente importante realizar de manera adecuada el curado térmico o secado del refractario, cumpliendo la secuencia de pasos establecido en un procedimiento operativo el cual debe estar incluido en la formación del equipo de trabajo que participará en su realización.

### **3.6.3 Reporte de Producción de azufre por día**

Previo al arranque de una Unidad de Recuperación de Azufre es importante estimar los flujos de producción de azufre en estado líquido a obtenerse a partir del H<sub>2</sub>S contenido en la corriente de alimentación a la unidad y para ellos es necesario contar con la información de parámetros y condiciones de operación de las corrientes de alimentación, entre ellos, datos de temperatura, presión, así como la composición del gas ácido. Los resultados obtenidos, permitirán establecer los periodos de retiro de azufre en estado sólido a través de unidades de solidificación ya sea en forma de pastillas o láminas.

### **3.6.4 Estimación del flujo de aire necesario para el tratamiento del gas ácido**

Previo al arranque de una Unidad de Recuperación de Azufre es importante establecer el flujo de aire para asegurar el suministro del oxígeno necesario para la conversión del H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub>, dicho caudal debe permitir alcanzar una relación de 2 a 1 entre el H<sub>2</sub>S y el SO<sub>2</sub>. Una vez se encuentre en servicio la SRU el control del aire será establecido en función a los resultados obtenidos por un analizador de concentración del H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> contenido en el gas de cola o gas de salida de la sección Claus.

### **3.6.5 Optimización del uso de vapor para calentamiento de tubería de alimentación de gas ácido a cámara posterior del Reactor Térmico**

Parte de las labores de un Ingeniero químico en una Unidad de Recuperación de Azufre son también la optimización del consumo de vapor, así como lograr el mayor rendimiento de dicha unidad con el menor uso de recursos energéticos, es decir lograr tener una operación más eficiente. Por esto se debe verificar principalmente:

- La adecuada temperatura de operación de los reactores térmicos y catalíticos.
- La evolución de las temperaturas a diferentes alturas en los lechos de los reactores catalíticos.
- Establecer los ajustes necesarios para obtener la temperatura adecuada en el reactor térmico.
- La evolución de la presión en todo el trayecto que recorren los gases a través de los equipos de la Unidad de Recuperación de Azufre.

### **3.6.6 Establecer medidas de contingencia en caso de fallo de analizadores en la Unidad de Recuperación de Azufre**

La Unidad de Recuperación de Azufre tienen como analizador principal, en la sección Claus, específicamente en la salida del gas de cola, uno que indica la concentración de  $H_2S$  y  $SO_2$  para verificar la relación de 2/1 respectivamente. Para la Sección de Tratamiento de gas de cola basado en el proceso de reducción de  $SO_2$  y recuperación de  $H_2S$ , se cuenta con un analizador de  $H_2$  residual en el gas de salida del reactor de hidrogenación. Ambos analizadores cumplen un papel importante durante la operación y principalmente durante la puesta en marcha de la Unidad, es por ello que frente a los riesgos que se tienen asociados en caso de fallo de alguno de ellos, es una labor del ingeniero realizar un estudio y establecer las contingencias necesarias para mantener en

funcionamiento la Unidad sin afectar la calidad de los productos, la integridad de los equipos ni muchos menos afectar la salud de las personas, es decir mantener una operación segura.

### **3.7 Planteamiento de la realidad problemática de la actividad**

#### **3.7.1 Riesgo de rotura del refractario propio del reactor térmico e incinerador**

De acuerdo a lo visto en el apartado 3.3.1. entre los principales riesgos que existen en el reactor térmico o incinerador de gases residuales, frente a roturas o daños en su refractario se tiene:

- La sulfuración del acero al carbono, que se puede producir debido al incremento de temperatura del acero al carbono y la presencia de  $H_2S$ .
- El debilitamiento del acero al carbono por alta temperatura, según ensayos realizados en base a la Norma NFPA 251 emitida por la Asociación Nacional de Protección contra el Fuego, el acero estructural colapsa al alcanzar los  $538\text{ }^{\circ}\text{C}$  luego de 5 minutos.

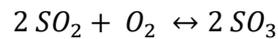
En nuestro caso, se considera como el refractario instalado al conjunto de ladrillos refractarios de alto contenido de alúmina, es decir superior al 45% de alúmina contenida. Dentro de este tipo de materiales tenemos los productos de Morgan Advanced Materials, cuyos nombres comerciales son SR-90, SR-99 y SR-99 LS.

#### **3.7.2 Exceso de aire para la combustión del gas ácido**

Considerando una sección tratamiento de gas de cola del tipo reducción de  $SO_2$  y recuperación de  $H_2S$ , el no tener establecido el flujo de aire necesario para la conversión de  $1/3$  de  $H_2S$  a  $SO_2$  en el reactor térmico trae como consecuencia no cumplir con la

proporción necesaria de los reactantes necesarios para formar azufre, H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>. El descontrol de ingreso de aire puede generar lo siguiente:

- Exceso de SO<sub>2</sub> en la corriente de gas cola, lo cual trae como consecuencia mayor demanda de hidrógeno para la reducción a H<sub>2</sub>S en el reactor de hidrogenación, según el apartado 3.3.2.
- SO<sub>2</sub> Breackthrough o Incursión de SO<sub>2</sub> en la sección del tratamiento del gas de cola, como se mencionó en el apartado 3.3.2, este problema puede ocasionar corrosión en la columna de enfriamiento del gas de cola o la degradación de la amina terciaria (Metildietanolamina o MDEA) en la etapa en donde se recupera el H<sub>2</sub>S.
- Posible formación de SO<sub>3</sub>, por exceso de oxígeno durante el re arranque del reactor térmico, esto debido a la reacción de equilibrio:



De acuerdo (Coykendall, 1962), la formación del SO<sub>3</sub> predomina en zonas a bajas temperaturas.

Exceso de H<sub>2</sub>S, lo cual genera una baja recuperación de azufre en la etapa Claus y se sobre carga a la sección de tratamiento de gas de cola, ya que el H<sub>2</sub>S será recuperado en dicha sección cuando lo eficiente es recuperar la mayor cantidad de azufre proveniente del H<sub>2</sub>S en la sección Claus.

### **3.7.3 Incremento de presión en la cámara del reactor térmico**

El incremento de presión en la cámara del reactor térmico o incluso en los reactores catalíticos, que por lo general debe estar entre los 5 – 12 psig, genera que se reduzca el flujo de alimentación del gas ácido y del aire hacia el reactor, lo que trae finalmente una disminución de la capacidad del tratamiento del gas ácido en la Unidad de Recuperación de Azufre y reducción de producción de azufre.

### **3.7.4 Baja conversión de CS<sub>2</sub> y COS en la sección Claus**

Se debe siempre alcanzar las temperaturas necesarias para asegurar que las reacciones de hidrólisis para el COS y CS<sub>2</sub> y se conviertan a H<sub>2</sub>S sobre el catalizador de base de dióxido de titanio. Permitir que se realicen estas reacciones en la sección Claus reducirá el consumo de hidrógeno en la siguiente etapa del proceso, es decir reducir su consumo en la hidrogenación del gas de cola en el tratamiento de gas de cola en un proceso de reducción de SO<sub>2</sub> y recuperación de H<sub>2</sub>S.

De acuerdo a las figuras 14 y 15, en los catalizadores de base de óxido de titanio se debe tener temperaturas superiores a los 320 °C, para superar el 90% de hidrólisis del CS<sub>2</sub> y COS, incluso a temperaturas alrededor de 330 °C se lograría alcanzar el 100% de conversión.

### **3.7.5 Falla del analizador de hidrógeno en gases de salida de un Reactor de Hidrogenación en el proceso SCOT**

Ante la falla del analizador de H<sub>2</sub> residual en el reactor de hidrogenación en la sección de tratamiento de gas de cola, se debe establecer las contingencias necesarias a fin de evitar lo siguiente:

- El SO<sub>2</sub> Breakthrough o Incursión de SO<sub>2</sub> en la sección del tratamiento del gas de cola, como se mencionó en el apartado 3.3.2, este problema puede ocasionar corrosión en la columna de enfriamiento del gas de cola o la degradación de la amina terciaria (Metildietanolamina o MDEA) en la etapa en donde se recupera el H<sub>2</sub>S.
- La solidificación de azufre en la columna de enfriamiento o columna Quench que no fue reducido en el reactor de Hidrogenación, por falta de H<sub>2</sub>.
- La corrosión en tuberías y equipos por la disolución del SO<sub>2</sub> en el agua de la columna Quench, para generar un pH ácido, según las disociaciones vistas en el apartado 3.3.2.

## 3.8 Cálculos y determinaciones

### 3.8.1 *Estimación de la cantidad de azufre producido en una SRU*

Para la estimación del azufre a producirse a partir del sulfuro de hidrógeno se debe contar con el flujo de alimentación de la corriente o corrientes hacia el reactor térmico.

Las consideraciones a tener en cuenta son las siguientes:

El reactor térmico recibe el gas ácido proveniente de la Unidad de regeneración de Aminas y de la Unidad de tratamiento de aguas ácidas.

La Unidad de Recuperación de Azufre o SRU, cuenta con una sección Claus (modificado), una sección de tratamiento del gas de cola con un proceso del tipo Reducción de  $\text{SO}_2$  y recuperación de  $\text{H}_2\text{S}$  y una incineración final de gases residuales, por lo que de acuerdo a (Harvey & Verloop, 1976), el porcentaje del azufre a recuperarse es mayor al 99.8%.

Como punto de partida se deberá tener la composición molar de las corrientes de alimentación para saber el contenido de los gases que lo conforman, principalmente el sulfuro de hidrógeno. En la tabla 4, se indican los resultados de la cromatografía de gases para las corrientes de alimentación, tanto del gas ácido de aminas como el de aguas ácidas.

