



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

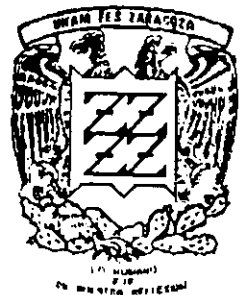
"ESTUDIO PARA LA DISMINUCION DE EMISIONES DE SO2 Y H2S EN LAS PLANTAS DE AZUFRE DE LA REFINERIA" MIGUEL HIDALGO" DE TULA, HIDALGO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO PRESENTA: FRANCISCO MARTIN MENDOZA MENDEZ

2000000000

ASESOR: I.O. SALVADOR GALLEGOS RAMALES



ZARAGOZA, MEXICO, D. F.

1999



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
\*ZARAGOZA\*

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

REGISTRO DE TESIS PROFESIONAL

NOMBRE DEL ALUMNO: MENDOZA MENDEZ FRANCISCO MARTIN

No DE CUENTA: 7832145- 4

TEMA PROPUESTO: ESTUDIO PARA LA DISMINUCION DE EMISIONES DE SO2 Y H2S  
EN LAS PLANTAS DE AZUFRE DE LA REFINERIA "MIGUEL HIDALGO" DE TULA, HGO.

DIRECTOR DE LA TESIS: ING. SALVADOR GALLEGOS RAMALES

FIRMA:

ESCUELA O FACULTAD DE ADSCRIPCION DEL DIRECTOR: \_\_\_\_\_

FES ZARAGOZA CAMPUS II

Mexico, D.F., 14 ENERO 98

Vo. Bo.  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ING. MAGIN E. JUAREZ VILLAR  
JEFE DE LA CARRERA DE  
INGENIERIA QUIMICA  
ZARAGOZA  
INGENIERIA QUIMICA  
SECRETARIA TECNICA

NOTA: Una vez aprobado y registrado el tema, NO se podra modificar el contenido.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
\*ZARAGOZA\*

JEFATURA DE LA CARRERA DE  
INGENIERIA QUIMICA

ASUNTO: Revisión Oficial del  
Trabajo de Tesis.

AL JEFE DE CARRERA DE  
INGENIERIA QUIMICA  
P R E S E N T E.

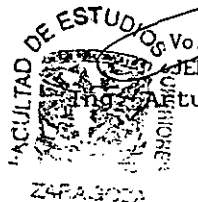
Por medio del presente, hacemos de su conocimiento la aprobación al trabajo  
recepional, desarrollado bajo mi asesoría por parte del  
alumno: MENDOZA MENDEZ FRANCISCO MARTIN

pasante de la carrera de Ingeniería Química, bajo el título:  
ESTUDIO PARA LA DISMINUCION DE EMISIONES DE SO2 Y H2S  
EN LAS PLANTAS DE AZUFRE DE LA REFINERIA "MIGUEL HIDALGO" DE TULA, HGO.

A T E N T A M E N T E  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 17 de AGOSTO de 19 98

El asesor del Trabajo Escrito  
Ing. Salvador Gattegos Ramales



Ing. Arturo E. Méndez Gutiérrez  
JEFE DE LA CARRERA

c.c.p. Unidad de Administración Escolar  
c.c.p. Interesado.

SECRETARIA TECNICA

NOTA: La impresión definitiva del trabajo, no se podrá efectuar hasta obtenida  
la aprobación por parte de los Sinodales para Examen Profesional.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/0034/98

ASUNTO: Asignación de Jurado

C. FRANCISCO MARTIN MENDOZA MENDEZ  
Presente

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

*Presidente: I.Q. Teresa Guerra Dávila*  
*Vocal: I.Q. Salvador Gallegos Ramales*  
*Secretario: I.Q. Arturo Enrique Méndez Gutiérrez*  
*Suplente: I.Q. Gabriel Cruz Zepeda*  
*Suplente: I.Q. Ma. del Rocío Lujá Hernández*

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
México, D.F., 4 de Septiembre de 1998

EL JEFE DE LA CARRERA



I.Q. ARTURO ENRIQUE MENDEZ GUTIERREZ

Irm



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
\*ZARAGOZA\*

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

DIRECTOR DE LA FACULTAD DE  
ESTUDIOS SUPERIORES \*ZARAGOZA\*  
P R E S E N T E.

Distinguido señor Director:

Con respecto a la Tesis Profesional preparada por el alumno:

FRANCISCO MARTIN MENDOZA MÉNDEZ

denominada: ESTUDIO PARA LA DISMINUCIÓN DE EMISIONES

DE SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S EN LAS PLANTAS DE AZUFRE DE LA

REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO" DE TULA, HIDALGO.

Me permito comunicarle que después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi VOTO DE ACEPTACION, en vista de que reúne los requisitos establecidos por la Legislación Universitaria.

Del mismo modo, me doy por enterado de haber sido incluido en el jurado del examen profesional que sustentará el mencionado alumno.

Aprovecho la ocasión para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
México, D .F., 11 de OCTUBRE de 1999

I.Q. TERESA GUERRA DÁVILA  
PRESIDENTE



VERDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
\*ZARAGOZA\*

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

DIRECTOR DE LA FACULTAD DE  
ESTUDIOS SUPERIORES \*ZARAGOZA\*  
P R E S E N T E.

Distinguido señor Director:

Con respecto a la Tesis Profesional preparada por el alumno:

FRANCISCO MARTIN MENDOZA MÉNDEZ

denominada: ESTUDIO PARA LA DISMINUCIÓN DE EMISIONES

DE SO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S EN LAS PLANTAS DE AZUFRE DE LA

REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO" DE TULA, HIDALGO.

Me permito comunicarle que después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi VOTO DE ACEPTACION, en vista de que reúne los requisitos establecidos por la Legislación Universitaria.

Del mismo modo, me doy por enterado de haber sido incluido en el jurado del examen profesional que sustentará el mencionado alumno.

Aprovecho la ocasión para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 10 de OCTUBRE

de 19 99

I.Q. SALVADOR GALLEGOS RAMALES  
VOCAL



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
\*ZARAGOZA\*

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

DIRECTOR DE LA FACULTAD DE  
ESTUDIOS SUPERIORES \*ZARAGOZA\*  
P R E S E N T E.

Distinguido señor Director:

Con respecto a la Tesis Profesional preparada por el alumno:

FRANCISCO MARTIN MENDOZA MÉNDEZ

denominada: ESTUDIO PARA LA DISMINUCIÓN DE EMISIONES

DE SO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S EN LAS PLANTAS DE AZÚCARE DE LA

REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO" DE TULA, HIDALGO.

Me permito comunicarle que después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi VOTO DE ACEPTACION, en vista de que reúne los requisitos establecidos por la Legislación Universitaria.

Del mismo modo, me doy por enterado de haber sido incluido en el jurado del examen profesional que sustentará el mencionado alumno.

Aprovecho la ocasión para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
México, D .F., 15 de NOVIEMBRE de 19 99  
I.Q. ARTURO ENRIQUE MÉNDEZ GUTIÉRREZ.  
SECRETARIO





UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
\*ZARAGOZA\*

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

DIRECTOR DE LA FACULTAD DE  
ESTUDIOS SUPERIORES \*ZARAGOZA\*  
P R E S E N T E.

Distinguido señor Director:

Con respecto a la Tesis Profesional preparada por el alumno:

FRANCISCO MARTIN MENDOZA MÉNDEZ

denominada: ESTUDIO PARA LA DISMINUCIÓN DE EMISIONES

DE SO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S EN LAS PLANTAS DE AZUFRE DE LA

REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO" DE TULA, HIDALGO.

Me permito comunicarle que después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi VOTO DE ACEPTACION, en vista de que reúne los requisitos establecidos por la Legislación Universitaria.

Del mismo modo, me doy por enterado de haber sido incluido en el jurado del examen profesional que sustentará el mencionado alumno.

Aprovecho la ocasión para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
México, D.F., 22 de OCTUBRE de 1999  
I.Q. Ma. del ROCÍO LUJA HERNÁNDEZ  
SUPLENTE



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
\*ZARAGOZA\*

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

DIRECTOR DE LA FACULTAD DE  
ESTUDIOS SUPERIORES \*ZARAGOZA\*  
P R E S E N T E.

Distinguido señor Director:

Con respecto a la Tesis Profesional preparada por el alumno:

FRANCISCO MARTIN MENDOZA MÉNDEZ

denominada: ESTUDIO PARA LA DISMINUCIÓN DE EMISIONES

DE SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S EN LAS PLANTAS DE AZUFRE DE LA

REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO" DE TULA, HIDALGO.

Me permito comunicarle que después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi VOTO DE ACEPTACION, en vista de que reúne los requisitos establecidos por la Legislación Universitaria.

Del mismo modo, me doy por enterado de haber sido incluido en el jurado del examen profesional que sustentará el mencionado alumno.

Aprovecho la ocasión para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
México, D .F., 11 de NOVIEMBRE de 1999

I.Q. GABRIEL CRUZ ZEPEDA  
SUPLENTE

## **AGRADECIMIENTOS**

GRACIAS AL PERSONAL DE:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO (IMP).

COMISIÓN NACIONAL PARA EL AHORRO DE ENERGÍA (CONAE).

PETROLEOS MEXICANOS (PEMEX)

POR EL APOYO, PARA LLEVAR ACABO LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.

FRANCISCO MARTIN MENDOZA MÉNDEZ

## **AGRADECIMIENTOS**

A TI MARIA TERESA.

DE UNA MANERA MUY ESPECIAL, A QUIEN CON SU TESON, OPTIMISMO  
Y AMOR HA LOGRADO INTENSIFICAR LOS ANHELOS DE SUPERACIÓN

GRACIAS POR TU APOYO Y COMPRENSIÓN PARA LA CONCLUSION DE  
ESTE TRABAJO DE TESIS.

FRANCISCO MARTIN MENDOZA MÉNDEZ

## ***DEDICATORIA***

A MIS DOS ABUELAS (+)

MI ADMIRACIÓN POR SU EJEMPLO DE LUCHA Y TESÓN, QUE SIEMPRE MOSTRARON, Y QUE HAN SERVIDO DE EJEMPLO PARA MI FORMACIÓN

A LUCIO FRANCISCO (+)

POR TODAS LAS DIABLURAS Y ALEGRÍAS QUE PASAMOS JUNTOS.

FRANCISCO MARTIN MENDOZA MÉNDEZ

## ***DEDICATORIA***

### **A MIS PADRES**

POR HACER POSIBLE, MI PREPARACIÓN PROFESIONAL, SU APOYO Y COMPENSIÓN EN LOS MOMENTOS MÁS DIFICILES DE MI VIDA, MIL GRACIAS MAMA TERESA Y PAPA MARCELINO.

### **A MIS HERMANOS**

GABRIELA  
JESUS  
JUAN  
ERNESTO

ESPERANDO SER UN EJEMPLO PARA LOS MENORES Y UNA SATISFACCIÓN PARA LOS MAYORES.

FRANCISCO MARTIN MENDOZA MÉNDEZ

**"ESTUDIO PARA LA DISMINUCIÓN DE EMISIONES DE SO<sub>2</sub> Y  
H<sub>2</sub>S EN LAS PLANTAS DE AZUFRE DE LA REFINERÍA "  
MIGUEL HIDALGO DE TULA HIDALGO.**

"Pero, aún las tinieblas  
nada tienen de oscuro para ti,  
y la noche ilumina como el día.  
Pues tú Señor, formaste mis entrañas,  
me tejiste en el seno de mi madre,  
Te doy gracias por tantas maravillas  
que tú has ejecutado:  
en efecto, admirables son tus obras y mi  
alma bien lo sabe.  
Mis huesos no escapan a tu vista  
cuando yo era formado en secreto,  
o cuando era bordado  
En las profundidades de la tierra.  
Tus ojos ya veían mis acciones  
y ya estaban escritas en tu libro.  
Los días de mi vida estaban ya  
trazados antes de que ni uno de ellos existiera.  
¡Cuan difíciles son tus pensamientos  
y su suma es, oh Dios, incalculable!  
Si me pongo a contarlos,  
son más que las arenas;  
Y cuando me despierto,  
Aún estoy contigo."

Salmo 139, 12-18



## RESUMEN

El presente estudio tiene como objetivo, plantear propuestas, de inversión a corto, mediano y largo plazo para disminuir emisiones de compuestos de azufre al medio ambiente, de las Unidades Recuperadoras de Azufre ( URS) 1 y 2, de la Refinería "Miguel Hidalgo", de Tula Hidalgo.

El mecanismo empleado para su realización, consistió en tomar como base de referencia el anteproyecto de norma mexicana **NOM CCAT-000-1994**, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) en procesos de refinerías de petróleo, así como indicadores a la información respectiva de la normatividad en los países de Estados Unidos de Norteamérica y Canadá.

Para llevarlo a cabo, fue necesario conocer la capacidad de procesamiento de gases ácidos, de las **Unidades Recuperadoras de Azufre (URS) 1 y 2**, así como el azufre que se recupera en cada una de las mismas, para lo cual se realizó una recopilación de información in situ y se efectuó un levantamiento de cada URS para conocer el estado operativo actual de éstas.

A partir de esta información, se identificó a las corrientes de las plantas de proceso que aportan la alimentación de gas ácido a las URS, y se realizó un balance global del azufre, el cual proporciona la información del azufre contenido en la corriente de crudo alimentado y el azufre recuperado en las URS, además de incluir información de la cantidad de azufre que se encuentra presente en los diferentes productos terminales.

### EMISIONES DE AZUFRE EN (T/D\*)

UDIDAD RECUPERADORA DE AZUFRE	EMISIONES DE AZUFRE	ANTEPROYECTO DE NORMA
URS 1	21.9	3.2
URS 2	2.1	0.6

\* T/D = TONELADAS POR DÍA

Al comparar los resultados del caso actual y el de aplicación de la norma, se observa lo alejadas que están actualmente las URS 1 y 2, de cumplir lo establecido en la normatividad. Por lo que se propone realizar adecuaciones a los procesos, para cubrir con los requisitos con respecto a las emisiones a la atmósfera mencionados en el anteproyecto de norma nacional.

El estudio también considera la clasificación de refinerías, establecida por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (Environment Protection Agency -E.P.A), la cual se basa en el tipo de procesos de producción involucrados.

# ÍNDICE

<b>1.- INTRODUCCIÓN.</b>	<b>6</b>
<b>2.- GENERALIDADES.</b>	<b>11</b>
2.1 Caracterización General de la Industria.	
2.2 Clasificación Básica de Refinería.	
2.2.1 Refinería de Despunte.	
2.2.2 Refinería de Aceites Combustibles.	
2.2.3 Refinería de Combustibles.	
2.2.4 Refinería de Aceites Lubricantes.	
2.2.5 Refinería Petroquímica.	
2.3 Subcategorías EPA.	
2.3.1 Subcategoría A.	
2.3.2 Subcategoría B.	
2.3.3 Subcategoría C.	
2.3.4 Subcategoría D.	
2.3.5 Subcategoría E.	
2.4 Caracterización Ambiental.	
2.4.1 Propiedades de los Compuestos de Azufre.	
2.4.2 Fuentes de Emisión.	
2.4.3 Instalaciones de Protección Ambiental.	

2.4.4 Límites de Emisión Permisibles  
en los Procesos de Refinerías del Petróleo.

2.5 Planta de Azufre.

2.5.1 Descripción del Proceso.

2.5.2 Química del Proceso.

2.5.3 Variables de Operación.

2.5.4 Cálculo de las emisiones para  
Plantas Recuperadoras de Azufre.

2.5.5 Importancia Ecológica de las Plantas de Azufre.

**3.0 BALANCE TOTAL DE AZUFRE EN LA REFINERÍA. 28**

3.1 Panorama Actual.

**4.0 ANÁLISIS DE LAS PLANTAS RECUPERADORAS DE AZUFRE. 32**

4.1 Planta Recuperadora de Azufre 1.

4.2 Planta Recuperadora de Azufre 2.

**5.0 PROPUESTA PARA LA DISMINUCIÓN DE SO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S EN LAS PLANTAS DE AZUFRE 37**

5.1 Planta Recuperadora de Azufre 1.

5.2 Planta Recuperadora de Azufre 2.

<b>6.0 ANÁLISIS DE RESULTADOS.</b>	<b>42</b>
6.1 Diagnóstico URS-1.	
6.2 Análisis URS-1.	
6.1 Diagnóstico URS-2.	
6.2 Análisis URS-2.	
<b>7.0 EVALUACIÓN DE IMPACTO ECONÓMICO</b>	<b>47</b>
<b>8.0 CONCLUSIONES</b>	<b>50</b>
<b>9.0 ANEXOS.</b>	<b>52</b>
ANEXO1 Esquemas de Clasificación de Refinerías de acuerdo a la E.P.A.	
ANEXO 2 Diagrama de Bloques de La Planta de Azufre	
ANEXO 3 NOM - CCAT-000-1994	
ANEXO 4 Proceso Claus	
<b>10.0 BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>74</b>



## 1.- INTRODUCCIÓN.

El objetivo de este estudio, es el de plantear propuestas de inversión a corto, mediano y largo plazo para disminuir las emisiones de compuestos de azufre, al medio ambiente en las Unidades Recuperadoras de Azufre 1 y 2, de la Refinería "Miguel Hidalgo", de Tula Hidalgo, para tal objeto fué necesario conocer la cantidad de gases ácidos que procesan las **Unidades Recuperadoras de Azufre (URS)**, así como el azufre recuperado en las mismas, realizando un balance total de azufre en un panorama actual.