**Tabla 4***Cromatografía de gases en base seca (porcentaje molar)*

Componente	Gas ácido de Aminas	Gas ácido de aguas ácidas
Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	93.37	44.87
Amoniaco (NH <sub>3</sub> )	0.24	52.87
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	0.13	0.25
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	5.68	1.65
Metano (CH <sub>4</sub> )	0.28	0.12
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.06	0.08
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.18	0.12
Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.01	0.00
Tolueno (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	0.01	0.00
	100.00	100.00

A partir de la composición de los gases ácidos en base seca, se deberá estimar la composición molar de cada corriente en base húmeda y para estimar la composición en base húmeda se debe obtener la fracción molar del agua en el gas ácido de cada aportante.

Asumiendo que los gases se comportan idealmente, se obtiene la concentración del agua en el gas a partir de la relación que existe entre la presión parcial del agua y la humedad relativa en el gas, la siguiente ecuación se obtiene según (Moyers & Baldwin, 1997, pág. 12-13):

$$RH = \frac{P_{H_2O}}{P_v} = \frac{[H_2O]_i \cdot P_T}{P_v}$$

$$[H_2O]_i = \frac{(RH) \cdot P_v}{P_T}$$

Dónde:

RH = Humedad relativa (porcentaje de saturación)

PV = Presión de vapor del agua a la temperatura del sistema (kg/cm<sup>2</sup>)

PT = Presión absoluta del sistema (kg/cm<sup>2</sup> abs.)

La presión de vapor del agua a la temperatura del sistema se obtiene a partir de método de correlación: ecuación de Antoine para agua entre los 60 °C y 150 °C, de acuerdo a (Lange, 1967 pág. 1438) La ecuación está dada por:

$$\log_{10}(P_V) = A - B/(C + T)$$

Dónde:

$$A = 7.96681$$

$$B = 1668.21$$

$$C = 228$$

$P_V$  = Presión de vapor del agua a la temperatura T (mmHg)

T = Temperatura absoluta (°C)

La concentración del agua en el gas se calculará para la corriente de alimentación proveniente de la Unidad de Aminas (i=1) y de la Unidad de Aguas Ácidas (i=2). Para el caso de ambos gases se considera que el gas de alimentación se encuentra completamente saturado (RH = 100%) a las condiciones siguientes:

Gas Ácido de Aminas (i=1)

Se considera la presión (absoluta) y temperatura del recipiente del tope de la columna regeneradora de Aminas, de donde proviene el gas ácido y el cual tiene menor temperatura que el acumulador de knock out (separador de gotas) ubicado antes del ingreso al reactor térmico, porque las tuberías cuentan con sistema de calentamiento en todo el trayecto desde el acumulador hasta el recipiente separador.

Gas Ácido de Aguas Ácidas (i=2)

Se considera la presión (absoluta) y temperatura de los gases que salen directamente del tope de la columna de Aguas ácidas, ya que dicha temperatura es mayor que el acumulador de knock out (separador de gotas) ubicado antes del ingreso al reactor térmico, porque las tuberías cuentan con sistema de calentamiento en todo el trayecto desde la Unidad de tratamiento de aguas ácidas hasta el recipiente separador.

De lo planteado se obtiene la tabla 5.

**Tabla 5***Estimación de la concentración o fracción molar del agua*

Parámetro	Gas ácido de Aminas	Gas ácido de aguas ácidas
Temperatura (°C)	38	80
Presión manométrica (kg/cm <sup>2</sup> g)	0.86	1.00
Presión atmosférica (kg/cm <sup>2</sup> )	1.36	1.36
Presión del sistema, P <sub>T</sub> (kg/cm <sup>2</sup> abs.)	2.20	2.36
Porcentaje de saturación (%)	100	100
Presión de vapor, P <sub>V</sub> (kg/cm <sup>2</sup> abs.)	0.067	0.663
Fracción molar de agua (mol/mol)	0.03	0.28

Una vez que se obtiene la concentración del agua en cada corriente, se debe re-normalizar la composición de las corrientes a partir de la composición en base seca, para ello se obtendrá lo siguiente:

El contenido de todos los componentes en base seca es:

$$\text{Concentración de todos los gases}_{b.s.} = (100 - [H_2O]_i)$$

El contenido de cada componente (a) para la corriente (i) en base húmeda será:

$$[X_{ai}]_{base\ húmeda} = \frac{(100 - [H_2O]_i) \cdot [X_{ai}]_{base\ seca}}{100}$$

El promedio del peso molecular viene dado por:

$$PM_{promedio} = \sum_{a=1}^n [X_a] \cdot M_a$$

Donde:

PM promedio = Peso molecular promedio

X<sub>a</sub> = Concentración molar del componente a.

Realizando los cálculos para cada componente de cada corriente se obtendrá la composición molar de cada corriente, según la tabla 6.

**Tabla 6***Composición molar de los gases ácidos (fracción molar)*

Componente	Gas ácido de Aminas	Gas ácido de aguas ácidas	Peso molecular (kg/kmol)
Agua (H <sub>2</sub> O)	0.0304	0.2807	18.015
Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	0.9054	0.3228	34.076
Amoniaco (NH <sub>3</sub> )	0.0023	0.3803	17.031
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	0.0013	0.0018	28.013
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	0.0551	0.0119	44.010
Metano (CH <sub>4</sub> )	0.0028	0.0009	16.043
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.0006	0.0006	30.069
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.0018	0.0009	44.096
Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.0001	0.0000	78.112
Tolueno (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	0.0002	0.0000	92.138
	1.0000	1.0000	
Peso molecular promedio (kg/kmol)	34.07	23.18	

Una vez obtenida la composición molar de las corrientes, se podrá obtener las cantidades de azufre recuperado a partir de los flujos de gases ácidos que son medidos en medidores que emiten flujos a condiciones normales (Nm<sup>3</sup>/h), esto se muestra en la tabla 7.

**Tabla 7-***Condiciones del gas ácido en la alimentación al Reactor Térmico*

Valores de Proceso	Gas ácido de Aminas	Gas ácido de aguas ácidas
Flujo (Nm <sup>3</sup> /h)	1186	261
Temperatura (°C)	78	110
Presión manométrica (kg/cm <sup>2</sup> g)	0.8	0.9

De los valores obtenidos se podrá estimar el flujo molar de cada corriente, considerándose el gas a tratar como un gas ideal para ambas corrientes. De acuerdo a las características de un gas ideal a condiciones normales (C.N.):

$$V_m = \frac{22.4 L}{mol} = \frac{22.4 Nm^3}{kmol}$$

Considerando la fracción molar de sulfuro de hidrógeno en cada corriente, se obtienen el flujo molar sólo para el H<sub>2</sub>S. Finalmente se sabe que en una mol de H<sub>2</sub>S hay 32.064 g de azufre y a partir de ello se puede estimar el flujo másico de azufre a producirse en kilogramos por hora (kg/h) y así también obtener su equivalente en toneladas por día (T/d), estos resultados se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8**

*Cantidad de azufre producido a partir del gas ácido*

Valores de Proceso	Gas ácido de Aminas	Gas ácido de aguas ácidas
Flujo (Nm <sup>3</sup> /h)	1186	261
Flujo molar (kmol/h)	52.95	11.61
Flujo H <sub>2</sub> S (kmol/h)	47.94	3.75
Flujo másico S (kg/h)	1537.06	120.13
Flujo másico azufre /(T/d)	36.89	2.89

De la tabla 8 se obtiene que la cantidad de azufre en total, contenido en las corrientes de gas ácido que se introduce a la Planta, es de 39.77 T/d.

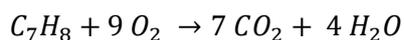
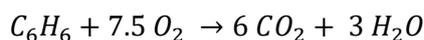
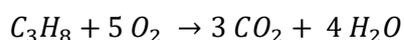
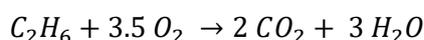
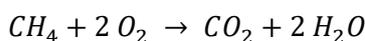
Asumiendo que se cuenta con una unidad de tratamiento de gas de cola del tipo reducción de SO<sub>2</sub> y recuperación de H<sub>2</sub>S, en donde según (Harvey & Verloop, 1976), el porcentaje de recuperación de la Unidad de Recuperación de Azufre es de por lo menos 99.8%.

Se obtiene que el valor estimado de azufre a recuperarse es de 39.69 T/d.

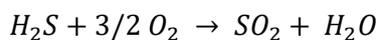
### 3.8.2 Estimación del caudal de aire necesario para el tratamiento del gas ácido

Para estimar el flujo de aire se debe saber primero el caudal del gas ácido y su composición molar, el cual se obtiene por una cromatografía de gases. Con ello es posible obtener el flujo molar por cada componente hacia el reactor térmico.

Para cada componente que contienen hidrógeno y carbono (hidrocarburo) en el gas ácido se deberá considerar que la combustión será completa las reacciones para estos compuestos serán las siguientes:



De acuerdo a la primera reacción del proceso Claus modificado, la formación del  $SO_2$  se da de acuerdo a la siguiente reacción:



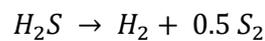
Con esto se obtiene la cantidad de  $O_2$  en moles requerido por cada mol de cada componente, estas cantidades se muestran en la tabla 9. Adicionalmente, considerando el flujo molar obtenido en la tabla 8 y la composición molar de cada corriente mostrado en la tabla 6, se puede obtener también el flujo molar por cada componente.

**Tabla 9**

Contenido de moles por cada componente de gases ácidos (kmol/h)

Componente	Gas ácido de Aminas (kmol/h)	Gas ácido de aguas ácidas (kmol/h)	O <sub>2</sub> necesario (moles O <sub>2</sub> /mol componente)
Agua (H <sub>2</sub> O)	1.6084	3.2656	-
Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	47.9405	3.7548	1.5
Amoniaco (NH <sub>3</sub> )	0.1241	4.4239	-
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	0.0710	0.0210	-
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	2.9183	0.1383	-
Metano (CH <sub>4</sub> )	0.1476	0.0108	1.5
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.0342	0.0075	2.5
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.0927	0.0105	3.5
Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.0051	0.0000	4.5
Tolueno (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	0.0082	0.0000	5.5
	52.950	11.632	

De acuerdo a (Sames & Paskall, 1990). se considerará que el 5.6% del Sulfuro de Hidrógeno en la alimentación, se disocia en H<sub>2</sub> y azufre, según la reacción:



Luego de esto sólo el 94.4% del todo el H<sub>2</sub>S que ingresa al reactor térmico quedará disponible para las reacciones del proceso Claus modificado, vistas en el apartado 3.2.2. De acuerdo al proceso Claus modificado sólo 1/3 del H<sub>2</sub>S en la alimentación se oxida a SO<sub>2</sub>, los otros 2/3 reaccionan con el SO<sub>2</sub> para formar azufre. Por tanto, el flujo molar de H<sub>2</sub>S que reaccionar con el O<sub>2</sub> será:

$$F'_{H_2S} = \frac{1}{3} \cdot (1 - 0.056) \cdot F_{H_2S}$$

Donde:

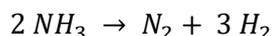
$F_{H_2S}$  = flujo molar de H<sub>2</sub>S en la corriente de gas ácido de aminas.

$F'_{H_2S}$  = Flujo molar de H<sub>2</sub>S a reaccionar con el oxígeno.

Por tanto, para el caso del sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), el oxígeno requerido será 1.5 veces el flujo molar obtenido luego de descontar los 5.6% del total de H<sub>2</sub>S que se disocian

directamente a hidrógeno (H<sub>2</sub>) y azufre (S). Se deberá aplicar lo mismo para el H<sub>2</sub>S en la corriente del gas ácido de aguas ácidas.

Para el caso del amoníaco, según (Hatcher et al., 2016) se considera su destrucción mediante las siguientes reacciones:



Para el resto de componentes, el oxígeno necesario se obtendrá con la proporción de moles de O<sub>2</sub>/moles del reactante que se tiene de acuerdo a cada reacción. De los cálculos planteados se obtendrá la tabla 10.

**Tabla 10**

*Requerimiento de O<sub>2</sub> para la degradación de los compuestos (kmol O<sub>2</sub>/h)*

Componente	Gas ácido de Aminas	Gas ácido de aguas ácidas	Total (kmol O <sub>2</sub> /h)
Agua (H <sub>2</sub> O)	0.00	0.00	0.00
Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	22.62	1.77	24.400
Amoniaco (NH <sub>3</sub> )	0.00	0.00	0.00
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	0.00	0.00	0.00
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	0.00	0.00	0.00
Metano (CH <sub>4</sub> )	0.29	0.02	0.31
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.11	0.02	0.14
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.46	0.05	0.51
Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.03	0.00	0.03
Tolueno (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	0.07	0.00	0.07
	23.61	1.87	25.49

Para hallar el flujo de aire necesario para suministrar el oxígeno que se requiere se considera que el aire sólo estará confirmado por los gases mostrados según la tabla 11.

**Tabla 11**

*Gases que componen el aire*

Parámetro	Fracción molar
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	0.79
Oxígeno (O <sub>2</sub> )	0.21

Es importante considerar el agua contenida en el aire, más aún para la ciudad de Lima, lugar en donde se considera la puesta en servicio de la Unidad de recuperación de azufre se puede considerar una humedad relativa promedio de 83% y esto de acuerdo a los datos que se pueden extraer del Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología del Perú (SENAMHI, 2021) y se considerará dicho valor para los siguientes cálculos.

Por tanto, se usará nuevamente las relaciones entre la humedad relativa, la presión de vapor del agua en aire y la presión atmosférica, tomados del SENAMHI, para determinar la cantidad de agua. La presión de vapor del agua se obtendrá por la ecuación de Antonie, aplicado en el apartado anterior.

$$\log_{10}(P_V) = A - B/(C + T)$$

La fracción molar del agua se obtendrá a partir de la relación entre el porcentaje de saturación, la presión parcial y presión total del sistema. (Moyers & Baldwin, 1997, pág. 12)

$$[H_2O]_i = \frac{(RH) \cdot P_V}{P_T}$$

**Tabla 12**

*Estimación de concentración de agua en el aire*

Parámetro	Aire
Temperatura (°C)	18
Presión ambiente (kg/cm <sup>2</sup> abs)	1.035
Porcentaje de saturación (%)	83
Presión de vapor (kg/cm <sup>2</sup> abs.)	0.021
Concentración de agua	0.02

Con la fracción molar del agua obtenida, se volverá a ajustar la composición del aire considerando el agua, obteniéndose la tabla 13, en donde se obtiene el peso molecular del aire considerando el contenido de agua por la humedad.

**Tabla 13**

Composición del aire en base húmeda

Componente	Fracción molar	Peso molecular
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	0.78	28.01
Oxígeno (O <sub>2</sub> )	0.20	31.99
Agua (H <sub>2</sub> O)	0.20	18.01
		28.66

Con la concentración de O<sub>2</sub> en el aire húmedo y el flujo molar del O<sub>2</sub> requerido por cada componente, según la tabla 10, se podrá obtener el flujo molar del aire, de acuerdo a la siguiente relación:

$$n_{O_2} = x_{O_2} \cdot n_{aire}$$

Por tanto:

$$n_{aire} = n_{O_2} / x_{O_2}$$

Los flujos de aire necesarios de aire en base húmeda para los gases ácidos de aminas y de aguas ácidas serán 114.65 kmol/h y 9.09 kmol/h, respectivamente.

Considerando que el aire se comporta como un gas ideal (C.N.):

$$V_m = \frac{22.4 \text{ L}}{\text{mol}} = \frac{22.4 \text{ Nm}^3}{\text{kmol}}$$

Se obtiene los flujos de aire húmedo, los cuales son 2568 Nm<sup>3</sup>/h y 203 Nm<sup>3</sup>/h.

En el caso de que los valores de temperatura, presión y composición molar del aire a condiciones de operación no sean las mismas que los valores considerados en el diseño y fabricación del medidor de flujo por presión diferencial, se deberá realizar una corrección al flujo por el cambio en estos valores.

De acuerdo a (Sánchez, 2003, pp. 15), la fórmula de corrección del flujo medido será:

$$\text{Caudal corregido} = \text{Caudal medido} * Fc$$

en donde, el factor de corrección (FC), se halla de la siguiente manera:

$$F_C = \sqrt{\frac{(Presión_{op (atm)} + 1) \cdot Pm_{op}}{(T_{op (^{\circ}C)} + 273)}}} \cdot \sqrt{\frac{(T_{dis (^{\circ}C)} + 273)}{(Presión_{dis (atm)} + 1) \cdot Pm_{dis}}}$$

Considerando las siguientes características de la operación (op) y de diseño (dis) del medidor de flujo tipo diferencial de presión, se obtendrá el factor de corrección y con ello el caudal corregido del aire a enviarse al reactor térmico, los resultados se muestran en la tabla 14. Las características de diseño del medidor se indican por lo general en la hoja de datos de los instrumentos y esto es entregado por el fabricante.

**Tabla 14**

*Estimación de los flujos de aire en medidores de flujo*

Parámetro	Aire
Temperatura diseño medidor (°C)	100
Presión de diseño (kg/cm <sup>2</sup> g)	0.69
Presión de diseño (atm)	0.67
Peso molecular de diseño (g/mol)	28.53
Temperatura de operación (°C)	87
Presión de operación (kg/cm <sup>2</sup> g)	0.8
Presión de operación (atm)	0.774
Factor de corrección	1.052
Flujo en medidor de aire a GA aminas (Nm <sup>3</sup> /h)	2440
Flujo en medidor de aire a GA aguas ácida (Nm <sup>3</sup> /h)	193

Finalmente, con dichos valores obtenidos y con los caudales de gases ácidos se logra estimar la proporción o ratio de aire/gas ácido en caudal volumétrico.

**Tabla 15**

*Estimación de los ratios de aire/gas ácido en la alimentación a Reactor térmico*

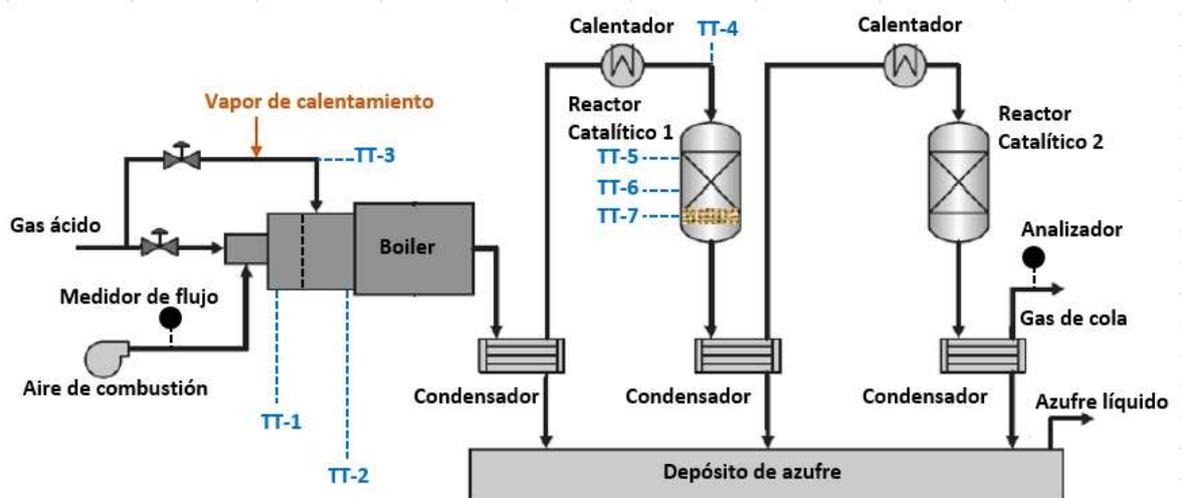
Parámetro <sup>o</sup>	Gas Acido de Aminas	Gas Acido de aguas ácidas
Flujo en medidor de aire (Nm <sup>3</sup> /h)	2440	193
Flujo de gas ácido (Nm <sup>3</sup> /h)	1186	261
Ratio aire/GA	2.06	1.35

**3.8.3 Reducción de la temperatura de calentamiento a tubería de ingreso de gas ácido a la cámara posterior del Reactor Térmico**

Durante la operación de la planta de azufre, se realizó el seguimiento de la temperatura medida en el catalizador de base de dióxido de titanio, que de acuerdo a la figura 20 es el transmisor de temperatura 7 (TT-7), y según su tendencia mostrada en la figura 23 se podía ver que las temperaturas se mantenían en un promedio de 300 °C e incluso por debajo de dicho valor.