La disminución de emisiones de bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y de ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) a la atmósfera, proveniente de los procesos de transformación del petróleo en la refinería, es una preocupación constante de las instituciones encargadas de regular y normalizar las emisiones en estos procesos, con el unico fin de mejorar el entorno en que vivimos y evitar seguir dañándolo.

El potencial de fuentes emisoras de  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , dentro de una refinería los podemos localizar en:

- (1) La emisión de los gases de combustión en los quemadores a fuego directo así como en los hornos de las calderas.**
- (2) La descarga de gases a la atmósfera de las Unidades Recuperadoras de Azufre (URS).**
- (3) La descarga de gases a la atmósfera del proceso de Regeneración de Catalizador de la Planta Catalítica (FCC).**

Las emisiones de gases de calderas y de hornos a fuego directo no son consideradas en el presente estudio, ya que estos se encuentran reglamentados bajo la Norma Mexicana ECOL-NOM-085, que corresponde a la reglamentación de emisiones de fuentes fijas.

La descarga de gases a la atmósfera de las URS, son consideradas en el presente estudio ya que son una fuente potencial de emisiones contaminantes, dado que en estas unidades se tratan los gases ácidos producidos a través de los diferentes procesos de refinación del crudo.

Otra fuente importante de emisiones corresponde a los quemadores de campo, los que en ocasiones llegan a contribuir con una fuerte cantidad de

estos contaminantes. Cabe señalar que en este estudio, no se consideran los quemadores de campo dentro de un balance de materia ya que las emisiones que se tienen y/o se tendrían corresponderán a situaciones puntuales y no así a actividades normales dentro de la operación.

En el contexto internacional, fundamentalmente en USA y Canada se plantean acciones para la reducción del contenido de azufre en productos refinados, así como en las emisiones de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera. Para tal efecto dentro del análisis, se han considerado los estándares de emisión de  $\text{SO}_2$  de los países Canadá y U.S.A.

Para lograr una buena reducción de emisiones de bióxido de azufre  $\text{SO}_2$  a la atmósfera se requiere de dos acciones básicas integrales, las cuales conducen a situaciones extremas en los procesos de tratamiento y recuperación, esto es:

- Reducción de azufre en los compuestos refinados.
- Prohibición de envío de  $\text{H}_2\text{S}$  a los quemadores de campo maximizando la recuperación de azufre en las plantas de azufre.

A título informativo, se puede mencionar que en los Estados Unidos de América, los requerimientos legislativos (The U.S. Code of federal regulations, Vol. 40 Section 60.104 ) de emisión en las chimeneas de las unidades recuperadoras de azufre, no deben contener mas de 250 partes por millón (ppm) de  $\text{SO}_2$ , basado en una oxidación estequiométrica en el incinerador ( 0 % de exceso de oxígeno y libre de humedad ), generalmente esto equivale a una recuperación de azufre respecto al sulfhídrico total de refinería del orden de 99.5%, requiriendo un sistema adicional en las plantas de azufre convencionales. Mientras que en Canadá la legislación marca 98.5% de recuperación de azufre donde es utilizado con mayor frecuencia el proceso MCRC™ ( Maximum Claus Recovery Concept ).

Cabe señalar que estos valores corresponden específicamente a las emisiones de las unidades de recuperación de azufre en el que se establece como parte primaria, la máxima recuperación de azufre apartir del gas ácido procesado.

La legislación, tanto en Canadá como en Estados Unidos de América, son indicativas y de interpretación ya que precisan una cantidad de azufre emitido por miles de barriles procesados y están en función del tipo de refinería así como a la capacidad de procesamiento de esta misma. Asimismo, se puede

decir que la Agencia de Protección Ambiental (E.P.A.), de los Estados Unidos de Norteamérica a clasificado a las refinerías en cinco subcategorías, de acuerdo con la complejidad de integración de los procesos de la propia refinería, siendo esta clasificación la siguiente:

Subcategoría A	Refinería de Despunte
Subcategoría B	Refinería de Desintegración
Subcategoría C	Refinería Petroquímica
Subcategoría D	Refinería de Lubricantes
Subcategoría E	Refinería Integrada

De acuerdo con lo anterior, así como con la evolución que se ha tenido en cuanto a la legislación de Normas Mexicanas, el planteamiento a futuro para legislar nuevas leyes de control de emisiones de gases tóxicos deberá diferenciar las distintas plantas; el emular una legislación externa sería un tanto falso por lo que es necesario interpretar normas que sean dirigidas exclusivamente a las emisiones de las unidades recuperadoras de azufre.

Actualmente la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, cuenta con dos unidades recuperadoras de azufre, con una capacidad nominal total de 240 Toneladas por día (TPD).

El análisis a las unidades recuperadoras de azufre (URS) solo tendrá efecto a la situación actual.

A continuación se presenta una descripción breve de la URS 1 y 2 de la refinería de Tula

**URS 1.** Esta planta se localiza en el sector II (ver fig. No.1 del capítulo 4) y esta constituida por dos trenes con una capacidad total de 160 Toneladas por día (TPD). El proceso utilizado es el "Claus", teniendo dos convertidores catalíticos por cada tren así como una cámara de combustión y horno de reacción, diseñados para recibir sólo gases ácidos.

**URS 2.** Esta planta se localiza en el sector VIII (ver fig. No.1 del capítulo 4) y se compone de igual forma de dos trenes con una capacidad total de 80 toneladas por día (TPD), el proceso utilizado es el mismo que en la planta No. 1 sólo que emplea tres convertidores catalíticos por cada tren y de igual forma la cámara de combustión y horno de reacción solo puede aceptar gases ácidos.

La alimentación de gas ácido en las plantas de azufre existentes, procede básicamente de las plantas primarias, de desintegración catalítica (FCC),

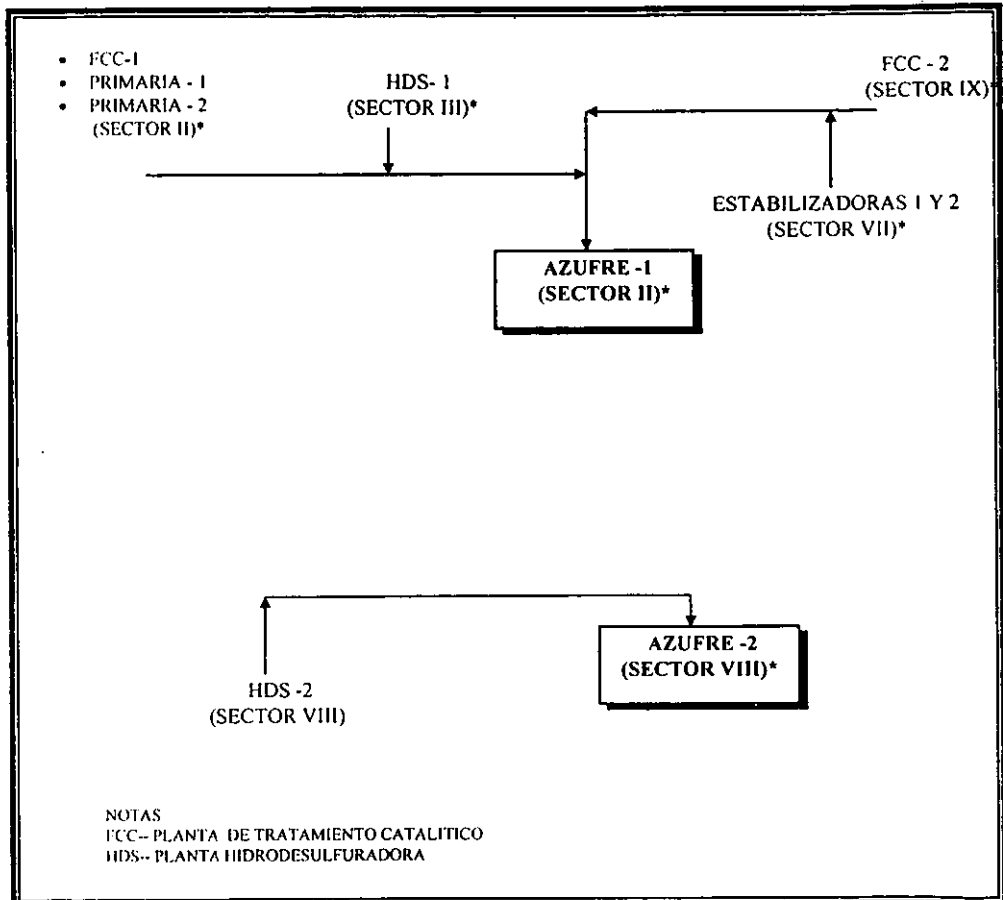


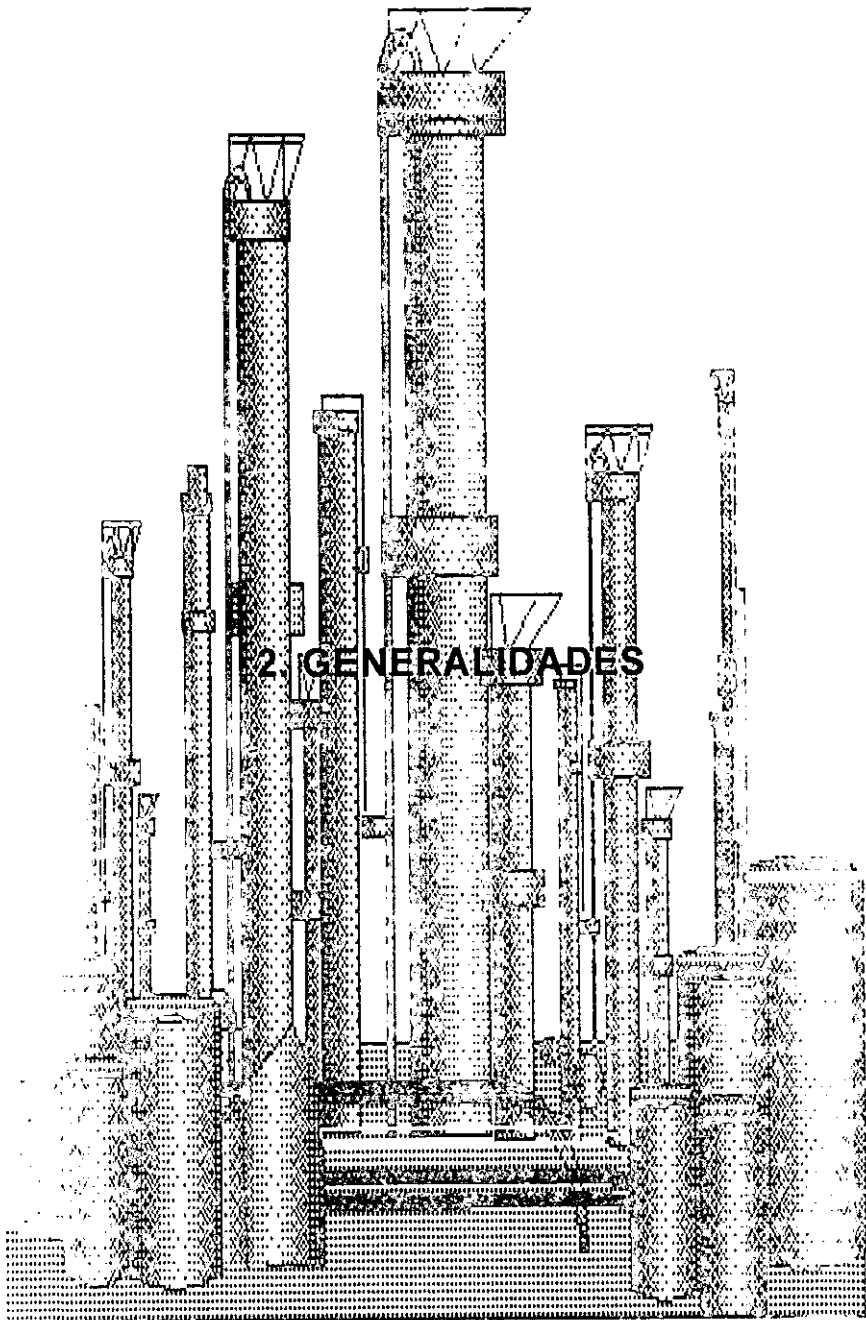
hidrodesulfuradoras de nafta (HDS), hidrodesulfuradoras de destilados intermedios (HDI) y estabilizadoras de gasolinas.

Los esquemas, No. 1 y No. 2, tienen como fin mostrar la procedencia del gas ácido producido dentro de la refinería y que es alimentado a las URS 1 y 2.

### Esquema No. 1

#### Unidad Recuperadora de Azufre 1 (URS 1)





## 2. GENERALIDADES

## **2.- GENERALIDADES.**

### **2.1- CARACTERIZACION GENERAL DE LA INDUSTRIA**

Una Refinería es un complejo industrial en donde se llevan a cabo distintos procesos.

El petróleo crudo primero es separado en fracciones (gasolina, keroseno, aceite, etc.), debido a que solamente por separación son reducidos, es necesario transformar estos productos a gasolina , diesel, turbosina y combustóleo.

Esta transformación es consumada por medio de una desintegración, reformación e hidrotratamientos del producto terminado.

### **2.2- CLASIFICACIÓN BÁSICA DE REFINERÍA**

En la **NOM CCAT-000-1994** del anteproyecto de Norma Oficial Mexicana que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), en procesos de refinerías de petróleo, se menciona que las refinerías son exactamente iguales, sin embargo estas pueden clasificarse en grupos generales de acuerdo al proceso o procesos especiales asociados a la capacidad de la refinería, como son la producción de aceites lubricantes y productos petroquímicos, resultando de esto la siguiente clasificación:

- Refinería de despunte ó destilación básica.
- Refinería de aceite combustible.
- Refinería de combustibles (gasolina).
- Refinería de aceites lubricantes.
- Refinería petroquímica.

### **2.2.1 REFINERÍA DE DESPUNTE.**

La refinería de despunte ó destilación primaria, es la más simple en los tipos básicos de refinerías.

El proceso, es una simple destilación del crudo a presión atmosférica. El propósito de este tipo de refinerías es obtener las fracciones atmosféricas como nafta, destilados intermedios y combustibles.

Una refinería de despunte normalmente no realiza operaciones mayores.

Las corrientes obtenidas del destilado intermedio y del aceite combustible son desulfuradas y almacenadas. La corriente de nafta es desulfurada y reformada catalíticamente, si no se logra la calidad deseada en el reformado catalítico, se requiere además una unidad hidrogenadora.

Otros procesos que pueden ser asociados con una refinería de despunte son aquellos que incluyen una unidad de tratamiento de gases para los hidrocarburos ligeros y una unidad de recuperación de azufre.

### **2.2.2 REFINERÍA DE ACEITES COMBUSTIBLES.**

Este tipo de refinerías realiza esencialmente el mismo proceso que las refinerías de despunte, adicionando unidades para procesar las fracciones de crudo pesado. También incluyen normalmente unidades para mejorar el octanaje de gasolina, como secciones de isomerización y reformadoras catalíticas.

### **2.2.3 REFINERÍA DE COMBUSTIBLES (gasolina).**

Se enfatiza en la producción de gasolina, en esta se utilizan procesos de desintegración que incluyen una unidad de Desintegración Catalítica (FCC), los procesos de rearreglo incluyen dos reformadoras, una unidad de isomerización y un proceso de alquilación.

## **2.2.4 REFINERÍA DE ACEITES LUBRICANTES.**

Una refinería de producción de aceites lubricantes debe ser esencialmente una refinería de gasolina o una refinería de aceite combustible, con la modificación de la secuencia para producción de aceites lubricantes.

## **2.2.5 REFINERÍA PETROQUÍMICA.**

Las operaciones de un proceso petroquímico deben ser parte de la configuración básica de una refinería. Las unidades asociadas normalmente con refinerías petroquímicas son una planta de olefinas y otra de aromáticos. La planta de olefinas recibe su alimentación de hidrocarburos ligeros ( $C_2-C_4$ ), produciendo etileno, propileno y butadieno.

## **2.3 SUBCATEGORIAS E.P.A.**

Esta otra clasificación de las refinerías ha sido utilizada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (Environment Protection Agency - E.P.A.).

El propósito es el de desarrollar una estrategia de subcategorización para agrupar a las refinerías con problemas de contaminación comunes, desde los puntos de vista técnicos y económicos para permitir el desarrollo de refinerías modelo que representen a cada subcategoría a partir de una sola planta para estimar los costos, materiales, corrientes de descarga y características de sus desechos.

La E.P.A. clasifica en cinco subcategorías a las refinerías, las cuales son:

- Subcategoría A: Despunte ó destilación primaria.
- Subcategoría B: Desintegración.
- Subcategoría C: Petroquímica
- Subcategoría D: Lubricantes.
- Subcategoría E: Integrada.

### **2.3.1 SUBCATEGORIA A**

#### **(DESPUNTE)**

Destilación primaria o despunte, además de un proceso de reformación catalítica, sin importar si en las instalaciones hay o no cualquier otro proceso.

Esta subcategoría no es aplicable cuando en las instalaciones se incluyen procesos térmicos o de desintegración catalítica.

### **2.3.2 SUBCATEGORIA B**

#### **(DESINTEGRACION)**

Destilación primaria y desintegración, sin importar si en las instalaciones hay o no cualquier otro proceso, a menos que sea especificado en cualquiera de las siguientes subcategorías.