**Figura 20**

*Diagrama genérico de una sección Claus*



Luego de ver la problemática de la baja temperatura indicada en TT-7, se estudió las posibles causas, entre ellas ver si el contenido de gases es muy alto como se sabe los gases que no participan en las reacciones como nitrógeno u otros gases inertes y el vapor de agua que se genera durante el proceso.

Se realizó el análisis del efecto del vapor de agua y se enfocó principalmente sobre el vapor de suministro para el calentamiento de la tubería de gas ácido que se envía a la cámara posterior del reactor térmico, como se sabe este vapor que se suministra a la tubería, que cuenta con el transmisor de temperatura TT-3 en la figura 20, es para mantener una temperatura adecuada y evitar la corrosión en la tubería mientras esta línea de alimentación se encuentre fuera de servicio, es decir mientras todo el gas ácido se envía al quemador de la cámara frontal. La cámara frontal cuenta con el transmisor de temperatura TT-1.

Para controlar la temperatura de la tubería de envío de gases a la cámara posterior se instala por lo general un transmisor de temperatura en dicho punto, para nuestro caso será el TT-3, el valor obtenido dependerá de la cantidad de vapor que se suministre a dicho punto.

De acuerdo a la figura 22, en la situación inicial se tenía que la temperatura medida en la tubería de gas ácido a la cámara posterior fue de alrededor 139 °C y de acuerdo a lo investigado se podría disminuir hasta valores de alrededor de 133 °C, sin alcanzar los 130 °C, temperatura de condensación de compuestos de azufre que luego causan corrosión en la tubería de acero al carbono.

Luego de los estudios e investigación previa, se reduce el flujo de vapor de calentamiento el día 5 de junio y se obtiene como primer efecto una reducción de la temperatura en la tubería de gas ácido a la cámara posterior obteniendo valores entre 130 °C a 135 °C, lo cual se aprecia en la tendencia del instrumento de dicha zona, según la figura 22.

Dentro de otras acciones fue modificar la alarma de baja temperatura medida en TT-3, colocando en un valor de 130 °C, ya que el anterior valor de 138 °C era muy conservador.

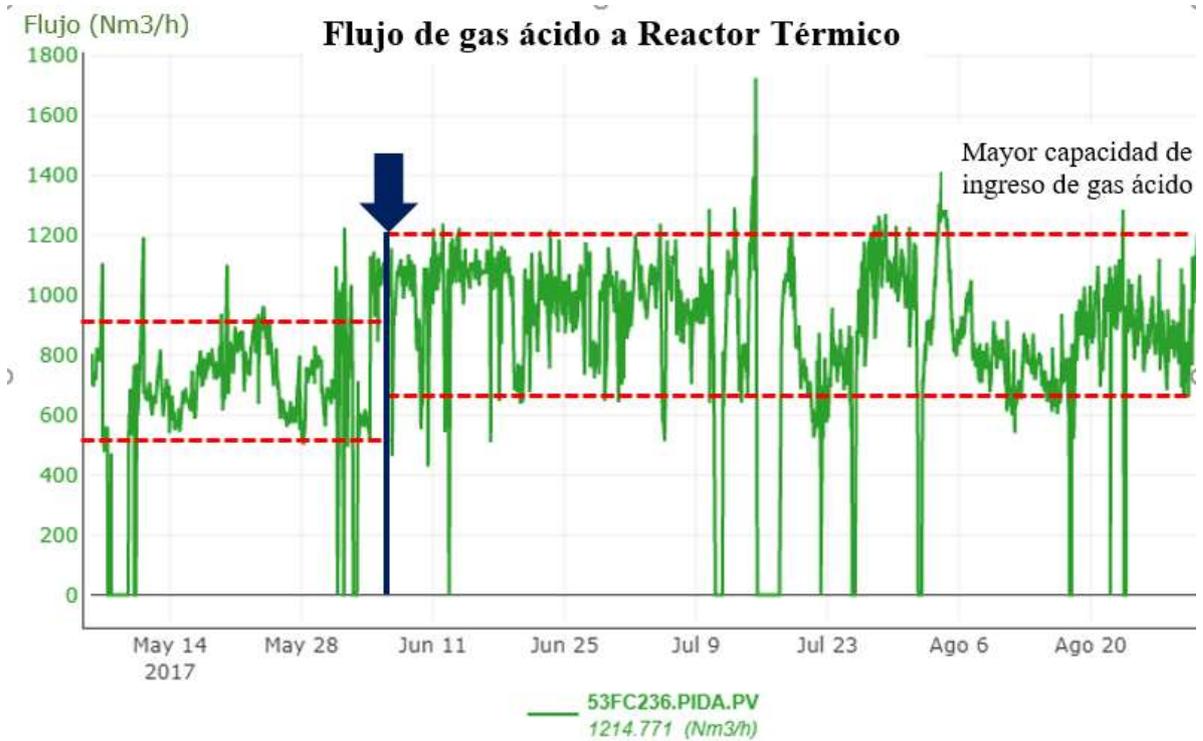
El segundo efecto importante fue incrementar la temperatura medida en el catalizador de óxido de titanio hasta valores entre los 315 a 320 °C, tal como se observa en la figura 23. Es importante recordar que maximizar la temperatura permite convertir una mayor cantidad de COS y CS<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S mediante su hidrólisis, esto trae como beneficio un menor consumo de hidrógeno en el reactor de hidrogenación del gas de cola.

El tercer efecto fue lograr incrementar la temperatura de la cámara posterior del reactor térmico, medido en nuestro caso en TT-2, este incremento fue de alrededor 80 °C, logrando obtener temperaturas de 1100 °C en promedio, de acuerdo a la figura 24. Lograr superar los 1075 °C de temperatura en el reactor térmico permite asegurar la destrucción de los compuestos aromáticos o BTXs, incluso el Xileno, que son perjudiciales para el catalizador de base de alúmina.

Finalmente, con la reducción del caudal de vapor se logra reducir un poco la presión de operación en el reactor térmico, lo cual permite poder incrementar ligeramente el flujo de gas ácido a procesarse en la Unidad de recuperación de azufre, tal como se aprecia en la figura 21.