### **2.3.3 SUBCATEGORIA C**

#### **(PETROQUÍMICA)**

Destilación primaria, craqueo, y operaciones petroquímicas, sin importar si en las instalaciones hay o no cualquier otro proceso, con excepción del proceso de manufacturación de aceites lubricantes.

### **2.3.4 SUBCATEGORIA D**

#### **(LUBRICANTES)**

Destilación primaria, desintegración y manufactura de aceites lubricantes, sin importar si en las instalaciones hay o no cualquier otro proceso, con excepción de operaciones petroquímicas.

## 2.3.5 SUBCATEGORIA E

### (INTEGRADAS)

Destilación primaria, desintegración procesos de manufacturación de aceites lubricantes y operaciones petroquímicas, sin importar si en las instalaciones hay o no cualquier otro proceso.

En las figuras 1 a 5 (anexo 1) se muestra los diagramas de bloques de cada una de estas subcategorías, mostrando las corrientes entre los equipos y las plantas de cada una de ellas.

Para los objetivos que establece el anteproyecto de Norma Oficial Mexicana (ver anexo 3), las Refinerías se agrupan de acuerdo al tipo de procesos asociados con la refinación, aceites lubricantes y/o productos petroquímicos.

Tomando en cuenta esta clasificación, el anteproyecto de Norma Oficial Mexicana clasifica a las Refinerías de Petróleos Mexicanos en la forma siguiente:

Refinería "Ing. Héctor Lara Sosa", Cadereyta, Nvo. León.  
Refinería de combustibles (Categoría B de EPA).

Refinería "Ing. Antonio M. Amor", Salamanca, Gto.  
Refinería Petroquímica (Categoría E de EPA).

Refinería "Francisco I. Madero", Ciudad Madero, Tamaulipas.  
Refinería de combustibles y petroquímicos (Categoría C de EPA).

#### Caso problema del estudio.

Refinería "Miguel Hidalgo", Tula, Hidalgo.

Refinería de combustibles (Categoría B de EPA).

Refinería "Gral. Lázaro Cárdenas Del Rio", Minatitlán, Ver.  
Refinería petroquímica (Categoría E de EPA).

Refinería "Antonio Dovalí Jaime", Salina Cruz, Oax.  
Refinería de combustibles (Categoría B de EPA).

## 2.4 CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL

El azufre es una impureza altamente distribuida en el petróleo crudo. Se encuentra en forma de sulfuros, mercaptanos, tiofenos y componentes complejos de alto peso molecular. Las concentraciones y distribuciones del azufre en el petróleo crudo varían significativamente dependiendo de las fuentes de obtención.

Durante el proceso de refinación, los componentes de azufre pueden ser emitidos en forma de ácido sulfhídrico, neblinas de ácido sulfúrico, sulfuros orgánicos, mercaptanos, y diversos compuestos complejos que generan olores. Estas emisiones deben ser controladas para minimizar el efecto de la refinería en sus alrededores y cumplir con la legislación ambiental vigente.

### 2.4.1 PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE.

#### Ácido sulfhídrico

El ácido sulfhídrico es un gas tóxico de olor desagradable que puede ser reconocido a concentraciones bajas como 0.0005 partes por millón (ppm). Sin embargo, las personas se acostumbran pronto al olor y los nervios del sentido del olfato se paralizan.

Las concentraciones altas de  $H_2S$  son peligrosas y pueden ser fatales. Arriba de 700 ppm causa la muerte por parálisis del tracto respiratorio.

El  $H_2S$  reacciona con los pigmentos de plomo en algunas pinturas obscureciéndolas después de una exposición prolongada en atmósferas húmedas.

#### Bióxido de azufre.

El bióxido de azufre es un gas incoloro con olor sofocante.

La mayoría de la gente puede detectarlo por su sabor metálico a concentraciones de 0.3 a 1.0 partes por millón (ppm). Arriba de 3 ppm tiene un olor penetrante e irritante para la mayoría de las personas. El ser humano promedio experimentará irritación crónica respiratoria y oftálmica cuando es



expuesto a concentraciones mayores de 5 partes por millón (ppm). Los individuos sensibles presentarán irritación a concentraciones de 5 a 10 ppm.

El dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) se absorbe rápidamente por las membranas de las mucosas nasales e interfiere con la habilidad de la nariz para expeler sustancias indeseables, reduce funciones pulmonares.

Esta acción produce arritmias respiratorias.

## **2.4.2 FUENTES DE EMISIÓN**

Las fuentes de emisión de compuestos de azufre que deben ser controladas en una refinería, no están limitadas a las corrientes de desechos descargados a la atmósfera. Excepto cuando se manejan crudos o condensados substancialmente libres de azufre, las demandas actuales para la calidad de un producto y para la protección al ambiente, requiere de reducciones en los contenidos de azufre, en prácticamente todos los productos. Los procesos empleados para efectuar estas reducciones producen fuentes adicionales de corrientes de desecho que contienen buenas cantidades de compuestos de azufre.

Entre las más importantes fuentes de emisiones, que contienen azufre en una refinería se encuentran las que se muestran en el cuadro A, las cuales han sido agrupadas en cuatro tipos de fuentes. Esto no significa que sean las únicas fuentes emisoras de contaminantes, sino que muestra que existe muchas fuentes, siendo algunas de ellas las que emiten en mayor o menor grado un tipo determinado de contaminante.

**CUADRO A**  
**FUENTES DE EMISION DE H<sub>2</sub>S Y SO<sub>2</sub> EN REFINERIAS DE PETROLEO**

FUENTE	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	MERCAPTANOS / SULFUROS
<b>COMBUSTION</b>			
Calentadores y calderas	X		
Regeneración catalítica	X		
Quemadores	X		
Decoquizadores	X	X	X
Incineradores	X		
<b>CONVERSION</b>			
Destilación		X	X
Desintegración			
Catalítica	X	X	X
Térmica		X	X
Hidrosulfuración	X		
Reformación catalítica	X		
Recuperación de azufre	X	X	
Tratamiento de gas amargo		X	X
<b>DIVERSOS</b>			
Tanques de crudo y de producto		X	X
Fugas y derrames		X	X
Válvulas de relevo		X	X

Con respecto al cuadro anterior, debe tenerse en cuenta que se muestran en forma global las fuentes generadoras de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> y mercaptanos; siendo la mayoría de estas corrientes enviadas a la planta recuperadora de azufre.

En este sentido, las fuentes emisoras de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S a la atmósfera sujetas a una reglamentación y revisión periódica son:

- 1) Combustión de gases combustibles en hornos y calderas.
- 2) Descarga de gases a la atmósfera provenientes de la planta recuperadora de azufre.
- 3) Procesos de la unidad de desintegración catalítica fluidizada.

### 2.4.3 INSTALACIONES DE PROTECCIÓN AMBIENTAL.

Las instalaciones con que cuenta una refinería para reducir las emisiones de gases contaminantes para la protección del medio ambiente son:

A) Quemadores de campo.

Los quemadores de campo son empleados para realizar la combustión completa y segura de los desfuegos de hidrocarburos que se presentan en la refinería.

B) Quemadores elevados

Los quemadores elevados son empleados para realizar la combustión completa y segura de los desfuegos ácidos que se presentan en la refinería.

C) Sistemas de recuperación de azufre.

Los sistemas de recuperación de azufre son empleados para recuperar azufre de las corrientes ácidas producidas en la refinería.

### 2.4.4 LIMITES DE EMISIÓN PERMISIBLES EN LOS PROCESOS DE REFINERÍAS DEL PETRÓLEO.

Como parte fundamental de este trabajo y que corresponde al potencial de emisiones factibles a la atmósfera, se tiene el anteproyecto de Norma que el INE - SEDESOL solicitó al Instituto Mexicano del Petróleo para establecer los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , específicos en las plantas recuperadoras de azufre así como de los gases de combustión que se emiten en la regeneración de catalizador de la planta FCC. Los niveles establecidos en este anteproyecto son:

<b>URS<sub>(a)</sub></b>	<b>0.0273 Ton <math>\text{SO}_2</math>/1000M<sup>3</sup> de carga</b>
<b>FCC<sub>(b)</sub></b>	<b>0.130 Ton<math>\text{SO}_2</math>/1000 BIs de carga</b>
<b>FCC<sub>(c)</sub></b>	<b>0.026 Ton<math>\text{SO}_2</math>/1000 BIs de carga</b>

a) Equipada con tratamiento de gas de cola

b) Con aditivos reductores de  $\text{SO}_2$

c) Con hidrodesulfuración de gasóleos de vacío

### **Para Plantas Recuperadoras de Azufre**

Los valores máximos permisibles para emisiones de dióxido de azufre( $\text{SO}_2$ ) a la atmósfera provenientes del incinerador de esta planta y según la normatividad Americana (New Performance Standards 40 CFR60.1) son de como máximo 250 ppm equivalente a 0.0034 Ton  $\text{SO}_2/1000\text{M}^3$  de carga.

### **Para Plantas Catalíticas (FCC)**

Los valores máximos permisibles para emisiones de dióxido de azufre( $\text{SO}_2$ ) a la atmósfera provenientes de la regeneración del catalizador de esta planta y según la normatividad Americana (New Performance Standards 40 CFR60.1) son de un máximo de 0.07 Ton  $\text{SO}_2/1000$  Bls de carga.

## **2.5 PLANTA DE AZUFRE**

### **2.5.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.**

El proceso de recuperación de azufre en la Refinería de Tula Hgo., fue diseñado para obtener 240 toneladas/día en dos plantas, una de 160 y otra de 80 toneladas/día.

El proceso de conversión de este gas ácido está basado en una combustión controlada con aire en la cual un tercio de ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) contenido en la corriente de gas alimentado, es quemado para formar dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), éste reacciona subsecuentemente con los dos tercios residuales de  $\text{H}_2\text{S}$  en presencia de un catalizador para formar vapores de azufre y de agua. Los vapores de azufre son condensados y recuperados como azufre líquido

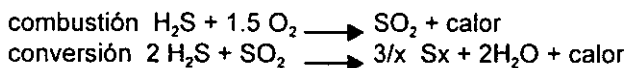
Cuando el gas de alimentación contiene cantidades sustanciales de hidrocarburos y/o dióxido de carbono pueden causarse reacciones laterales para formar sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ), reduciéndose la recuperación de azufre y haciendo que éste se oscurezca. Por estas razones el contenido de hidrocarburos y dióxido de carbono en el gas de alimentación debe mantenerse en un nivel mínimo.

Cuando la concentración de hidrocarburos es baja, esencialmente todos son consumidos por combustión completa en el horno de reacción formando dióxido de carbono y vapor de agua y en este caso sus efectos en el proceso son despreciables sin embargo es preferible evitar variaciones en la

composición del gas ácido por estos componentes ya que cambia el requerimiento de aire para una eficiente recuperación de azufre.

El gas ácido entra a la unidad recuperadora de azufre a través de un tanque separador de gas ácido a partir del cual es repartido a cada uno de los 2 trenes de que consta la planta.

Después de que la cantidad total de gas ácido alimentado es medida, la cantidad apropiada de aire debe ser determinada y suministrada de tal forma que la combustión estequiométrica del ácido sulfhídrico en el horno de reacción de cada uno de los trenes produzca azufre de acuerdo con las siguientes reacciones:

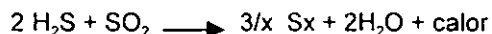


Se puede observar en las reacciones arriba indicadas, que la relación apropiada de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_2$  para obtener la mayor recuperación de azufre es de 2 a 1. Esta relación forma la base del control de cada tren de recuperación de azufre.

La reacción es altamente exotérmica por lo que la gran cantidad de calor producida es removida de los gases de proceso cuando fluye a través de la caldereta de los hornos de reacción y de los condensadores de azufre No. 1.

Los gases de proceso después de salir de los condensadores de azufre de cada uno de los trenes, son recalentados en los quemadores auxiliares No.1.

Los gases recalentados en cada tren fluyen a la primera etapa del convertidor catalítico, donde azufre adicional es producido por la misma reacción de conversión antes citada:



Esta reacción también es exotérmica, por lo que un aumento de temperatura es producido a través de la cama catalítica.

Los gases de salida de la primera etapa del convertidor son enfriados en los condensadores de azufre No.2. El azufre es condensado y fluye hacia la fosa de azufre, como en caso de los primeros condensadores mientras los gases son recalentados en los quemadores auxiliares No.2. Después de esto, los gases pasan a través de la segunda etapa de conversión catalítica, donde una pequeña cantidad de azufre es producida. Los gases de salida de la

segunda cama catalítica son enfriados en los condensadores de azufre No. 3 para remover la pequeña cantidad de azufre remanente en el gas.

El gas que sale de los terceros condensadores de azufre, fluye al incinerador donde el H<sub>2</sub>S residual y los compuestos de azufre formados en el proceso son convertidos a SO<sub>2</sub> antes de ser descargados a la atmósfera a través de la chimenea.

La fosa de azufre esta provista de bombas de transferencia de azufre liquido, el cual es enviado hasta limite de batería.

El diagrama localizado en el anexo 2, representa en forma esquematica la planta recuperadora de azufre en la Refinería de Tula.

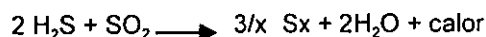
## 2.5.2 QUÍMICA DEL PROCESO

La conversión del H<sub>2</sub>S hacia azufre mediante el proceso CLAUS (ver anexo 4) se lleva a cabo mediante dos etapas de reacción, en la primera se quema un tercio del H<sub>2</sub>S presente en la carga a proceso de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta reacción se lleva acabo a 100% de conversión y el reactivo limitante es el oxígeno contenido en el aire alimentado. Cabe mencionar que esta reacción es altamente exotérmica, por lo que se aprovecha este calor para generar vapor de media presión.

En la segunda reacción el H<sub>2</sub>S restante se combina con el SO<sub>2</sub> formado en la primera reacción para formar el azufre de la siguiente manera.



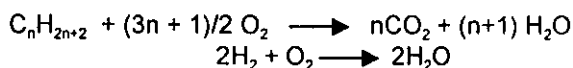
Con respecto a esta reacción es importante hacer las siguientes observaciones:

- Se encuentra limitada por el equilibrio y durante el proceso se lleva a cabo en 2 tipos de etapas, una térmica (por arriba de los 1000 °C) y otra catalítica a baja temperatura.
- La conversión en las etapas catalíticas es favorecida por bajas temperaturas de entrada a cada uno de los convertidores.

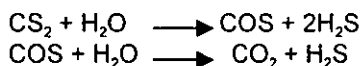
- La conversión a lo largo del proceso es frenada por la producción constante de agua, la presencia de inertes y otras impurezas como sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>).

Además de las reacciones anteriores que son básicas para formar al azufre, se llevan otras muchas que son indeseables y ocasionadas por la presencia de contaminantes en la carga.

En la etapa térmica del proceso llevada a cabo en el denominado " Horno de reacción" así como en cada uno de los quemadores involucrados en el proceso se lleva a cabo la combustión de los hidrocarburos e hidrógeno de acuerdo con las siguientes 2 reacciones;



En el primer paso del convertidor catalítico es posible llevar a cabo la hidrólisis de sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) a temperaturas por arriba de los 300°C de acuerdo con las siguientes reacciones:



### 2.5.3 VARIABLES DE OPERACIÓN.

De acuerdo a su importancia para el desarrollo del proceso de recuperación de azufre a partir de H<sub>2</sub>S se tienen las siguientes variables: relación H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub>, la temperatura de entrada a los convertidores catalíticos y el contenido de hidrocarburos en la carga.

#### 1. - Relación H<sub>2</sub>S / SO<sub>2</sub>.

Esta relación es consecuencia directa de la cantidad de aire que se alimenta al horno de reacción en el cual se quema 1/3 de H<sub>2</sub>S para formar SO<sub>2</sub> y tener ambos reactivos en cantidades adecuadas estequiométricamente para su reacción (la relación H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> formada debe ser de 2). Es la variable que más impacta en la máxima conversión que se pueda alcanzar en el proceso, el

que esta relación sea mayor de 2 (déficit de aire) o menor que 2 (exceso de aire) ocasiona fuertes descensos en el nivel máximo de conversión que se puede tener, es más notorio en la región catalítica del proceso.

## **2. - Temperatura de entrada a los convertidores catalíticos.**

La reacción en la zona catalítica es exotérmica, por lo cual entre menor sea la temperatura de entrada a los convertidores, mayor será la conversión lograda en ellos. Esta temperatura no puede ser reducida indiscriminadamente ya que se puede llegar a condensar el azufre formado en el catalizador ocasionando reducciones considerables en su área superficial y por lo tanto en su eficiencia. El diseñador de la planta recomienda que esta temperatura debe estar en el rango de 210 a 225 °C para evitar este problema y garantizar el mejor funcionamiento del catalizador.

## **3. - Contenido de hidrocarburos en la carga.**

Es de gran importancia mantener los hidrocarburos en un nivel mínimo ya que por ser más reactivos con el oxígeno son quemados en el horno antes que el  $H_2S$ , con lo cual se pueden generar los siguientes problemas:

- Desbalance de la relación  $H_2S/SO_2$  por el consumo de oxígeno para quemar los hidrocarburos.
- Alta temperatura en el horno de reacción, dependiendo del hidrocarburo que se esté quemando se pueden tener incrementos de hasta 60°C por cada 1% de hidrocarburos. esto puede ocasionar daños mecánicos en el refractario de la cámara de combustión y en los espejos de la caldera.
- Manchado del azufre producido como consecuencia de la formación de cenizas y carbón por la combustión incompleta de dichos hidrocarburos.
- Formación de compuestos indeseables como el sulfuro de carbonilo (COS) y el disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) principalmente.

Otros factores que influyen en el nivel de conversión y por lo tanto de recuperación de azufre son:

- El alto contenido de inertes en la carga.
- La temperatura de salida de los condensadores.



## 2.5.4 CALCULO DE EMISIONES PARA PLANTAS RECUPERADORAS DE AZUFRE.

Para realizar el cálculo de emisiones en una planta recuperadora de azufre, se requiere conocer la siguiente información.

- Flujo de gases de chimenea a condiciones normales (25 °C y 1 atm) en m<sup>3</sup> / hr.
- La temperatura de los gases de chimenea en °C.
- Con base en lo estipulado por el anteproyecto de norma mexicana **NOM CCAT-000-1994**, se considera como base de cálculo que 1 ppm de SO<sub>2</sub> = 2610 microgramos / m<sup>3</sup>.

A continuación se muestra un ejemplo de aplicación.

Ejm. La unidad recuperadora de azufre procesa 29304 m<sup>3</sup>/d de gas y por análisis se determinaron los siguientes datos.

El SO<sub>2</sub> obtenido por medición directa con análisis instrumental es = 19, 600 ppm.

El flujo de gases de chimenea a condiciones normales (25 °C y 1 atm) es = 6, 501.33 m<sup>3</sup> / hr.

Si 1 ppm de SO<sub>2</sub> = 2610 microgramos SO<sub>2</sub> / m<sup>3</sup>.

tenemos que

$$(19,600 \text{ ppm de SO}_2) * ((2,610 \text{ microgramos SO}_2 / \text{m}^3) / 1 \text{ ppm SO}_2) = 51,156,000 \text{ microgramos SO}_2 / \text{m}^3 = 5.12 \times 10^{-5} \text{ SO}_2 \text{ Ton/m}^3$$

$$\begin{aligned} \text{Obtenemos la emisión de SO}_2 \text{ a la atmósfera} \\ (6,501.33 \text{ m}^3/\text{hr}) * (5.12 \times 10^{-5} \text{ SO}_2 \text{ T/m}^3) &= 0.333 \text{ SO}_2 \text{ Ton/hr} \\ &= 8.0 \text{ SO}_2 \text{ Ton/ D} \end{aligned}$$

El anteproyecto de norma mexicana **NOM CCAT-000-1994**, menciona que por cada 1,000 m<sup>3</sup> /D de gas procesado, se deberán emitir 0.0273 Ton de SO<sub>2</sub>.

Para el caso ejemplo, se requiere la instalación de una planta para recuperación de gases residuales, con eficiencia del 90 % que deberán emitir 0.8 Ton/D de SO<sub>2</sub> para un flujo 29,304 m<sup>3</sup>/D de gas amargo que entra a la planta, para estar dentro de la normatividad.

## 2.5.5 IMPORTANCIA ECOLÓGICA DE LAS PLANTAS DE AZUFRE.

El gas ácido que es un subproducto del tratamiento de las gasolinas y gasoleos dentro de una refinería, en sus inicios se quemaba directamente.

Esto tenia como consecuencia, que se tuvieran altos niveles de emisiones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en los gases de combustión de los gases ácidos quemados, y que eran directamente emitidos a la atmósfera, con la entrada en vigor de reglamentaciones de tipo ecológico en materia de emisiones, se genera dentro de las áreas de refinación la preocupación del tratamiento de los gases ácidos, para reducir las emisiones de estos contaminantes.

De esta manera surge la necesidad de incorporar dentro del sistema de refinación del crudo, un proceso que efectue el tratamiento a los gases ácidos, he aquí donde toma importancia el Proceso Clauss de recuperación de azufre apartir del ácido sulfídrico, elemento que se encuentra como el principal componente del gas ácido.

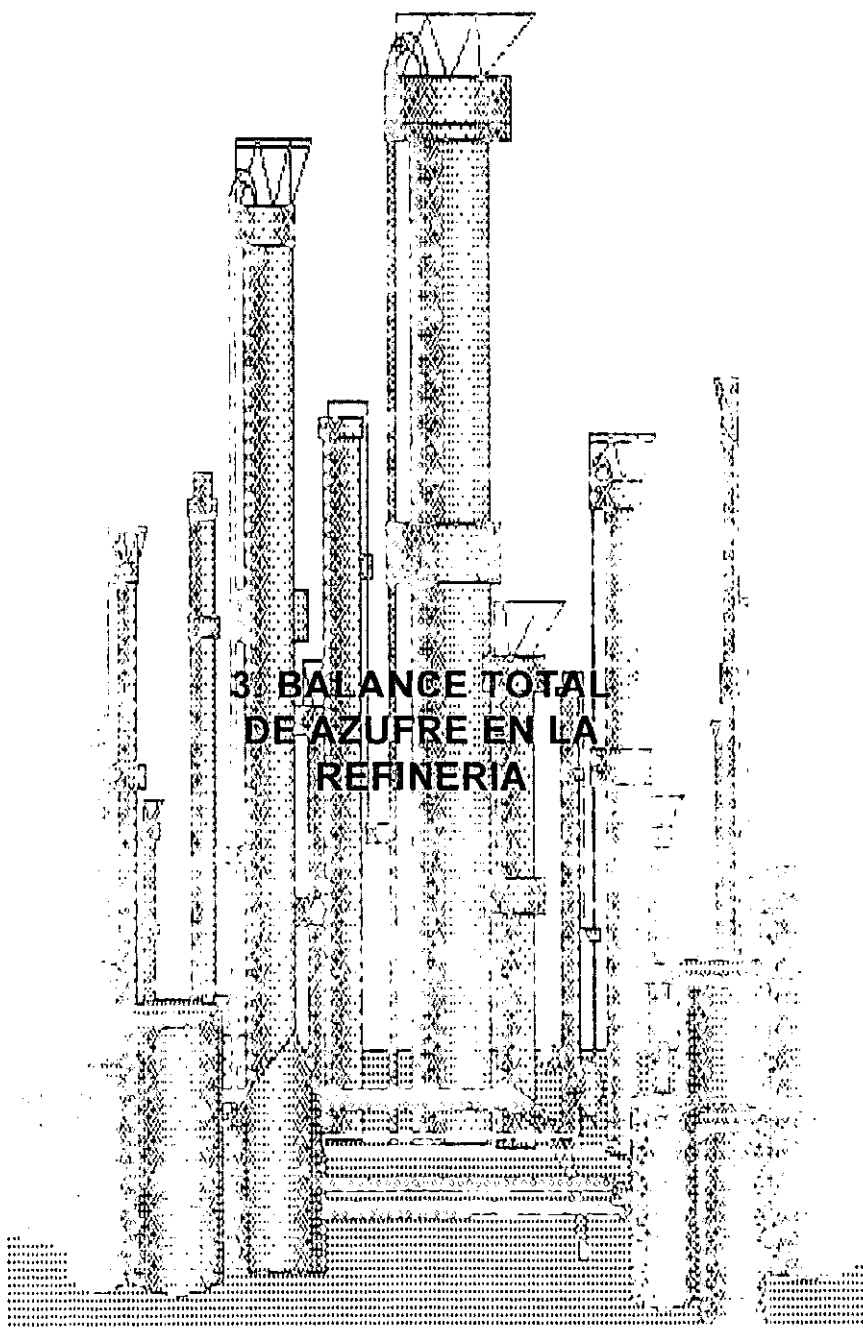
El azufre que se obtiene a través de este proceso, se convierte en un valor agregado del tratamiento de los gases ácidos, como función de la reducción de emisiones contaminantes.

Sin embargo hoy en día las reglamentaciones en materia de emisiones contaminantes se estan haciendo cada vez mas estrictas, a tal grado que muchas de las tecnologías que se emplean actualmente estan quedando obsoletas.

Esto trae como consecuencia que el principal beneficio de implementar propuestas de mejoramiento a los sistemas de tratamiento de gases ácidos dentro de los centros de refinación para optimizar la recuperación de azufre, es el de cumplir satisfactoriamente con las normas ecologicas y evitar penalizaciones y no el de la producción de azufre.

En el capítulo 3 de este trabajo, se muestra en forma condensada la cantidad de azufre recuperado por los sistemas de tratamiento de gases ácidos, en distintos periodos de tiempo en la refinería "Miguel Hidalgo", en función del tipo de crudo procesado, así mismo se encontrará la distribución de azufre en los distintos productos obtenidos de la refinación para el caso de estudio.

¿Te imaginas que pasaria si estos sistemas de recuperación no existieran?



**3 BALANCE TOTAL  
DE AZUFRE EN LA  
REFINERIA**

### **3.0 BALANCE TOTAL DE AZUFRE EN LA REFINERIA**

La tabla No. 3 representa el balance total de azufre (panorama actual), en esta tabla se indican los flujos promedios, correspondientes a la carga y a cada uno de los productos obtenidos dentro de la refinería, así como el % de azufre contenido en los mismos.

También se muestra que del total de azufre presente en el crudo que entra a la refinería para su procesamiento, solo un pequeño porcentaje es recuperado como producto puro, desde luego que este es el que se obtiene de las plantas recuperadoras de azufre (1 y 2 en toneladas día), mientras que la mayor cantidad de azufre como se puede observar está presente en el combustóleo.

El balance total de azufre, considera a todas las corrientes que aportan la carga de gas ácido a las plantas de azufre 1 y 2 en la Refinería de "Miguel Hidalgo" de Tula, Hidalgo.

#### **3.1 PANORAMA ACTUAL**

La Refinería "Miguel Hidalgo" opera actualmente con una capacidad de 302 mil barriles por día (MBPD) de crudo, en el presente año han operado con una mezcla ponderada de crudo maya de 28.1 % vol., mientras en el año de 1995 el porcentaje fue de 28.54%; lo anterior presenta variación en los productos destilados así como una variación directa de los balances de azufre.

Las tablas 1 y 2 muestran el comportamiento histórico de las mezclas y crudos procesados, así como al potencial de azufre que se introduce contra el que se recupera. A título informativo y de acuerdo con las necesidades propias correspondientes a la legislación y cuidado del medio ambiente dentro del ámbito internacional, se plantea para las refinerías una recuperación de azufre de un 55 a 60% con respecto a los flujos que entran en ella, mientras que en la Refinería de Tula, actualmente se encuentra dentro del orden de 15 a 20 % de recuperación de azufre; con las plantas futuras que se construyen actualmente el porcentaje de azufre recuperado, será del orden de 60%.

**TABLA N° 1**  
**COMPOSICIÓN Y PROCESAMIENTO DE CRUDO**  
**EN LA REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO"**

CRUDO		1992			1993			1994			1995		
TIPO	% S	MBDP	%	TPD S	MBDP	%	TPD S	MBDP	%	TPD S	MBDP	%	TPD S
PESADO	3.7	92.0	37.0	541	84.0	33.6	494.0	89.0	31.1	524.0	86.07	28.5	— (*)
LIGERO	1.5	95.0	38.0	226.0	107.0	42.0	255.0	137.0	47.6	326.0	146.47	48.5	— (*)
RECON	0.8	62.0	25.0	79.0	59.0	23.6	75.0	60.0	21.0	76.0	69.46	23.0	— (*)
TOTAL	-----	249.0	100.0	846.0	250.0	100.0	825.0	286	100	926	302	100	838.0

CAPACIDAD DE INSTALACIÓN 250 A 320

\* LOS PORCIENTOS DE AZUFRE VARIAN Y DA UN TOTAL DE 838

%S= PORCIENTO DE AZUFRE PRESENTE

MBDP= MILES DE BARRILES POR DIA PROCESADO.

TPDS= TONELADAS POR DIA DE AZUFRE.

**TABLA N°2**  
**BALANCE DE AZUFRE**  
**EN LA REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO"**

	1993	1994	1995
AZUFRE QUE ENTRA EN CRUDO A PROCESAR T/D	825.0	926.0	838.0
AZUFRE QUE SALE CON PRODUCTOS REFINADOS T/D	551.7	645.5	538.0
AZUFRE RECUPERADO EN PLANTAS DE AZUFRE T/D	80.0	110.0	138.9
AZUFRE POR CHIMENEAS DE FCC T/D	20.0	20.0	54.0
EMISIÓN A LA ATMÓSFERA EFLUENTES U OTROS	173.3	151.5	107.1

TABLA N° 3

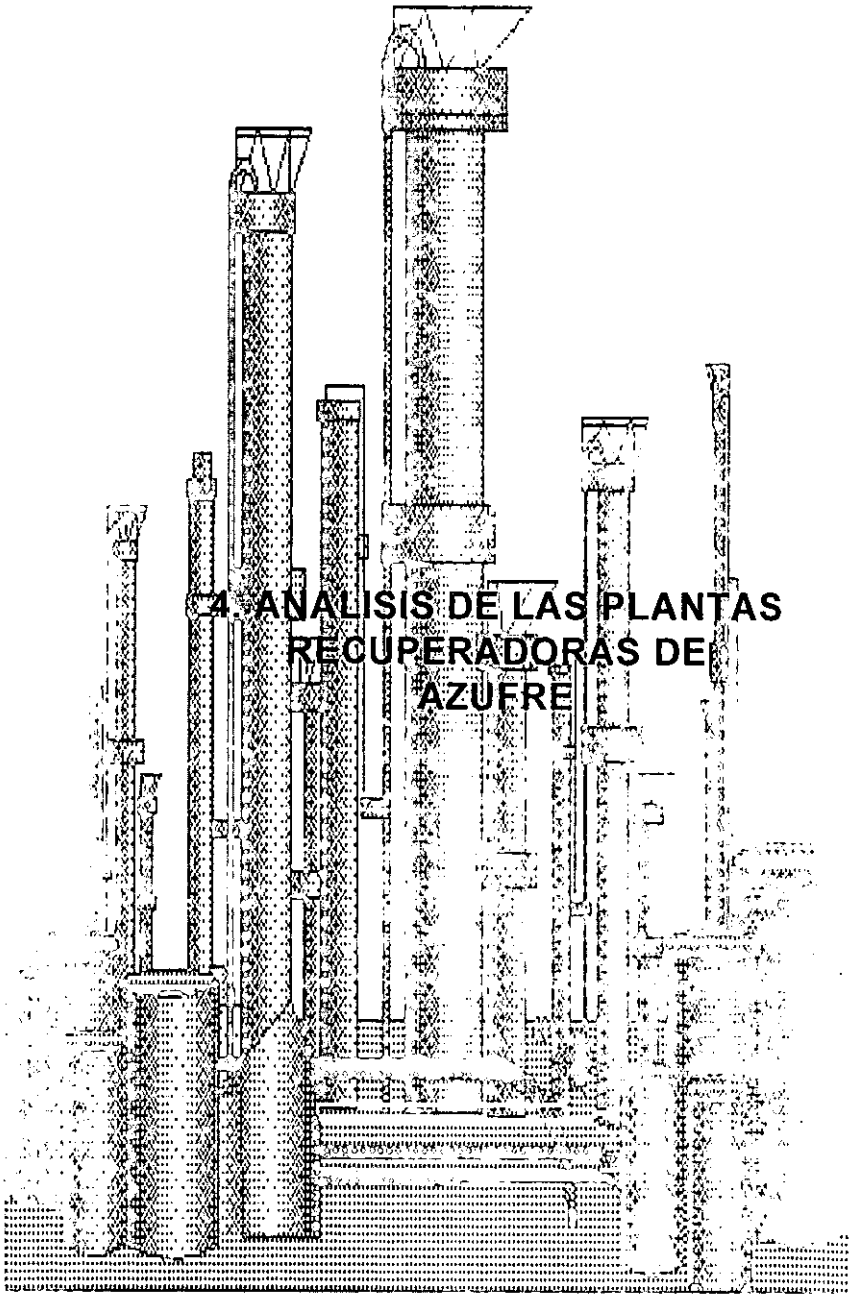
BALANCE TOTAL DE AZUFRE  
EN LA REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO"

				PRODUCTOS	BPD	T/D	Pe	%S	S <sub>T</sub> T/D	(1)									
<table border="1" style="margin-bottom: 10px;"> <thead> <tr> <th></th> <th>BPD</th> <th>T/D</th> <th>S<sub>T</sub> T/D</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CRUDO</td> <td>302251</td> <td>42051</td> <td>838.0</td> </tr> </tbody> </table>					BPD	T/D	S <sub>T</sub> T/D	CRUDO	302251	42051	838.0	UNIDADES	GAS COMBUSTIBLE*	931.6	386.2	0.425	----		
					BPD	T/D	S <sub>T</sub> T/D												
				CRUDO	302251	42051	838.0												
				PROPILENO	4092.6	339.0	0.521	----											
				L.P.G.	14128.6	1179.4	0.525	----											
				GNA INCOLORA	125.6	13.77	0.690	0.14	0.0192	0.002									
				GNA MAGNA SIN	39612.0	4654.4	0.739	0.01	0.465	0.055									
				GNA NOVA PLUS	17737.6	2070.1	0.734	0.222	4.595	0.548									
				NOVA OXIGENADA	33068.4	3811.9	0.725	0.221	8.424	1.005									
				GAS SOLVENTE	146.01	16.38	0.706	----											
				PROCESO	BUTANO-BUTILENO	2186.8	204.44	0.588	----										
					DIÁFANO	1705.6	215.3	0.794	0.27	0.581	0.069								
					GAS NAFTA	162.8	20.0	0.772											
					GAS DE COLA*	21.15				22.3	2.673								
					i-BUTANO	104.6	9.77	0.588	-----										
					NEGRO DE HUMO	1103.4		1.074											
					DIESEL SIN	54612.4	7331.4	0.842	0.05	3.60	0.429								
					TURBOSINA	19291.8	2414.0	0.796	0.01	0.024	0.003								
					AZUFRE (T/D)		138.9	1.797		138.9	16.57								
					COMBUSTOLEO	93423.2	14765.1	0.994	3.45	509.39	60.786								
GASÓLEO IND.	4511.2	629.0	0.877	1.7	10.69	1.276													
DIESEL IND.	5463.4	731.4	0.842	0.05	0.366	0.0437													
GAS ACIDO AMONICAL					18.0	2.148													
**DESFOGUE*	174.7				66.7	7.959													

\*miles de metros cubicos día (MM³D) a condiciones estándar (T=60°F P=14.7 Psia)

Flujos promedio de crudo y productos que se procesan en la refinería

(1) % de recuperación con respecto a la entrada.