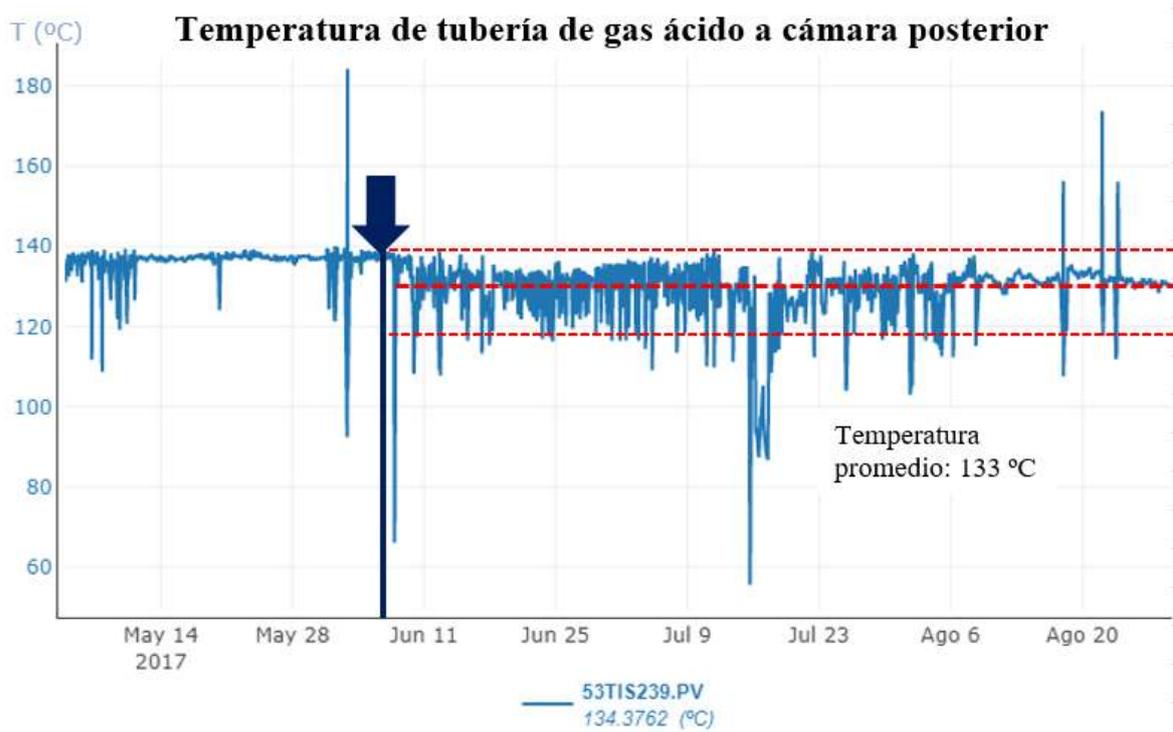
**Figura 21**

*Evolución del flujo de gas ácido de aminas a reactor térmico*



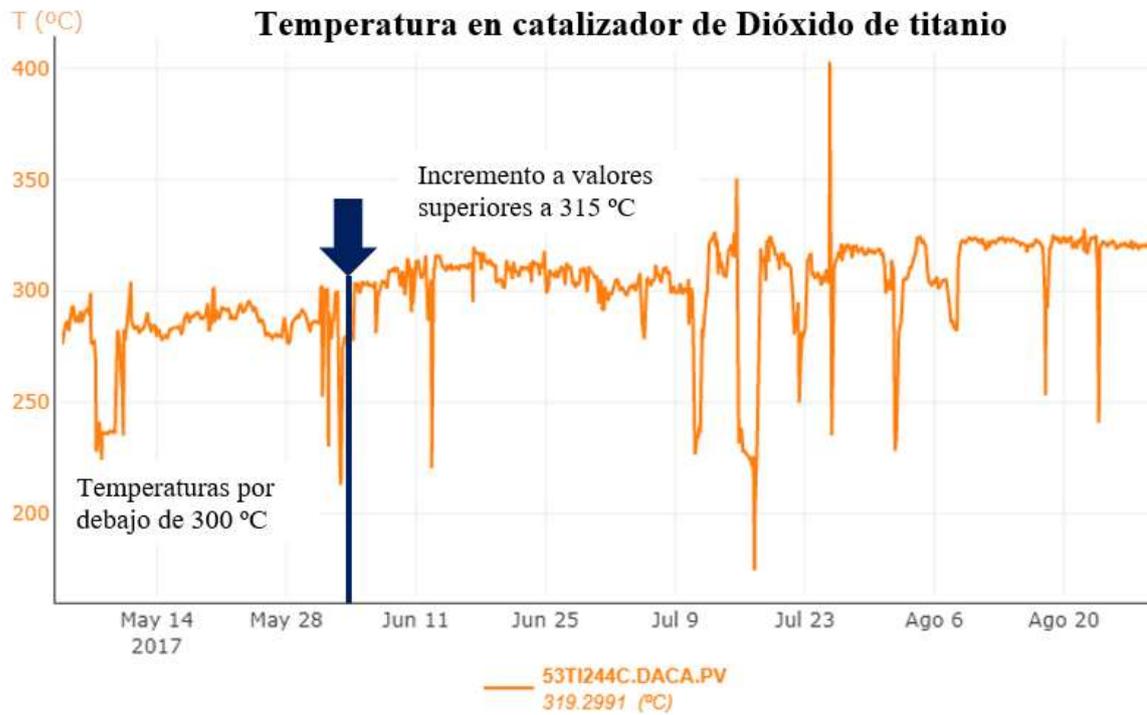
**Figura 22**

*Evolución de la temperatura en tubería de gases ácidos a cámara posterior de reactor térmico (TT-3)*



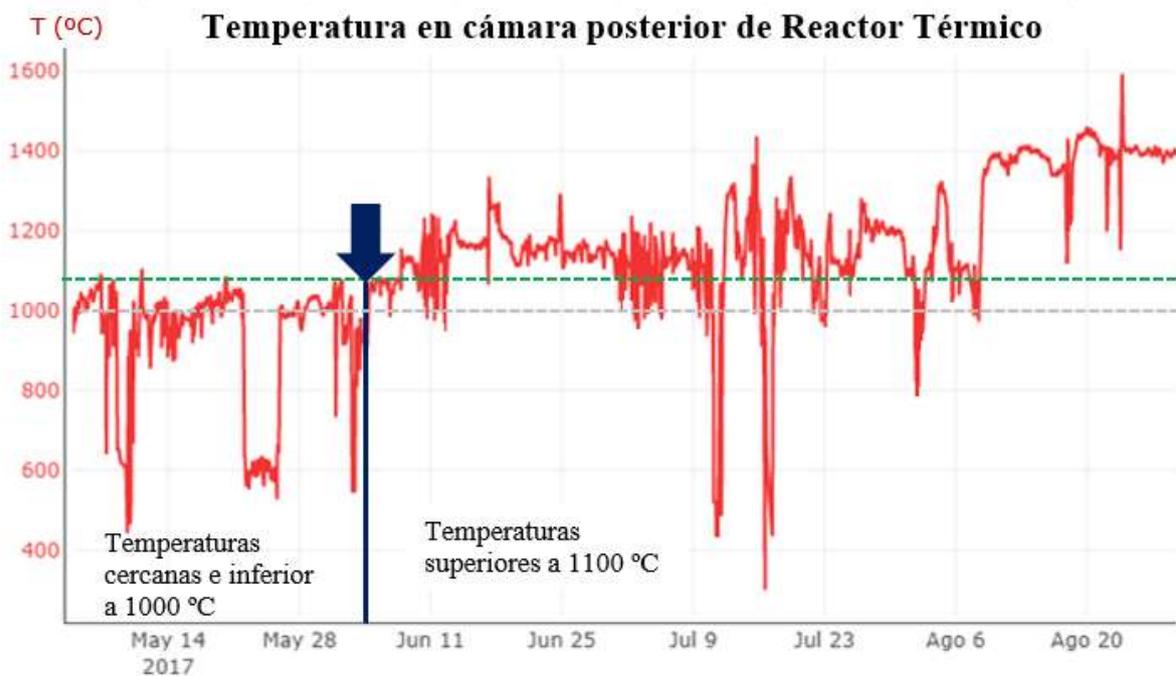
**Figura 23**

*Evolución de la temperatura de zona de catalizador de dióxido de titanio en el reactor catalítico (TT-7)*



**Figura 24**

*Evolución de temperatura en cámara posterior de reactor térmico (TT-2)*



## **3.9 Análisis de Resultados**

### **3.9.1 Secado del refractario instalado en el Reactor Térmico e Incinerador**

Como se indicó anteriormente como parte de las labores realizadas, fue la elaboración del procedimiento del arranque de la Unidad de Recuperación de Azufre, específicamente de los equipos encargados de realizar la conversión de componentes, reactores térmicos, catalíticos e incinerador de gases. Dentro de dicho procedimiento se establecieron también los lineamientos necesarios para la realización del curado térmico o secado del refractario instalado dentro del reactor térmico e incinerador de gases.

De acuerdo a lo indicado en el apartado 3.7.1. en nuestro caso se considera la instalación de un refractario conformado por ladrillos refractarios de alto contenido de alúmina (mayor al 45%) y de acuerdo a este tipo de material es tiene la curva de secado propuesta por el fabricante, la cual se entrega junto a las hojas de especificaciones de los materiales.

En el trabajo realizado se tomó en consideración:

- Determinar si el tratamiento a realizar se puede realizar con mantas eléctricas o el propio quemador instalado en el reactor térmico, optándose por lo primero en función de la disponibilidad de recursos y de los costos asociados a la primera opción.
- El flujo mínimo del combustible al quemador, el cual se refleja en el turndown, esto es parte de la especificación del quemador con que se maneje y por tanto es importante conocer las limitaciones que presenta el quemador de gases instalado en el reactor térmico, en caso de realizar el curado con el propio quemador en lugar de uso de mantas eléctricas.
- En caso de contar con sistemas de suministro de nitrógeno, se debe establecer secuencias de accionamiento de válvulas para el ajuste de la temperatura si se

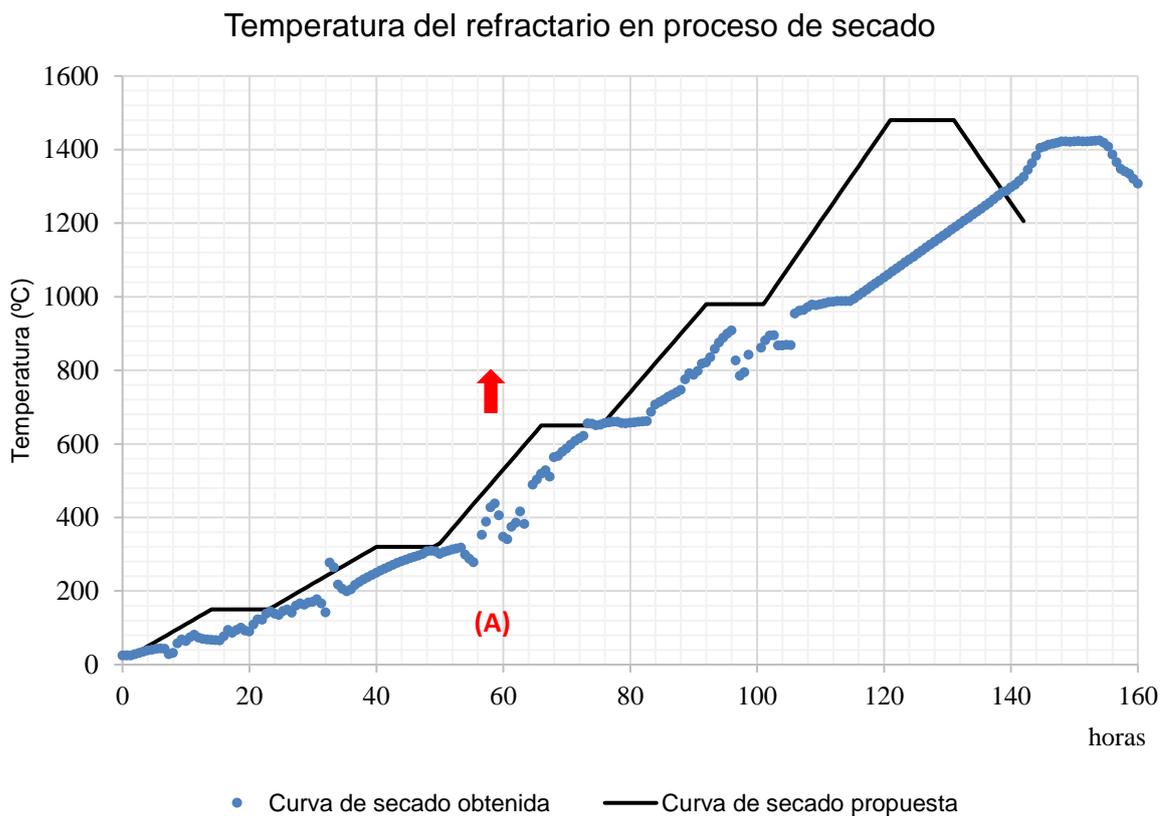
tienen variaciones bruscas, principalmente durante el encendido de las lanzas del quemador de gases.

### i. Reactor Térmico

A continuación, se muestra la curva de secado previo propuesto por el fabricante del cemento refractario instalado en el reactor térmico, así como la curva obtenida para el secado del refractario.

**Figura 25**

*Curva de secado de refractario instalado en el reactor térmico*



Un factor importante a considerar para el quemador que se tenga, es la información de la capacidad del piloto de encendido y tener muy en claro el momento en el que se

encienda el quemador principal. De acuerdo a la figura 25, el encendido del quemador principal generó un incremento del ratio de calentamiento (temperatura/hora) en la tercera rampa de calentamiento, lo cual es remarcado en la figura 25 como (A). En este caso se realizó el ajuste con inyección de gas inerte (nitrógeno) y luego se reguló el flujo de aire de alimentación hacia el quemador.

Se debe tener en cuenta que el secado del refractario consiste en la remoción de agua que pueda estar contenida dentro del material instalado por lo que es altamente crítico no tener variaciones abruptas en temperaturas por debajo de los 150 °C.

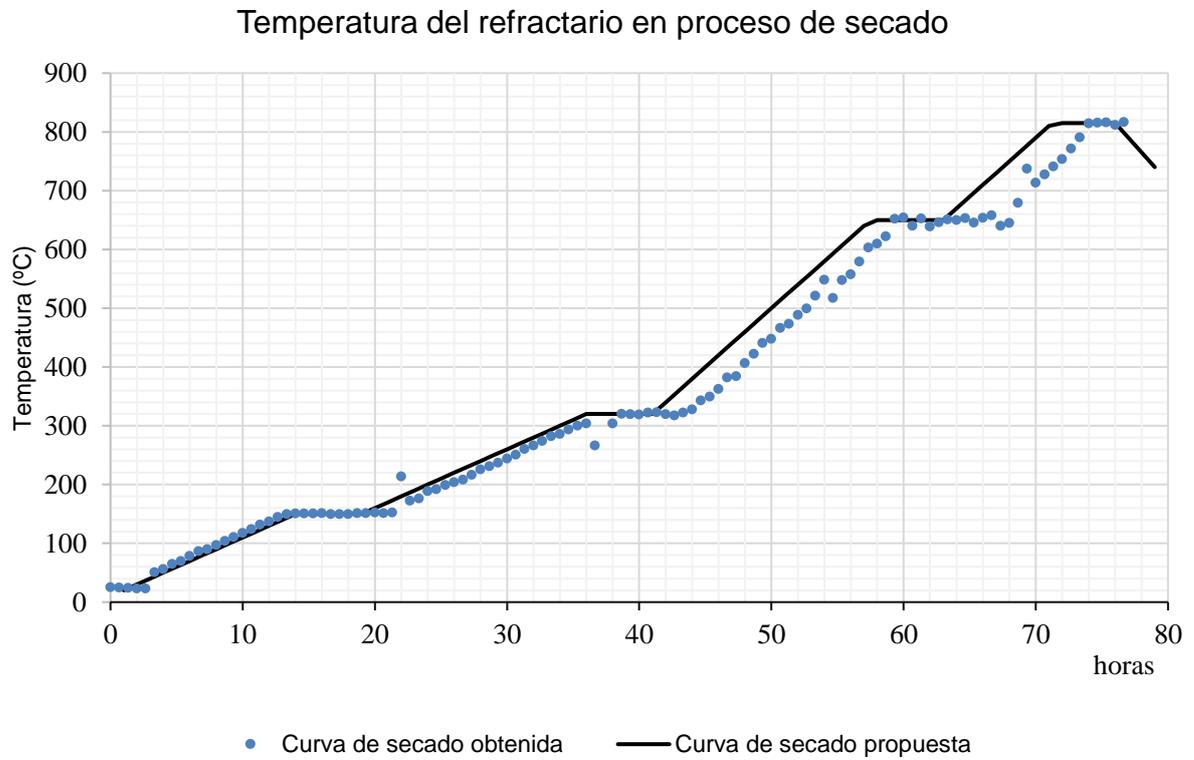
De la misma manera que en el reactor térmico el incinerador de gases residuales de la planta, responsable de la combustión de todos los compuestos azufrados y otros, que trabaja a altas temperaturas, alrededor de los 800 °C, requiere también de un pretratamiento del refractario que recubre internamente la estructura metálica del equipo, por también contar con presencia de H<sub>2</sub>S.

## **ii. Incinerador de gases**

Para el caso del secado del refractario del incinerador de gases, se tiene como resultado la gráfica la primera la curva de secado propuesto por el fabricante y en la segunda gráfica es la obtención luego de realizar el secado del refractario, controlando la temperatura durante todo el proceso.

**Figura 26**

*Curva de secado de refractario instalado en el incinerador de gases*



### **3.9.2 Producción de Azufre en la Unidad de Recuperación de Azufre**

De acuerdo a la composición indicada y los flujos establecidos para los gases ácidos de las Unidades de Aminas y Aguas ácidas, y considerando la estimación se obtiene una producción estimada en 39,69 Toneladas por día, para nuestro caso.

Con el valor de flujo de azufre generado se podrá establecer de acuerdo a la capacidad del tanque o recipiente de almacenamiento de azufre que se tenga, los ritmos de retiro de azufre con el cliente a fin de no generar inventarios que puedan limitar la continuidad de operación de la Unidad de Recuperación de Azufre.

### **3.9.3 Flujo de aire necesario para la formación de SO<sub>2</sub> a partir de H<sub>2</sub>S**

Para las corrientes de gas ácido se obtuvo un flujo total de aire de 2633 Nm<sup>3</sup>/h y con esto también se obtienen los ratios de flujo de aire/flujo de gas ácido para cada corriente, siendo 2.06 y 1.35 para el gas ácido de aminas y de aguas ácidas respectivamente.

Estos valores de relación se podrán incluir en el Sistema de control distribuido, para tener cambios de aire de acuerdo a esta proporción ante variaciones del flujo de gas ácido ya sea el proveniente de la unidad de Aminas o de la unidad de aguas ácidas.

### **3.9.4 Optimización del proceso Hidrólisis de los compuestos CS<sub>2</sub> y COS sobre el catalizador de base de óxido de titanio del reactor catalítico**

Debido a la reducción del consumo de vapor de calentamiento de la tubería de gas ácido a la cámara posterior del reactor térmico, se logra obtener un mejor rendimiento del proceso de hidrólisis del COS y CS<sub>2</sub> sobre el catalizador de base de óxido de titanio, esto a causa de haber incrementado la temperatura de valores de alrededor de 300 °C hasta alcanzar los 320 °C.

Es importante mencionar que se logró incrementar la temperatura de la cámara trasera del reactor térmico a temperaturas superiores a los 1075 °C.

Las mejoras implementadas se lograron disminuyendo la temperatura de la tubería de gas ácido a la cámara posterior sin reducir la temperatura por debajo de los 130 °C a 133 °C.

### **3.9.5 Contingencias en caso de fallos de analizadores en la SRU.**

Como parte de las actividades se elaboró y presentó un informe de acciones a realizar por los operadores de la planta y del centro de control en caso de presentarse problemas con la medición de analizadores en la Unidad de tratamiento del gas de cola de

la sección Claus, específicamente en la zona de reacción, conformado por el reactor de hidrogenación y la torre Quench, considerando que el tratamiento sea del tipo Reducción de  $\text{SO}_2$  y recuperación de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Tener en cuenta que el monitoreo del hidrógeno residual medido en el gas de salida de la zona de reacción (reactor de hidrogenación) por ejemplo un proceso SCOT permite asegurar la conversión de todos los compuestos de azufre ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_{(v)}$ ,  $\text{COS}$  y  $\text{CS}_2$ ) a  $\text{H}_2\text{S}$ . Por tanto, en caso falle el analizador de  $\text{H}_2$  se debe considerar lo siguiente:

### **Actividades previas**

Antes de realizar el arranque de todo el sistema recuperación de  $\text{SO}_2$  (sección conformado por reactor de hidrogenación y torre de enfriamiento o Torre Quench) del Tratamiento de gas de cola, se deberá

- Realizar el vaciado del agua en el sistema y realizar reposición con agua tratada.
- Luego de ello se deberá verificar la apariencia del agua, el cual debe ser transparente o en su defecto de similar apariencia al agua de donde se obtiene para el llenado.
- Verificar que los filtros de aspiración de las bombas de recirculación se encuentren limpios.
- Es importante verificar que la recirculación del agua de enfriamiento impulsado por las bombas no presente obstrucciones y esto se podrá verificar obteniendo el flujo de diseño de recirculación en el sistema al poner la bomba de recirculación en marcha.
- En caso de presentar restricciones en el enfriamiento es importante coordinar la limpieza de los tubos del enfriador que se use, ya sean del tipo carcasa y tubos o uno enfriado por ventilador.

### **Puesta en servicio de la zona de reacción del Tratamiento de gas de cola**

Se debe verificar que los gases de salida de la torre de enfriamiento se encuentren direccionados al incinerador de gases, en donde se realizará el monitoreo de gases.

Se debe realizar el calentamiento del reactor de la hidrogenación utilizando nitrógeno como gas de circulación en el sistema. El nitrógeno deberá ser previamente calentado.

Se debe monitorear en todo momento la apariencia del agua, la cual debe ser transparente y hasta ligeramente blanquecina, renovar con agua tratada en caso se necesario.

Se deberá alcanzar la temperatura de operación del reactor de hidrogenación de acuerdo al licenciante, por lo general para reactores de proceso SCOT de baja temperatura esto se alcanza a los 240 a 300°C.