#### **4.0 ANALISIS DE LAS PLANTAS RECUPERADORAS DE AZUFRE.**

El presente capítulo tiene como finalidad el mostrar el estado de operación de las unidades recuperadoras de azufre 1 y 2 en la refinería "Miguel Hidalgo" durante el periodo de evaluación.

La Figura No. 1 representa el diagrama de integración de azufre total, en el cual se puede observar las corrientes que aportan la carga a las unidades recuperadoras de azufre, así mismo se visualizan las áreas en las que se localizan estas unidades.

#### **4.1 PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE-1.**

Esta planta se localiza en el sector II y se constituye por dos trenes con una capacidad total de 160 TPD, el proceso utilizado es el "Claus", teniendo dos convertidores catalíticos por cada tren así como una cámara de combustión y horno de reacción, diseñados para recibir sólo gases ácidos ( $H_2S$ ,  $CO_2$  y HC). La Fig. No.2 muestra el balance Global de la unidad recuperadora de Azufre 1, en el cual se encuentran contenidos datos referentes a la composición y cantidad de los gases alimentados a esta unidad. Información analizada del periodo del año 96

#### **4.2 PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE-2.**

Esta planta se localiza en el sector VIII y se compone de igual forma de dos trenes con una capacidad total de 80 TPD, el proceso utilizado es el mismo que en la planta No. 1 solo que emplea tres convertidores catalíticos por cada tren y de igual forma la cámara de combustión y horno de reacción solo puede aceptar gases ácidos. La Fig. No.3 muestra el balance Global de la unidad recuperadora de Azufre 2, en el cual se encuentran contenidos datos referentes a la composición y cantidad de los gases alimentados a esta unidad. Información analizada del periodo del año 96.

Actualmente solo funciona un solo tren de recuperación, este problema reduce el rendimiento de recuperación de la planta.



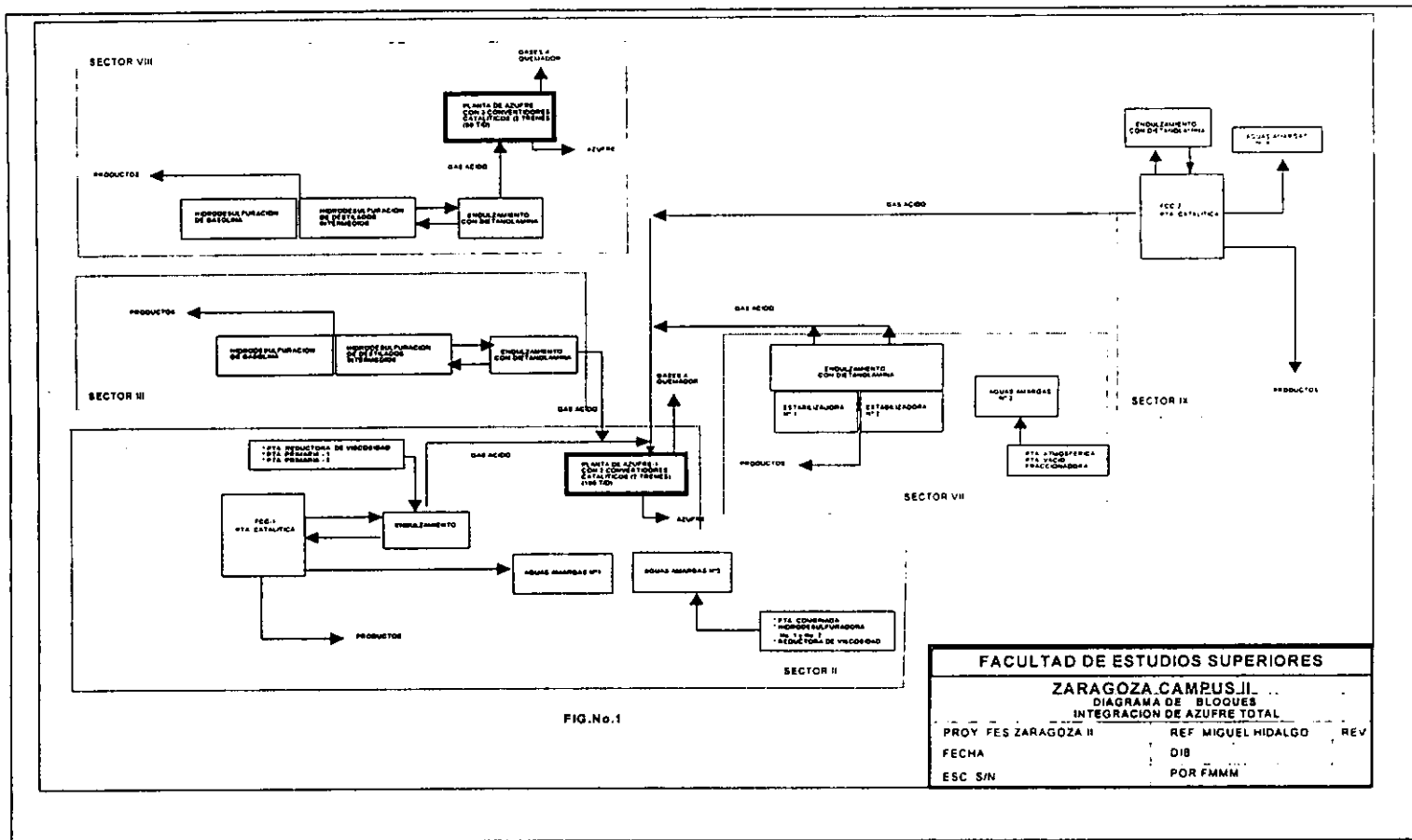


FIG.No.1

<b>FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES</b>		
<b>ZARAGOZA CAMPUS II</b>		
DIAGRAMA DE BLOQUES		
INTEGRACION DE AZUFRE TOTAL		
PROY FES ZARAGOZA II	REF MIGUEL HIDALGO	REV
FECHA	DIB	
ESC S/N	POR FMMM	

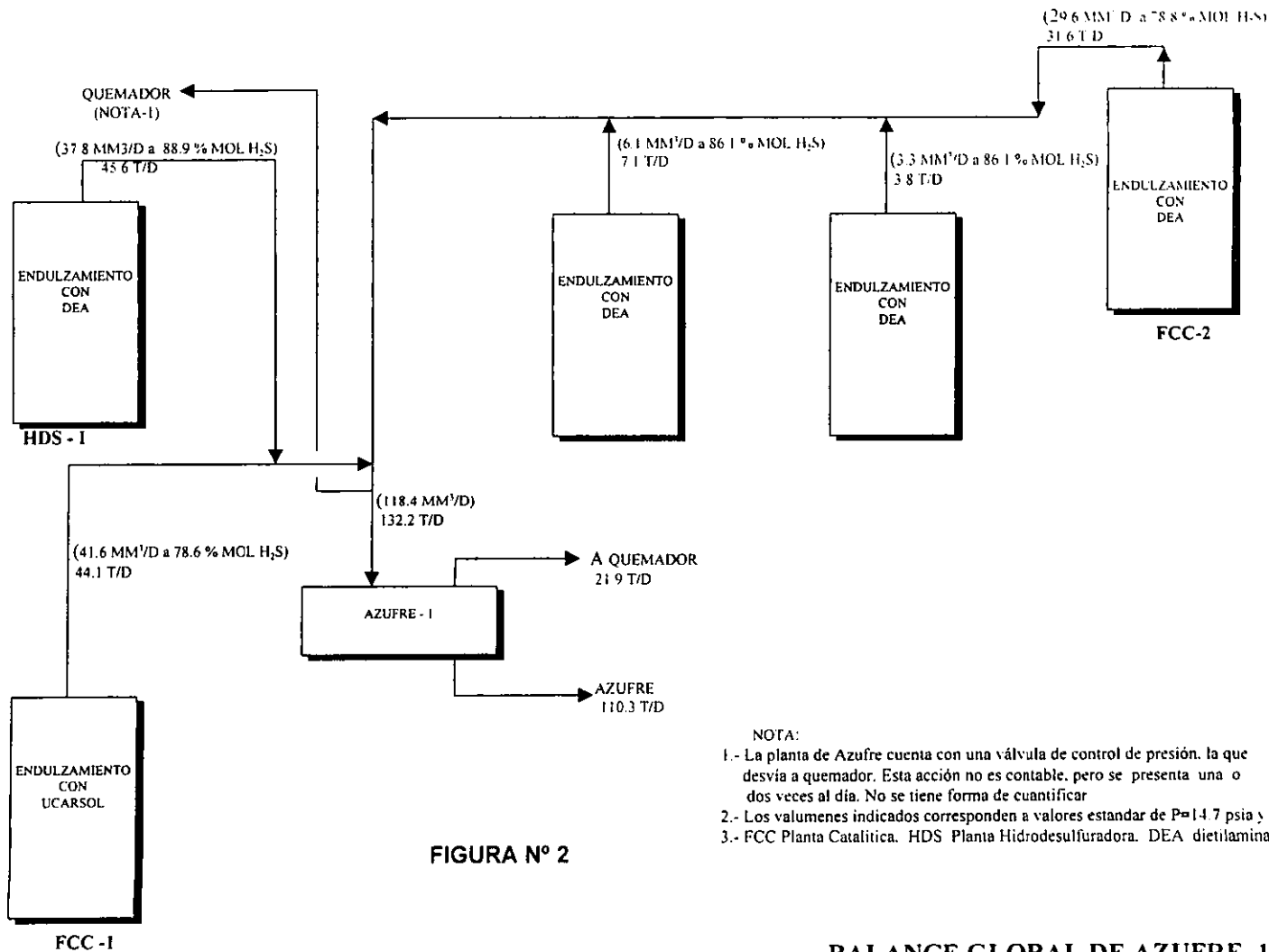
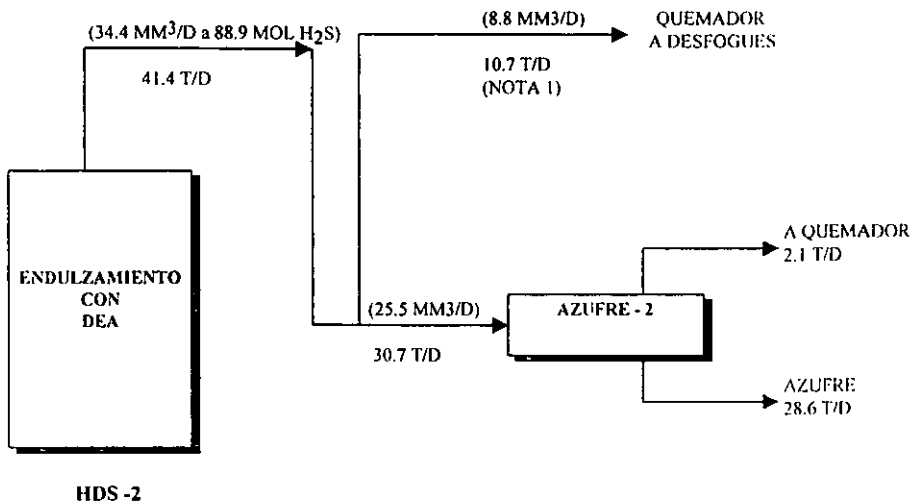


FIGURA N° 2

- NOTA:
- 1.- La planta de Azufre cuenta con una válvula de control de presión, la que desvía a quemador. Esta acción no es contable, pero se presenta una o dos veces al día. No se tiene forma de cuantificar
  - 2.- Los volúmenes indicados corresponden a valores estándar de  $P=14.7 \text{ psia}$  y  $T=60^\circ\text{F}$
  - 3.- FCC Planta Catalítica. HDS Planta Hidrodesulfuradora. DEA dietilamina.

BALANCE GLOBAL DE AZUFRE 1



NOTA.

- 1.- Los flujos a desfogues son continuos, pero presentan oscilaciones de 0.5 a 15 MM<sup>3</sup>/D
- 2.- Los valores de los volúmenes gaseosos son a condiciones estándar de (T=60°F y P=14.7 Psia)

### BALANCE GLOBAL DE AZUFRE 2

FIGURA N° 3



**5 PROPUESTA PARA LA  
DISMINUCIÓN DE SO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S EN LAS  
PLANTAS DE AZUFRE**

## **5.0 PROPUESTA PARA LA DISMINUCIÓN DE SO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S EN LAS PLANTAS DE AZUFRE.**

Para poder llevar a cabo una reducción de las emisiones contaminantes a la atmósfera, en las plantas recuperadoras de azufre, se propone lo siguiente para cada caso específico.

### **5.1 PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE-1.**

En esta planta se requiere la instalación de un tercer convertidor catalítico por tren, ya que en la actualidad el proceso con dos convertidores es obsoleto, con este sistema se lograría alcanzar una recuperación del 96% de los gases que entran a tratamiento, pero si el objetivo es el de obtener mejoras ambientales se sugiere que adicional a este sistema se incorpore un tratamiento de gases de Cola con lo cual se llegaría a una recuperación del 99.5% de los gases que entran a tratamiento, lo que nos colocaría a la vanguardia de acuerdo a las nuevas tecnologías. La Fig. No.4 muestra el balance Global de la unidad recuperadora de Azufre 1, con la aplicación de estos elementos.

### **5.2 PLANTA RECUPERADORA DE AZUFRE-2.**

Para el caso expuesto de la planta recuperadora de azufre 2, se propone poner en operación el tren que se tiene parado, con lo cual al tener en funcionamiento los dos trenes obtendríamos una recuperación del 96%, pero si adicionalmente se incorporara el tratamiento de gases de cola se llegaría a una recuperación del 99.5%. La Fig. No.5 muestra el balance Global de la unidad recuperadora de Azufre 2, con la aplicación de estos elementos.

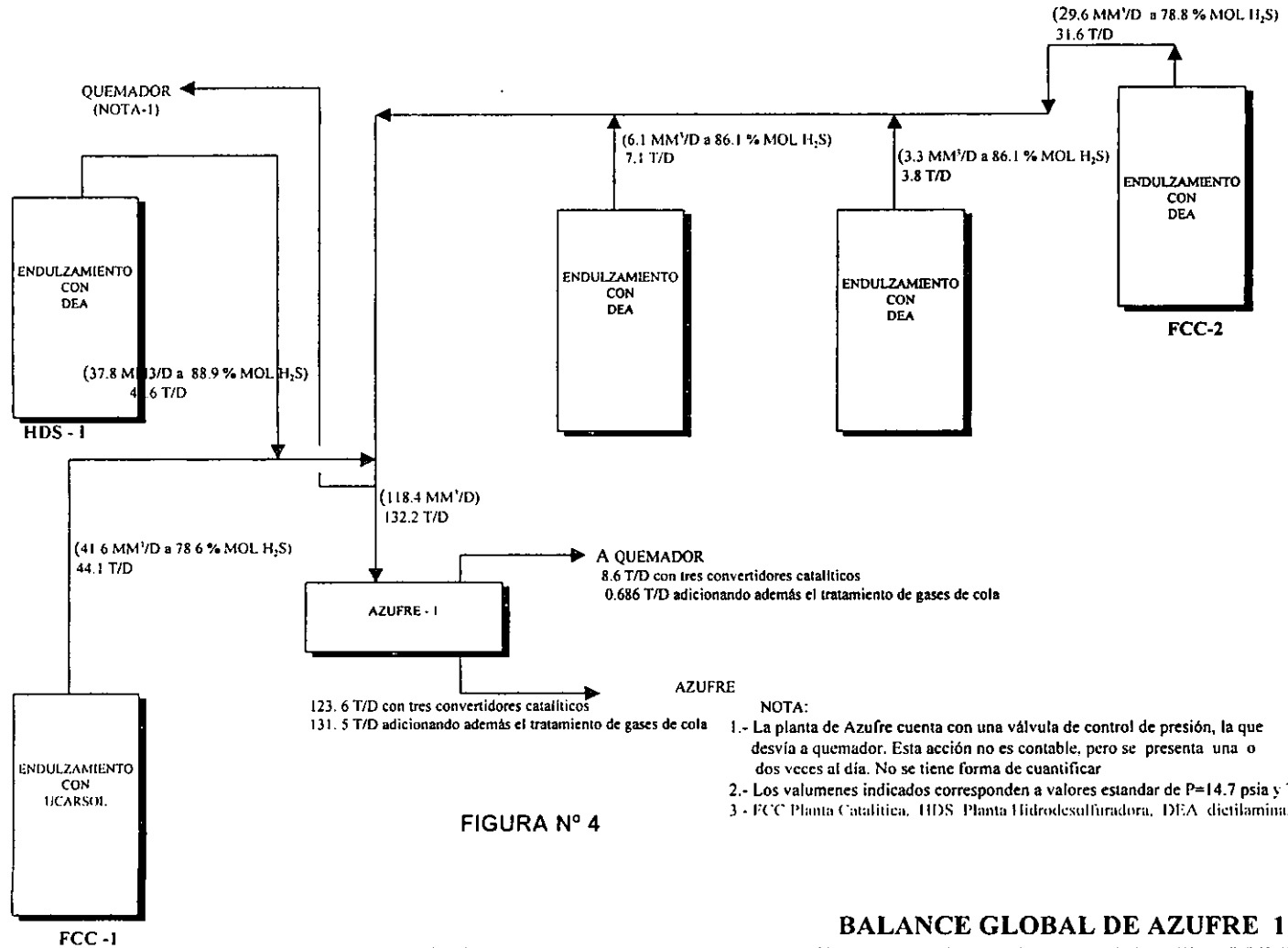
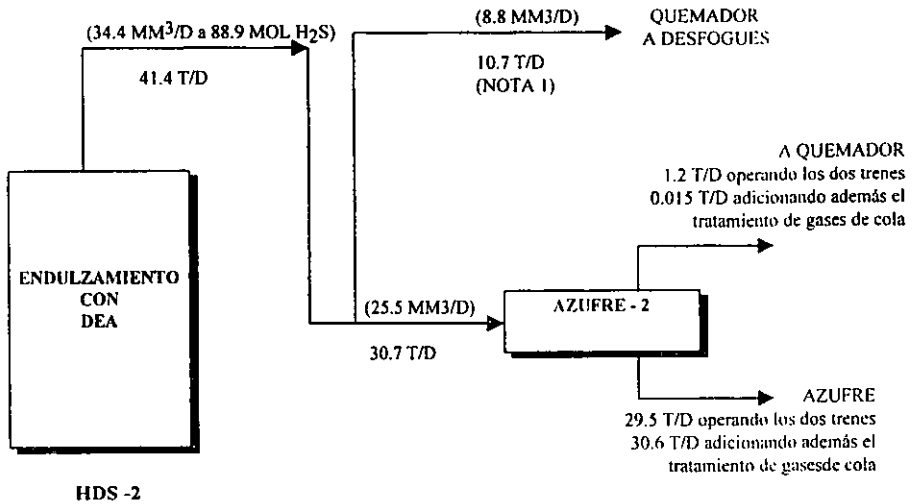