En caso de observar oscurecimiento del agua de la torre de enfriamiento será un indicio del SO<sub>2</sub> breakthrough, o Incursión de SO<sub>2</sub> es decir se está generado arrastre de SO<sub>2</sub> hacia la torre Quench, y ante ello se deberá adicionar un flujo mínimo de hidrógeno sin tener aún el flujo de gas de cola (gas ácido) hacia el reactor.

El hidrógeno que se irá suministrando ayudará a reducir todos los componentes de azufre que se encuentren en los lechos del reactor de hidrogenación y con ello el agua debe ir aclarando. En caso de tener un descenso del pH producto de la acidificación del agua, se podrá adicionar Soda cáustica al sistema y realizar un drenado y a la vez reposición de agua al sistema. Se recomienda optar en primera instancia por la segunda opción.

Una vez alcanzada las temperaturas de operación en el reactor de hidrogenación, así como la presión de operación de la torre de enfriamiento y con una adecuada apariencia del agua del sistema, se deberá parar la recirculación con nitrógeno e incrementar el flujo de hidrógeno a los valores recomendados a fin de asegurar la reducción de los compuestos de azufre contenidos en los lechos del reactor.

Finalmente, se deberá abrir el ingreso de gas de cola (gas ácido) hacia el reactor de hidrogenación, de manera lenta, en caso de contar con válvulas automáticas se realizará desde el centro de control y verificando que no existan incrementos de temperatura de los lechos del reactor, es decir no se tenga un incremento excesivo de gas de SO<sub>2</sub>.

### **3.9.6 Participación en actividades complementarias (Investigación, calidad total, seguridad industrial, etc).**

Como actividades complementarias se me asignó realizar procedimientos de seguridad como:

Planes de actuaciones de Emergencia Específico como:

#### **i. Acciones en caso de tener un incendio de azufre**

El incendio de azufre puede ocurrir dentro de un equipo, por incursión de oxígeno hacia los lechos del reactor catalítico durante un proceso de encendido de la planta luego de haber estado fuera de servicio. Ante esto es importante verificar con los gases de ahogamiento como pueden ser el nitrógeno o el vapor de agua, así como los sistemas de seguridad que se tienen, generalmente están conformados por instrumentos de medición de temperatura y elementos finales de control o válvulas de control de flujo del gas a suministrar

Un incendio de azufre puede ocasionarse también fuera de los equipos, es decir fuera del proceso productivo, estamos hablando principalmente en las zonas cercanas a los sistemas de solidificación de azufre y de su almacenamiento esto es generado por el contacto de partículas diminutas o polvo de azufre y una fuente generadora de calor. Ante esta situación se recomienda enfriar con la adición de agua pulverizada, es importante que

esa sea la forma del agua a adicionar ya que, si se adiciona en forma de chorro, genera el esparcimiento y propagación del producto caliente.

**ii. Acciones en caso de tener un derrame de azufre**

Ante un derrame de azufre líquido se recomienda contener el producto derramado y evitar que el producto llegue hasta la red de drenajes en donde el peligro es la obstrucción del sistema por la solidificación del azufre líquido.

## Capítulo IV

### 4.1 Contribuciones al desarrollo de la empresa

El trabajo efectuado como Jefe de Área de Energía asignado al comisionado y puesta en marcha de las Nuevas Unidades, dentro de ellas la Unidad de Recuperación de Azufre ha contribuido principalmente en la seguridad de las personas y lograr realizar un arranque de Unidades con cero accidentes, es decir un arranque de unidades de manera segura.

La definición de los lineamientos para un arranque seguro se plasmó en procedimientos e instrucciones operativas, lo cual permitió que los equipos de trabajo conformados por personas puedan efectuar sus labores en seguras condiciones. Dichos lineamientos sirven también para llevar a cabo la operación de manera segura sin llegar a la necesidad de paradas e interrupciones durante el arranque de las unidades.

Realizar la optimización de la operación permitió contribuir a la reducción de consumos de vapor innecesarios y por tanto ser como empresa más eficiente desde el punto de vista energético, consumir menos vapor también significa consumir menos combustible en las calderas de generación de vapor, esto también conlleva a reducir emisiones de gases de combustión a la atmosfera.

### 4.2 Conclusiones

- 1 Una de las labores fundamentales del Ingeniero químico es siempre buscar la optimización de los procesos, es decir lograr la mayor eficiencia de un proceso asignado, en este caso se efectuó para las secciones de Conversión o zonas en donde se llevan a cabo las reacciones químicas dentro de una Unidad de Recuperación de Azufre con un tratamiento de gas de cola basado en la reducción del  $\text{SO}_2$  y recuperación del  $\text{H}_2\text{S}$ .

- 2 El Ingeniero químico debe ser capaz de comprender las etapas del proceso productivo del azufre en una Unidad de Recuperación de Azufre, para luego poder elaborar y difundir los procedimientos o instrucciones operativas a su equipo de trabajo, en caso se le sea asignado.
- 3 El Ingeniero químico debe ser capaz de analizar el proceso productivo del azufre líquido dentro de una Unidad de Recuperación de azufre, además de obtener la cantidad de producción tomando como datos iniciales la composición molar del gas ácido de alimentación y sus condiciones de operación como la presión y la temperatura a la que se encuentran, además de las condiciones del entorno donde se encuentra la Unidad.
- 4 Establecer los procedimientos o instrucciones operativas previas a la puesta en servicio o el curado o secado previo del refractario en el reactor térmico es determinante para cumplir con la curva de curado propuesto por el fabricante de dicho material y realizarlo de manera segura para las personas y para la operación.
- 5 En caso de no contar con mantas eléctricas para el secado del refractario del reactor térmico y se realice con el propio quemador, es importante contar con un sistema de inyección de gas para enfriamiento en caso se pueda tener desviaciones en el proceso de calentamiento durante el secado.
- 6 Se debe verificar previamente a la puesta en servicio el funcionamiento de los sistemas de control, conformado por los sensores, principalmente de temperatura y los elementos de control (válvulas de control), esto permitirá contar con respuestas rápidas ante desviaciones de los parámetros de control de la operación.
- 7 En el caso de los reactores térmicos y catalíticos, la temperatura como variable de operación juega un rol importante porque su monitoreo y control permite evitar daños en la estructura metálica por corrosión, estrés térmico y a su vez permite asegurar la eficiencia en la recuperación del azufre a partir del sulfuro de hidrógeno.

- 8 Reducir el uso de vapor en las zonas de calentamiento de tuberías fuera de servicio asociadas al Reactor Térmico permite incrementar la temperatura en el reactor catalítico, tanto en el catalizador con base de alúmina y como en el de base de óxido de titano, con lo cual se logrará obtener mayor eficiencia en el proceso de hidrólisis de los compuestos de  $CS_2$  y  $COS$  a  $H_2S$ .
- 9 Reducir el uso de vapor en las zonas de calentamiento de tuberías fuera de servicio asociadas al reactor térmico permite incrementar la temperatura en la cámara posterior del reactor térmico, lo cual permitió un incremento de la temperatura, obteniendo valores superiores de  $1075\text{ }^{\circ}C$  y así se asegura la destrucción de los BTX (benceno, tolueno y xileno), compuestos aromáticos que son contaminantes para el catalizador de base de alúmina.
- 10 La reducción del consumo de vapor usado como calentamiento en las tuberías fuera de servicio asociadas al reactor térmico trae como beneficio la reducción de la presión de operación del sistema debido a la reducción de masa de vapor, finalmente esto permite incrementar la capacidad de tratamiento de gas ácido en la unidad.
- 11 No contar con el analizador de hidrógeno en el gas de salida del reactor de hidrogenación, no debe ser una limitante para su puesta en marcha. En caso de presentarse fallas en el analizador de hidrógeno en el gas de salida de un reactor de hidrogenación en el proceso SCOT se puede establecer criterios para una puesta en servicio segura de la Unidad, evitando el arrastre de  $SO_2$  o  $SO_2$  breakthrough.

### **4.3 Recomendaciones**

- 1 Para el caso de una puesta en marcha de una Unidad de Recuperación de Azufre, se debe estimar previamente el valor de producción de azufre por día, a fin de establecer un programa de retiro de azufre producido, ya sea en forma de pastillas o láminas de

azufre, esto con la finalidad de no superar la capacidad de almacenamiento y por tanto no interrumpir con el funcionamiento continuo de la Unidad.

- 2 En el caso de tener a cargo la supervisión de una puesta en marcha de la sección Claus de una Unidad de Recuperación de Azufre es muy importante analizar los riesgos asociados en el proceso productivo, ya que se tiene como los reactivos en el proceso al sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y amoníaco ( $NH_3$ ), los cuales son altamente tóxicos. Dicho análisis debe ser considerado en los procedimientos, instrucciones operativas u otros documentos que servirán para las actividades a realizarse por el equipo de trabajo asignado para la puesta en servicio de dichas unidades.
- 3 Es recomendable contar con un equipo de trabajo con alto grado de formación y con varias horas de prácticas en la secuencia del encendido de los equipos, esto será con el soporte del ingeniero químico, quien debe brindar toda la información de manera sencilla y eficaz para la rápida interpretación del equipo.
- 4 Es recomendable establecer previamente a la puesta en servicio de las unidades de recuperación de azufre la realización de pruebas que permitan asegurar de que no existan fugas por las conexiones de las tuberías, instrumentos o los propios equipos.
- 5 En el caso de realizar el curado o secado previo del refractario en equipos que son sometidos a altas temperaturas durante su funcionamiento, se puede efectuar el secado usando un equipo especializado como mantas eléctricas o en su defecto se puede utilizar el propio quemador del equipo. Si se opta por el segundo caso, es importante revisar los controles, el funcionamiento de los instrumentos de monitoreo (termocuplas) y de las válvulas de control.
- 6 En el caso de realizar el secado del refractario con el uso del propio quemador del reactor térmico, se recomienda contar con el suministro de un gas inerte, como nitrógeno, para su uso en caso se pueda tener un incremento súbito en la variación de la temperatura respecto al tiempo.