FIGURA N° 4

- NOTA:
- 1.- La planta de Azufre cuenta con una válvula de control de presión, la que desvía a quemador. Esta acción no es contable, pero se presenta una o dos veces al día. No se tiene forma de cuantificar
  - 2.- Los volúmenes indicados corresponden a valores estandar de P=14.7 psia y T=60°
  - 3.- FCC Planta Catalítica, HDS Planta Hidrosulfuradora, DEA dietilamina.

BALANCE GLOBAL DE AZUFRE 1



**NOTA:**

- 1.- Los flujos a desfogues son continuos, pero presentan oscilaciones de 0.5 a 15 MM<sup>3</sup>/D
- 2.- Los valores de los volúmenes gaseosos son a condiciones estándar de (T=60°F y P=14.7 Psia)

**BALANCE GLOBAL DE AZUFRE 2**

**FIGURA N ° 5**



## 6. ANALISIS DE RESULTADOS



## **6.0 ANÁLISIS DE RESULTADOS.**

### **6.1 DIAGNÓSTICO URS-1.**

#### **UNIDAD RECUPERADORA DE AZUFRE-1**

La unidad de recuperación de azufre 1 (URS-1) tiene un tiempo de operación de 20 años, la planta consta de dos trenes, diseñados para una capacidad nominal de 80 T/D (toneladas por día) cada tren; el proceso se basa en utilizar un doble convertidor catalítico por cada tren, teniendo como parte integral del sistema su horno de combustión primario así como precalentadores secundarios de fuègo directo, su recuperación de azufre es del orden de un 83 % máxima contra un 99.5% que se maneja en plantas que utilizan tecnología de punta.

De las 132.2 T/D promedio de azufre que procesa la unidad solo recupera 110.3 T/D. El restante son emisiones a la atmósfera 21.9 T/D.

### **6.2 ANÁLISIS URS-1**

#### **RECUPERADORA DE AZUFRE-1**

El anteproyecto de norma marca que por cada 1000 m<sup>3</sup> de gas ácido alimentado a las unidades recuperadoras de azufre, solo se permite solo 0.0273 toneladas que se emitan a la atmósfera. Para el caso de la planta de azufre 1 la cual maneja un promedio de 110.4 miles de m<sup>3</sup> por día, tendríamos un promedio de emisiones de 3.2 T/D.

Por lo que se puede observar, actualmente esta planta esta muy alejada de cumplir con la normatividad.

Ahora que si se procede a la aplicación de las propuesta señaladas en el capitulo anterior, obtendríamos emisiones del orden de 8.6 T/D tan solo se adiciona el tercer convertidor, pero sin embargo todavia se encuentra este valor alejado de lo que señala el anteproyecto de norma, para el flujo que procesa esta planta. Por lo que se ve la imperiosa necesidad de adicionar a demás el tratamiento de gases de cola, con lo cual se alcanzaria reducir las emisiones a un valor de 0.686 T/D, valor que cumpliria con lo establecido en el anteproyecto de norma.

## 6.3 DIAGNÓSTICO URS-2.

### UNIDAD RECUPERADORA DE AZUFRE-2

A la Unidad Recuperadora de Azufre (URS-2), los gases ácidos pasan primero por dos separadores colocados en serie, posteriormente se mandan a la cámara de combustión y horno de reacción, los gases son enviados a un primer intercambio térmico, para la obtención de azufre líquido y gases. Los gases son conducidos al reactor catalítico con tres convertidores en serie; donde para cada convertidor se lleva a cabo el precalentamiento a fuego directo, conversión (reacción exotérmica), enfriamiento y condensación, el remanente del flujo gaseoso finalmente se envía a un quemador de fuego directo para la conversión total de sulfhídrico no reaccionado a  $\text{SO}_2$ .

El grado de recuperación de azufre es del 93% máximo, contra un 99.5% que se maneja en plantas que utilizan tecnología de punta.

Por problemas operativos solo funciona un tren.

De las 30.7 T/D promedio de azufre que procesa la unidad sola recupera 28.6 T/D. , el restante son emisiones a la atmósfera 2.1 T/D.

Cabe aclarar que debido a que solo funciona un tren de la planta, esta deja de procesar un promedio de 8800  $\text{m}^3$  por día de gases ácidos, mismos que se dirigen directamente a quemador.

## 6.4 ANÁLISIS URS-2

### RECUPERADORA DE AZUFRE-2

El anteproyecto de norma marca que por cada 1000  $\text{m}^3$  de gas ácido alimentado a las unidades recuperadoras de azufre, se permiten solo 0.0273 toneladas que se emitan a la atmósfera. Para el caso de la planta de azufre 1 la cual maneja un promedio de 34.4 miles de  $\text{m}^3$  por día, tendríamos un promedio de emisiones de 0.9 T/D.

Por lo que se puede observar, actualmente esta planta esta alejada de cumplir con la normatividad.

Ahora que si se procede a la aplicación de las propuesta señaladas en el capítulo anterior, obtendríamos emisiones del orden de 1.2 T/D tan sólo con que el segundo tren de procesamiento de gases funcionara, sin embargo

todavía se encuentra este valor alejado de lo que señala el anteproyecto de norma, para el flujo que procesa esta planta. Por lo que se ve la imperiosa necesidad de adicionar además el tratamiento de gases de cola, con lo cual se alcanzaría a reducir las emisiones a un valor de 0.015 T/D, valor que cumpliría con lo establecido en el anteproyecto de norma.

Hay que tener en cuenta que como parte fundamental de este estudio que corresponde al potencial de emisiones factibles a la atmósfera, se tiene el anteproyecto de Norma que INE - SEDESOL solicitó al Instituto Mexicano del Petróleo para establecer los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , específicos en las plantas recuperadoras de azufre así como de los gases de combustión que se emiten en la regeneración de catalizador de la planta FCC. Los niveles establecidos en este anteproyecto son:

- URS<sup>(a)</sup> 0.0273 Ton  $\text{SO}_2$ /1000M<sup>3</sup> de gas alimentado.
- FCC<sup>(b)</sup> 0.130 Ton $\text{SO}_2$ /1000 Bls de carga.
- FCC<sup>(c)</sup> 0.026 Ton $\text{SO}_2$ /1000 Bls de carga.

a) Equipada con tratamiento de gas de cola

b) Con aditivos reductores de  $\text{SO}_2$

c) Con hidrodesulfuración de gasóleos de vacío

#### **Para Plantas Recuperadoras de Azufre**

Los valores máximos permisibles para emisiones de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera provenientes del incinerador de esta planta y según la normatividad Americana (New Performance Standards 40 CFR60.1) son de un máximo 250 ppmv equivalente a 0.0034 Ton  $\text{SO}_2$ /1000M<sup>3</sup> de carga.

#### **Para Plantas Catalíticas (FCC)**

Los valores máximos permisibles para emisiones de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera provenientes de la regeneración del catalizador de esta planta y según la normatividad Americana (New Performance Standards 40 CFR60.1) son de un máximo de 0.07 Ton  $\text{SO}_2$ /1000 Bls de carga.

La siguiente tabla tiene como fin, mostrar el estado en que se encuentran las emisiones a la atmósfera de las unidades recuperadoras de azufre, de la refinería "Miguel Hidalgo" con relación a la cantidad de gases que procesa cada unidad y a lo que establece el anteproyecto de norma oficial mexicana y por la normatividad internacional.

### CASO ACTUAL

(ton SO<sub>2</sub>/d)

PLANTA	EMISIONES	ANTEPROYECTO DE NORMA NAL	NORMA INTERNACIONAL
AZUFRE 1	21.9	3.2	0.40
AZUFRE 2	2.1	0.6	0.086

Como puede observarse los valores del anteproyecto de norma oficial mexicana y de la norma internacional difieren en un rango muy grande, esto debido principalmente a que los crudos procesados en los países de Estados Unidos y Canadá son más ligeros que los que se procesan en nuestro país, esto no es más que contienen menos contenido de azufre en el crudo que procesan sus refinerías., razón por la cual no se puede tomar como referencia para implantar sanciones dentro del ámbito ambiental.



## 7. EVALUACIÓN DE IMPACTO ECONÓMICO

## 7.0 EVALUACIÓN DE IMPACTO ECONÓMICO

Actualmente la Refinería "Miguel Hidalgo" procesa un promedio de 302,000 BPD de crudo, (peso específico 0.871), con un contenido de azufre de 2% de peso promedio, el cual corresponde a 838 T/D de azufre contenido en la carga.

La conversión alcanzada en las unidades de azufre, oscila entre 80-85% para la Azufre 1 y 90-94% para Azufre 2 de gas ácido alimentado.

Para lograr los objetivos correspondientes a reducir las emisiones de SO<sub>2</sub> a la atmósfera y exclusivo a las unidades recuperadoras de azufre, se recomienda su acción en tres grandes panoramas, el que corresponde a **corto plazo** y que considera la integración de equipo existente, modernización de instrumentación así como apoyo al mejoramiento operacional. El de **mediano plazo**, la adición de un tercer convertidor catalítico a cada uno de los trenes de la planta de Azufre 1; y por ultimo el de **largo plazo** en el que se requiere la implementación del tratamiento de gas de cola tanto para azufre 1 y 2.

Las siguientes tablas muestran el costo de inversión que se tendría si se llevaran a cabo las recomendaciones indicadas, así como el beneficio que se obtendría.

### PANORAMA A CORTO PLAZO

ACTIVIDAD	PLANTA	COSTO	BENEFICIO
Mejoramiento Operacional	URS-1 y 2	75 000 USD	Incremento Eficiencia Operativa.
Operación de los dos Trenes	URS - 2	130 000 USD	Recuperación Máxima de 96 %

### PANORAMA A MEDIANO PLAZO

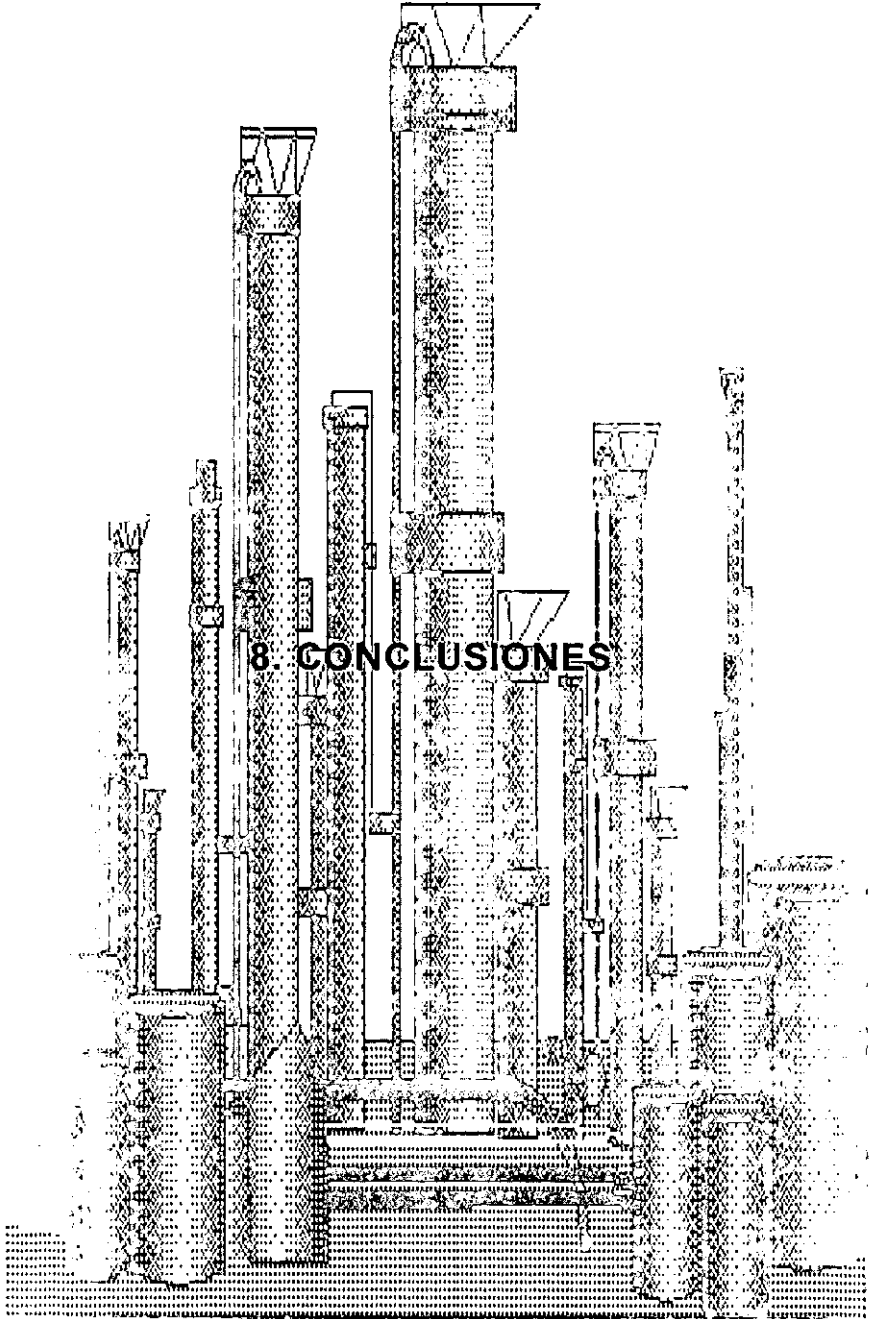
ACTIVIDAD	PLANTA	COSTO	BENEFICIO
Adición de Tercer Convertidor Catalítico por Tren	URS - 1	1 550 000USD	Recuperación Máxima de 96 %

## PANORAMA A LARGO PLAZO

ACTIVIDAD	PLANTA	COSTO	BENEFICIO
Tratamiento de los Gases de Cola	URS - 1 y 2	13 000 000 USD	Recuperación de Azufre acorde a nuevas plantas de + 99.5 %

Cabe mencionar que el mejorar la operación de las plantas recuperadoras de Azufre tiene un impacto económico grande en lo que se refiere a inversión, sin embargo y como se ha mencionado en capítulos anteriores, es con fines ecológicos y para evitar sanciones por incumplimiento de normas de este tipo, por lo que se deben aplicar.

Para la realización de la evaluación de costos de inversión se contó con el apoyo de la base de datos y programa de evaluación económica del Instituto Mexicano del Petróleo perteneciente al área de costos de inversión



**8. CONCLUSIONES**



## 8.0 CONCLUSIONES

El efecto de mantener operando las plantas de recuperación de azufre 1 y 2 de la refinería "Miguel Hidalgo" en las condiciones actuales, provocará en corto plazo, cuando entren en vigor las normas nacionales de emisión de contaminantes en plantas de azufre, sanciones fuertes a la refinería que van desde aplicación de multas, hasta el cierre de plantas, que generan el gas ácido en su proceso.

El aplicar las recomendaciones traería como beneficio, reducciones en emisiones  $SO_2$  a la atmósfera y evitaría sanciones en materia ecológica además de un confort para el medio.

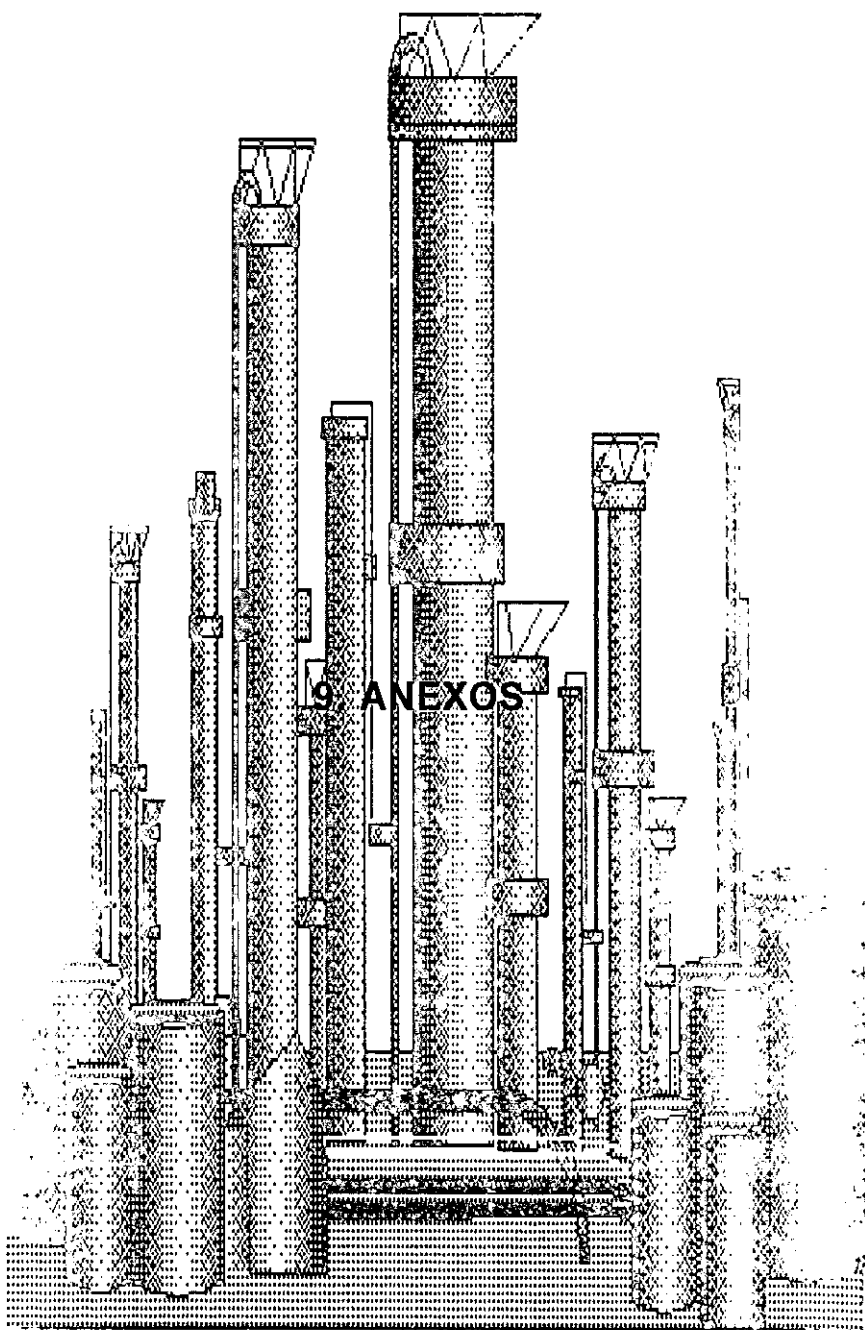
La siguiente tabla muestra en forma resumida, la reducción en materia de emisiones de contaminantes que se obtendrían al aplicar las recomendaciones mencionadas en capítulos anteriores y su comparación con lo que estipulan las normas nacional e internacional

**Emisión de  $SO_2$ (ton/d)**

PLANTA	EMISIÓN	ANTEPROYECTO DE NORMA NACIONAL	NORMA INTERNACIONAL
AZUFRE 1 <sup>(1)</sup>	8.6/0.686	3.2/3.2	0.4/0.4
AZUFRE 2 <sup>(2)</sup>	1.2/0.015	0.9/0.9	0.086/0.086

- (1) Tres convertidores catalíticos / Tratamiento de gas de cola  
(2) Con los dos trenes en operación / Tratamiento de gas de cola

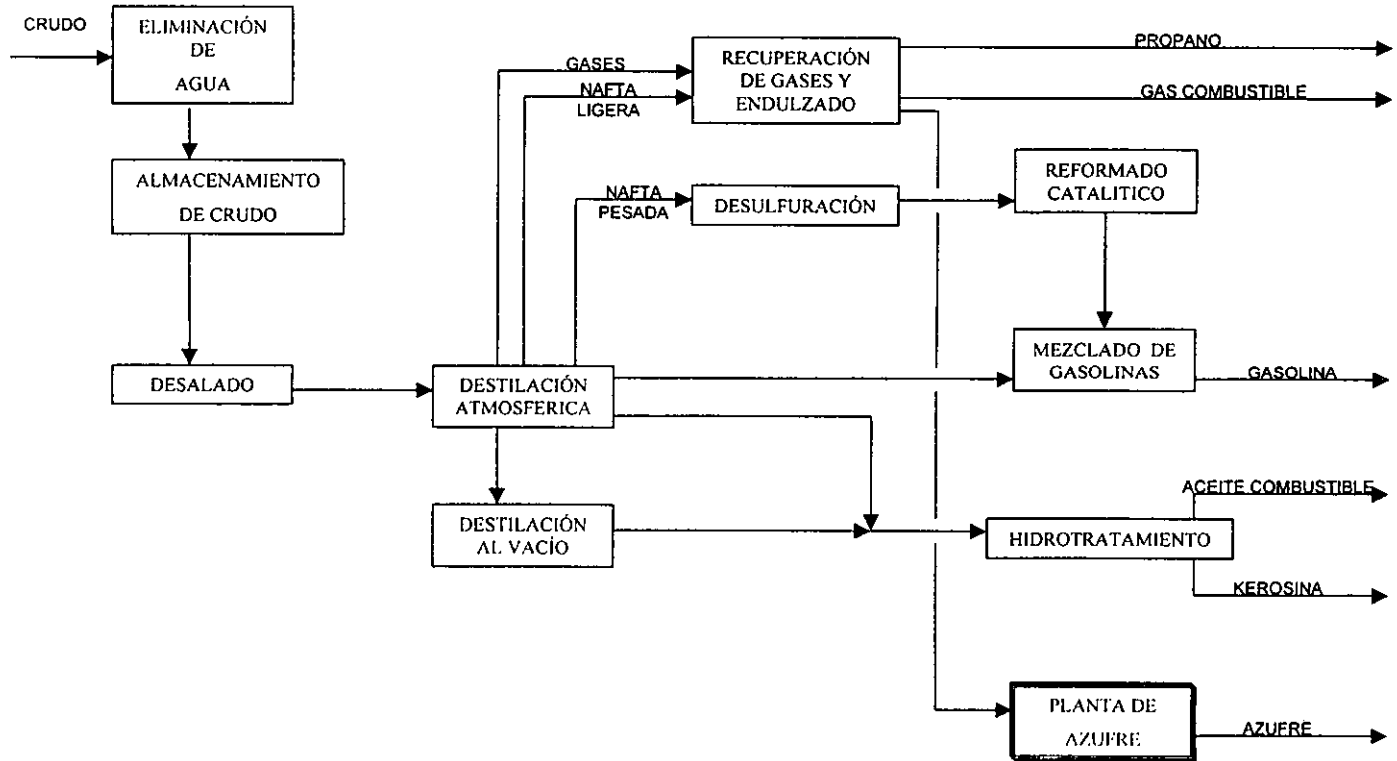
Como puede observarse las norma internacional es más estricta que el anteproyecto de norma nacional, sin embargo como ya se mencionó anteriormente estos valores están directamente vinculados con el tipo de crudo que se emplea en los procesos de refinación de otros países, sin embargo queda mucho por hacer en materia de disminución de estas emisiones en los procesos de refinación de crudo, atacar los efectos en las plantas catalíticas de los gases del regenerador del catalizador, los gases amoniacales que se desprenden del tratamiento de las plantas de aguas amargas, mejoramiento de los procesos de hidrodesulfuración de gasolinas, obtención de mejores catalizadores para auxiliar al proceso de recuperación de azufre.



## **ANEXO 1**

# **ESQUEMAS DE CLASIFICACIÓN DE REFINERIAS DE ACUERDO A LA E.P.A.**

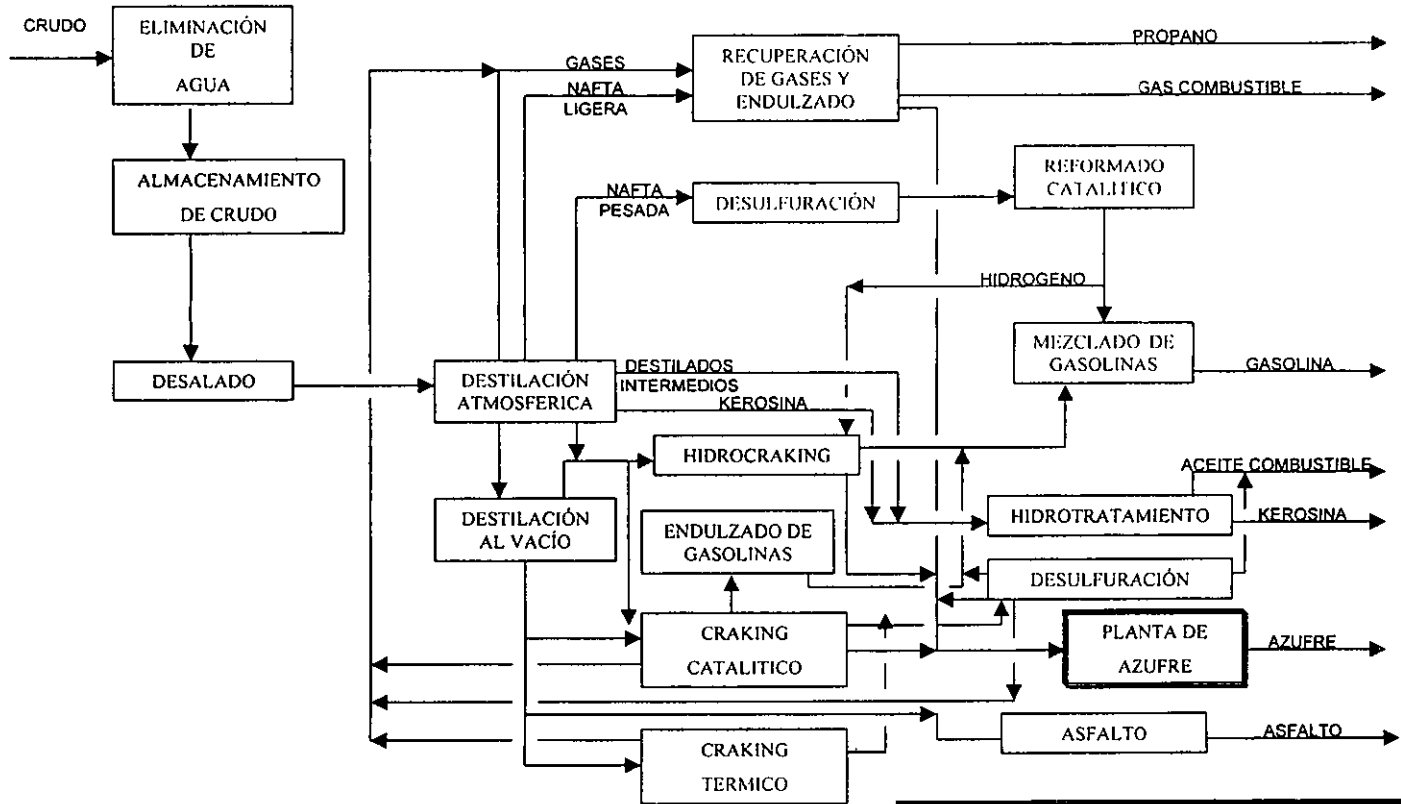
**FIGURA 1**  
**SUBCATEGORIA E.P.A A**  
**REFINERIA DE DESPUNTE**



PROY: TESIS

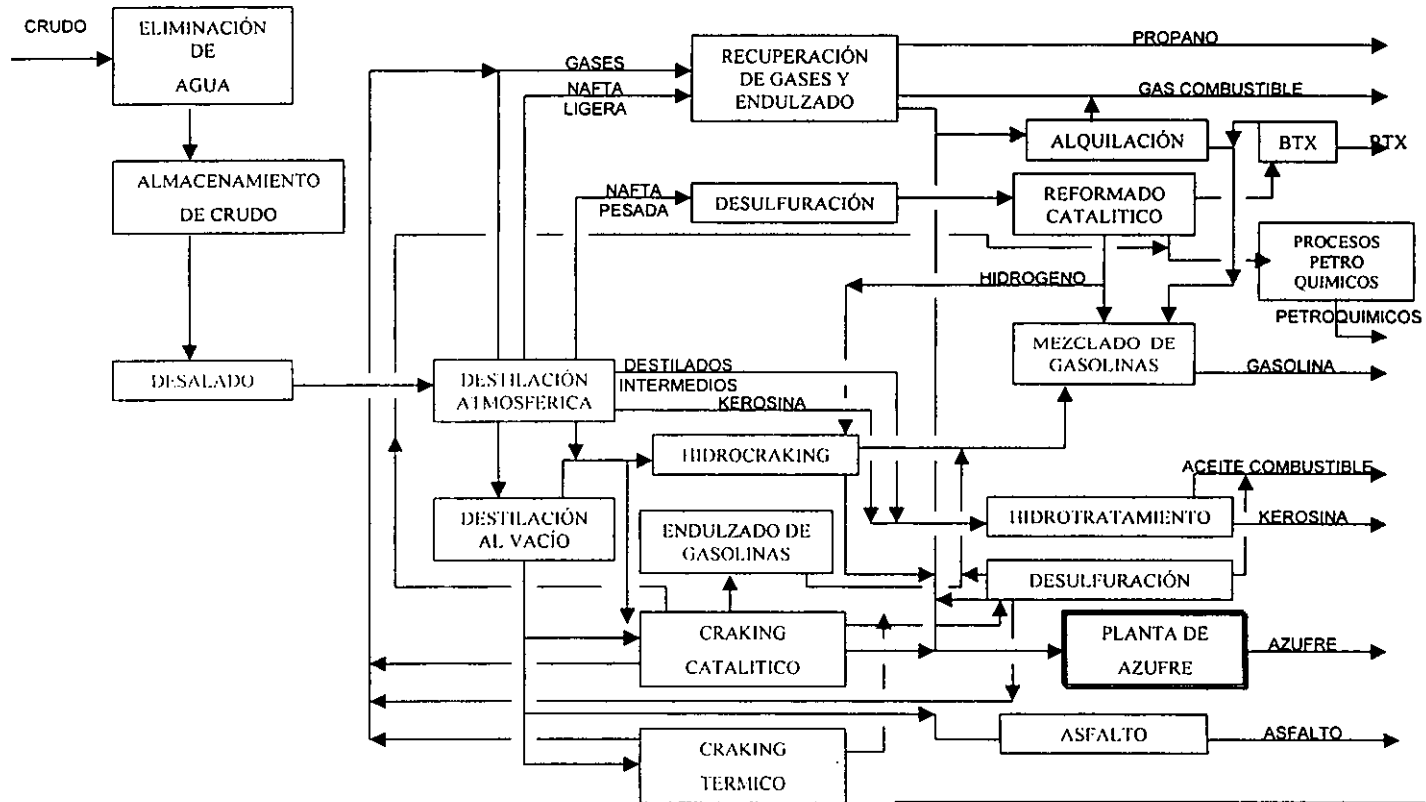
POR: FMMM

**FIGURA 2**  
**SUBCATEGORIA E.P.A B**  
**REFINERIA DE DESPUNTE**



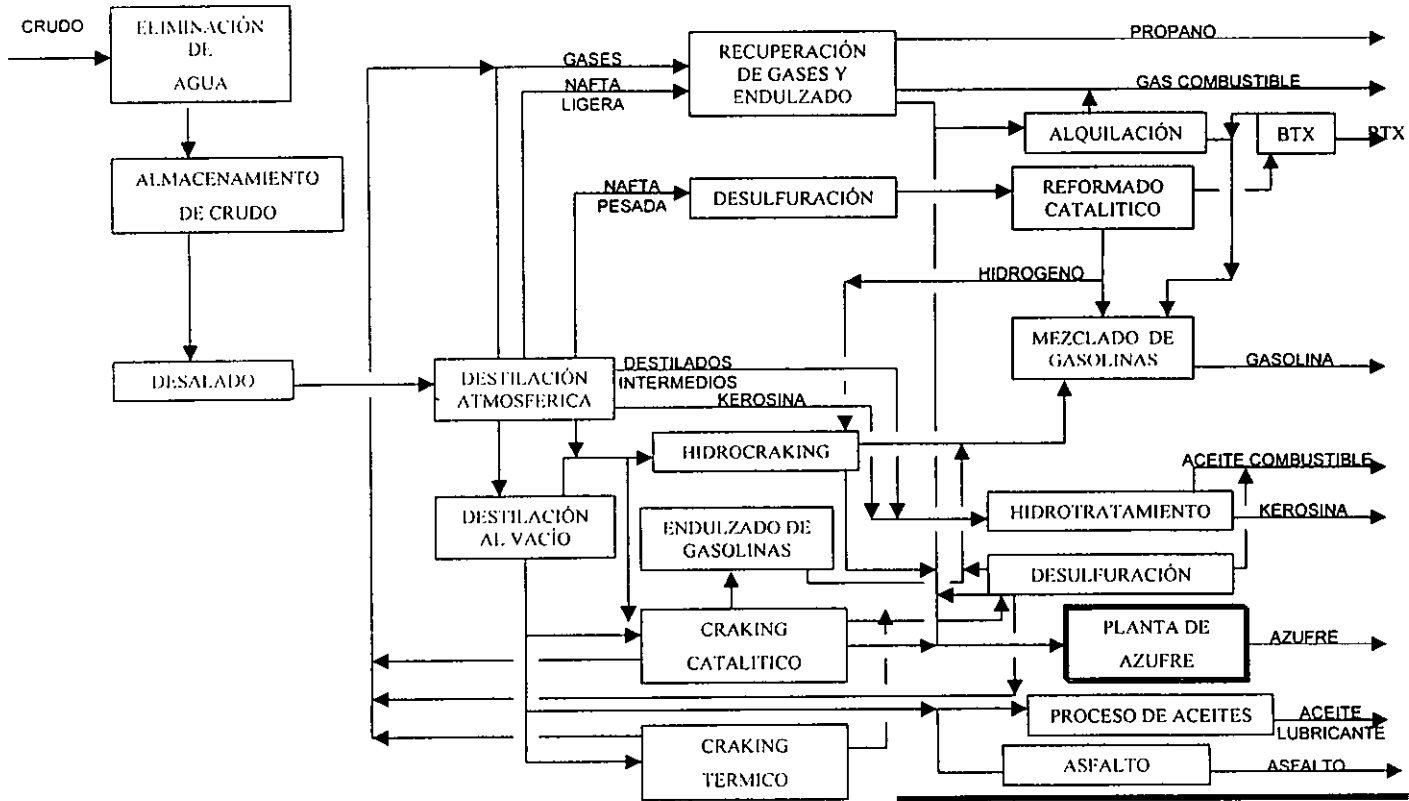
PROY: TESIS                      POR: FMMM