- 7 Luego de la puesta en servicio del reactor térmico o incinerador de gases, es recomendable implementar un programa de monitoreo de las temperaturas de los equipos mientras se encuentran en servicio. Esto se podrá efectuar junto al área de confiabilidad de equipos haciendo uso de equipos como cámaras termográficas por ejemplo.
- 8 Para el caso de una puesta en marcha de una Unidad de Recuperación de Azufre, se debe verificar previamente que los ratios establecidos o estimados para el flujo de aire por cada flujo de gas ácido, es decir de cada corriente de alimentación, sean los correctos y con esto evitar desviaciones en la Unidad, ya sea por falta de oxígeno o exceso del mismo.
- 9 Antes de efectuar la modificación de algún límite de control para una variable de proceso, ya sea la temperatura, la presión, el flujo o la concentración de un reactivo químico en un proceso, se debe realizar el estudio previo de la factibilidad, considerando el fundamento teórico para el control de dicha variable a analizar.
- 10 Se recomienda verificar siempre los valores de alarma implementados en el sistema de control distribuido, específicamente en las temperaturas, para ver si se puede establecer un mejor control de ellas y que pueda implicar una reducción en consumos de vapor de calentamiento.

#### **4.4 Referencias Bibliográficas**

- Al-Buraiki I., Al-Luqman S., I. & Al-Qarni M. (2009). Corrosion Mitigation and Monitoring in Sulfur Recovery Unit. NACE Corrosion Conference and Expo 2009. NACE International
- American Petroleum Institute API, Recommended Practice 571 (2020). Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. Tercera Edición.

- Arteaga E. (2020). Agro peruano: antes, durante y después de la pandemia. La Cámara: Revista Digital de la Cámara de Comercio de Lima. Recuperado de <https://lacamara.pe/>
- Arutyunov, V. S., Basevich, V. Y., Vedeneev, V. I., & Sokolov, O. V. (1992). Kinetics of the reduction of sulfur dioxide. V. Kinetics of the formation of products of the reaction of sulfur dioxide with methane. *Kinetics and catalysis*, 32(6-2), 1295–301.
- Bahadori A. (2014), *Natural Gas Processing: Technology and Engineering Design*. Houston, Estados Unidos: Gulf Professional Publishing
- Bohme G., Sames J.A. (1999) The seven deadly sins of sulphur recovery, in: *International Sulphur'99 Conference*. Memorias Sulphur Experts Inc., Calgary, AB, Canada, 1999
- Brand K. (2002). Shell's Low Cost SCOT Process. Paper presentado en el Simposio de La Recuperación de Azufre. Vail- Colorado, EE.UU.
- Chidambaram S. (2018). Thermal damage of sulfur processed chamber under Claus operating reaction conditions. *Case Studies in Construction Materials*. 8. 517-529.
- Clark, P. (2001). Conversion of CS<sub>2</sub> and COS over alumina and titania under Claus process conditions: reaction with H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B-environmental*, 31, 107-112.
- Coykendall, L. H. (1962). Formation and control of sulfur oxides in boilers. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 12:12, 567-591. DOI:10.1080/00022470.1962.10468129
- Crevier P., Clark P., Dowling N., & Huang M. (2001). Quantifying the effect of individual aromatic contaminants on Claus catalysts. *Saudi Aramco J Technol* 2001;47–54. In *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference* (pp. 33-58).
- Dahiya, S., Anhäuser, A., Farrow, A., Thieriot, H., Kumar, A., & Myllyvirta, L. Global SO<sub>2</sub> emission hotspot database. Delhi: Center for Research on Energy and Clean Air & Greenpeace India. 48 pp. October 2020.

- EIA, Energy Information Administration. (2021). Global liquid fuels. Recuperado de [https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global\\_oil.php](https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global_oil.php)
- Goar, B. G., & Fenderson, S. (1977, March). Fundamentals of sulfur recovery by the Claus process. In Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma.
- GPSA Gas processors and suppliers association (2004), Engineering Data Book. Tulsa, USA. 12th ed. 2004.
- Grigson S., Olson S., Piper A. & Proctor J. (2010). A Case History of Refractory Lining Improvements for O<sub>2</sub>-Enriched Furnace Service. SulfurUnit.com Conference. League City, Texas.
- Gupta A.K., Ibrahim S.& Shoaibi A. (2016). Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases. Progress in Energy and Combustion Science, 54, p. 65–92.
- Harvey, C.G. & Verloop, J. (1976). Experience Confirms Adaptability of the SCOT Process. Paper presentado en la 2da Conferencia Internacional de la Federación Europea de Ingenieros Químicos. Universidad de Salford, Manchester, Gran Bretaña.
- Hatcher, N., Jones, C.E., & Weiland, R. (2016). Ammonia destruction in the reaction furnace. Optimized Gas Treating Inc., 2-4.
- Honggang Ch., Ronghai Z., Zongshe L., Jinlong H., Chongrong W., Sujuan Z., Yang L., (2015). Development and industrial application of catalyzer for low-temperature hydrogenation hydrolysis of Claus tail gas. Natural Gas Industry B. Volume 2, Issue 4. (pp.368-373).
- Keller, A., & Lead, S. P. (2012, September). The Aftermath of SO<sub>2</sub> Breakthrough and Ways to Prevent and Mitigate It. In Brimstone Sulfur Symposium, Vail, CO.
- Kohl A. & Nielsen R. (1997), Gas Purification. Houston, Estados Unidos: GPP.
- Kohl, A. L.& Nielsen, R., Chapter 8 - Sulfur Recovery Processes, Editor(s): Arthur L. Kohl, Richard B. Nielsen, Gas Purification (Fifth Edition), Gulf Professional Publishing, 1997, Pages 670-730.

Koscielnuk D, Scheel F, Meyer S, Trapet A. & Gore BG. Low cost and reliable sulfur recovery. Vail, Colorado: Brimstone Sulfur Symposium; 2009.

Lange N. (1967). Handbook of chemistry: Compiled and edited by Norbert Adolph Lange, Ph. D., assisted by Gordon M. Forker, BS (Chem. Eng.). New York, EE.UU. McGraw-Hill.

Luinstra, E. A., & d'Haene, P. E. (1989). Catalyst added to Claus furnace reduces sulfur losses. Hydrocarbon Processing;(USA), 68(7).

Maroufi (2011) Optimizing of modified clause sulphur plant with objective of maximum btx destruction and higher.

Moyers, C. G., & Baldwin, G. W. (1997). Psychrometry, evaporative cooling, and solids drying. Perry's chemical engineers' handbook, 7, 12-1.

National Fire Protection Association. (2005). NFPA 251: standard methods of tests of fire resistance of building construction and materials. The Association.

Nehb, W., & Vydra, K. (2000). Sulfur. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Occupational Safety and Health Administration, OSHA. (2021). Sulfuro de hidrógeno, peligros. Recuperado de <https://www.osha.gov/hydrogen-sulfide/hazards>

Paskall, H. G. (1979). Capability of the modified-Claus process. A final report to the Department of Energy and Natural Resources of the province of Alberta.

Paskall, H. G., & Sames, J. A. (2009). Sulfur Recovery. Bovar Western Research Inc.

RELAPASAA, Refinería La Pampilla S.A.A. (2021). Memoria Anual 2020 Refinería La Pampilla. Recuperado de [https://www.repsol.pe/imagenes/repsolporpe/es/Memoria%20Anual%202020\\_tcm76-209561.pdf](https://www.repsol.pe/imagenes/repsolporpe/es/Memoria%20Anual%202020_tcm76-209561.pdf)

RELAPASAA, Refinería La Pampilla S.A.A. (2019). Investor Day 2019. Recuperado de [https://www.repsol.pe/imagenes/repsolporpe/es/InvestorDay2019%2020.05\\_tcm76-157516.pdf](https://www.repsol.pe/imagenes/repsolporpe/es/InvestorDay2019%2020.05_tcm76-157516.pdf)

- REPSOL PERÚ. (2021). Políticas. Recuperado de <https://www.repsol.pe/es/sostenibilidad/politicas/index.cshtml>
- REPSOL (2021). Misión y Visión. Recuperado de <https://www.repsol.com/es/conocenos/vision-valores/index.cshtml>
- Sames, J. A., & Paskall, H. G. (1984). So you don't have a COS/CS<sub>2</sub> problem, eh. Sulphur Recovery, Western Research, Calgary, Alberta, Canada, (originally published in Sulphur N° 172.
- Sames J, Paskall AHC, Brown DM, Chen MSK, Sulkowski D. Field measurements of hydrogen production in an oxygen-enriched Claus furnace. Proceedings of the Sulfur 1990 International Conference. British Sulphur Corp. (1990) 89-105.
- Sames, J., & Paskall, H. G. (1990). Simulation of reaction furnace kinetics for split-flow sulphur plants. Sulphur Recovery.
- Sánchez, J. A. (2003). Control avanzado de procesos:(teoría y práctica). Madrid. España. Ediciones Díaz de Santos.
- SENAMHI (2021). Estadísticas de calidad del aire. Recuperado de <https://www.gob.pe/senamhi>
- Statista (2017). Sulfuric acid global market volume 2015 & 2021. Recuperado de <https://www.statista.com/statistics/961422/global-sulfuric-acid-market-volume/>
- The Sulphur Institute. (2021). Sulphur — an advantaged element in more sustainable value chains. Recuperado de <https://www.sulphurinstitute.org/about-sulphur/an-advantaged-element/>
- USGS Geological Survey (2021). Sulfur. Mineral Commodity Summaries. Recuperado de <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-sulfur.pdf>
- U.S. Energy Information Administration. (Julio, 2021). World liquid fuels production and consumption balance. Recuperado de [https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global\\_oil.php](https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global_oil.php)

Weiland, R., Hatcher, N., & Jones C., (2016). The role of tail gas treating unit quench towers.  
Optimized Gas Treating, Inc.