**FIGURA 3**  
**SUBCATEGORIA E.P.A C**  
**REFINERIA DE DESPUNTE**



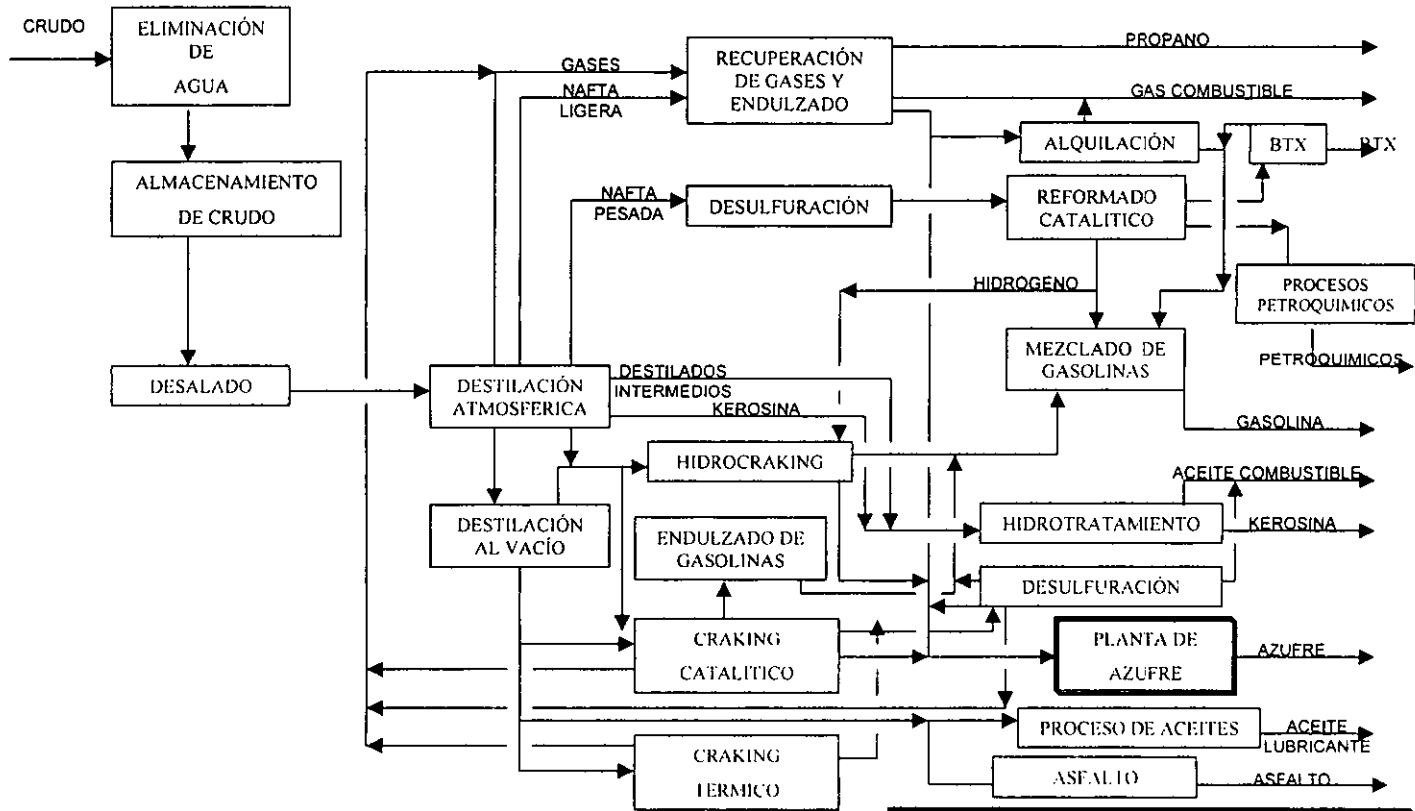
PROY: TESIS POR: FMMM

**FIGURA 4**  
**SUBCATEGORIA E.P.A D**  
**REFINERIA DE DESPUNTE**



PROY: TESIS POR: FMMM

**FIGURA 5**  
**SUBCATEGORIA E.P.A E**  
**REFINERIA DE DESPUNTE**

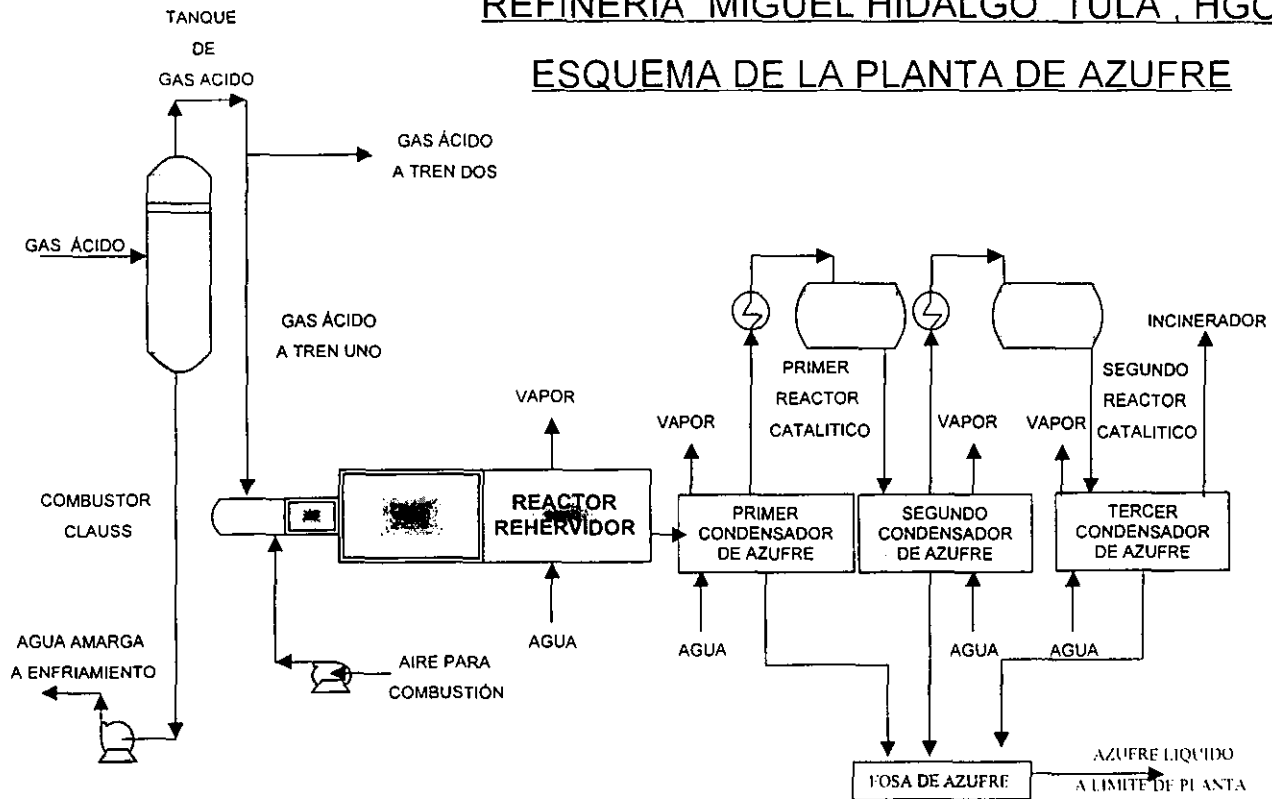


PROY: TESIS POR: FMMM



# REFINERIA "MIGUEL HIDALGO" TULA, HGO

## ESQUEMA DE LA PLANTA DE AZUFRE



PROY. TESIS POR FMIMM

NOM – CCAT - 000 – 1994

**Niveles Máximos Permisibles de Emisión a La Atmósfera, de Dióxido de Azufre (SO<sub>2</sub>) y Acido Sulfhidrico (H<sub>2</sub>S) en Procesos de Refinerías de Petróleo.**

## **1.- OBJETIVO.**

Esta Norma Oficial Mexicana tiene por objetivo establecer los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y ácido sulfhídrico H<sub>2</sub>S en los procesos de refinerías de petróleo.

## **2.- CAMPO DE APLICACIÓN**

Esta Norma es aplicable a los procesos de refinerías de petróleo ubicadas en la república mexicana.

## **3.- CLASIFICACIÓN**

Para fines de esta Norma Oficial Mexicana. Las Refinerías se agrupan de acuerdo al tipo de procesos asociados con la refinación, aceites lubricantes y/o productos petroquímicos.

Tomando en cuenta esta clasificación, las Refinerías de Petróleos Mexicanos quedan en la forma siguiente:

- 3.1 "Ing. Héctor Lara Sosa", Cadereyta , Nvo. León. Categoría B de EPA.
- 3.2 "Francisco I. Madero", Ciudad Madero, Tamps. Categoría C de EPA.
- 3.3 "Ing. Antonio M. Amor", Salamanca , Gto. Categoría E de EPA.
- 3.4 "Miguel Hidalgo", Tula, Hidalgo. Categoría B de EPA.
- 3.5 "Gral. Lázaro Cárdenas del Río", Minatitlán, Ver. Categoría E de EPA.
- 3.6 "Antonio Dovalí Jaime", Salina Cruz, Oax. Categoría B de EPA.

## 5.- NIVELES MÁXIMOS PERMISIBLES

Los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en procesos de refinерías, específicamente plantas de desintegración catalítica y recuperadoras de azufre son los siguientes:

PLANTA	VALORES DE EMISIÓN DE SO <sub>2</sub> MAXIMO PERMISIBLE		
	CON HIDRODESULFURADORA DE GASOLEOS DE VACIO	CON ADITIVOS REDUCTORES DE SO <sub>2</sub>	CON PLANTA ADICIONAL POST-CLAUS
DESINTEGRADORA DE GASOLEOS (FCC)	0.026 TONELADAS DE SO <sub>2</sub> POR CADA 1000 BARRILES DE CARGA	0.13 TONELADAS DE SO <sub>2</sub> POR CADA 1000 BARRILES DE CARGA FRESCA	
RECUPERADORA DE AZUFRE			0.0273 TONELADAS DE SO <sub>2</sub> POR CADA 1000 METROS CUBICOS (M <sup>3</sup> ) DE GAS PROCESADO.

## 6.- MEDICIONES

Las mediciones para obtener los datos necesarios, se realizarán conforme a las Normas Oficiales Mexicanas y Métodos de la EPA de referencia siguiente:

1.- **NOM – AA – 9 – 1973:**

“Determinación del flujo de gases por medio del tubo Pitot”.

2.- **NOM – AA – 54 – 1978:**

“Determinación del contenido de humedad en los gases que fluyen por un ducto”.

3.- **NOM – AA – 55:**

“Determinación de bióxido de azufre en gases que fluyen por un conducto”.

4.- **NOM – AA – 69:**

“Contaminación atmosférica – fuentes- fijas, determinación de ácido sulfhídrico en gases que fluyen por un conducto”.

5.- **METODO EPA 1:**

“Determinación del sitio de muestreo y determinación de velocidad en fuentes estacionarias”.

Federal Register Title 40, Part. 60 App A, Pag 348.

6.- **METODO EPA 2:**

“Determinación de flujo Volumétrico y velocidad de gas de chimenea (Tubo Pitot tipo “S”).

Federal Register Title 40., Protection of Environmental part 60, App.A Pag. 354 – 372.

7.- **METODO EPA 4:**

“Determinación del contenido de humedad en gases de chimenea”.

Federal Register Vol 36, No.247 Diciembre 1971.

8.- **METODO EPA 6C:**

“Determinación de emisiones de Bióxido de Azufre provenientes de fuentes estacionarias”.

9.- **METODO EPA 11:**

“Determinación de ácido sulfhídrico en corrientes de gases combustibles en refineries de petróleo”.

## PUERTOS Y PLATAFORMAS.

El monitoreo de emisiones contaminantes provenientes de las plantas catalíticas y Recuperadoras de Azufre, se llevará a cabo con el apoyo del personal de la refinería, utilizando una grúa de 80 toneladas ( en el caso de no existir plataforma de muestreo) y una canastilla sobre la cual se instalará el equipo necesario y al personal para alcanzar la altura de los puertos de muestreo. El monitoreo se realizará en dichos puertos localizados a 8 diámetros después de la última perturbación cumpliendo de esta manera con la legislación actual.

## 7- DEFINICIONES.

### ANHIDRIDOS.

Son combinaciones binarias de elementos electronegativos o metaloides con el oxígeno, capaces de unirse con el agua para dar origen a ácidos. Ejemplos:

SO<sub>2</sub> : anhídrido sulfuroso

SO<sub>3</sub>: anhídrido sulfúrico

### ACIDOS

Se comprenden bajo el nombre de ácidos los cuerpos de sabor agrio que enrojecen la tintura azul de tornasol. Ejemplos:

HF : ácido fluorhídrico.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : ácido sulfúrico.

### ALQUILACIÓN.

Es un proceso mediante el cual los hidrocarburos parafínicos y olefínicos con tres o cuatro átomos de carbono son combinados químicamente para obtener gasolinas de alto octanaje.

### AZUFRE.

El azufre de yacimientos naturales está formado de cristales de color amarillo. El que se obtiene de las plantas recuperadoras de azufre puede estar en estado líquido o en estado sólido.

## CAPACIDAD DE REFINACIÓN.

Se refiere a la capacidad por día de operación, no a la capacidad por día de calendario. La capacidad por día de operación de una planta es el volumen máximo que puede procesar trabajando sin interrupción, en tanto que la capacidad por día calendario considera los paros normalmente exigidos por causas de mantenimiento, etc.

## CATALIZADORES.

Son los cuerpos que sin alterarse influyen en la velocidad de las reacciones, ya sea acelerándolas en cuyo caso se denominan catalizadores positivos, o retardándolas y en este caso se llaman catalizadores negativos.

## COQUIZACION.

Es un proceso en el cual se aplica calor para romper las moléculas grandes y convertirlas en más pequeñas generándose cantidades considerables de gas, gasolina y coque.

## CRUDOS.

Se agrupan tres series básicas:

Parafínicos; que al refinarse producen residuos que son ceras parafínicas.

Nafténicos; que al refinarse producen residuos asfálticos.

Aromáticos, cuyo componente más común es el benceno y que sólo está presente en pequeños porcentajes de la mayoría de los crudos.

## DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA.

Consiste en la ruptura de moléculas grandes para hacerlas más pequeñas mediante la acción combinada de calor y un catalizador.

En este proceso se obtienen: gas (metano + hidrógeno), propano – propileno, butano – butenos, gasolinas de alto octano, aceite cíclico ligero, aceite cíclico pesado y residuo catalítico. Estos tres últimos productos se combinan con otros productos residuales para formar otro combustible denominado combustóleo.

## DESTILACIÓN PRIMARIA.

La destilación es un proceso físico que permite separar unos productos de otros mediante calentamiento de una mezcla y condensación de los vapores según sus puntos de ebullición.

## DESTILACIÓN ATMOSFERICA

Tiene como objetivo la destilación primaria de crudo en diversas fracciones de acuerdo con su punto de ebullición, tal que éstas sean la carga a las unidades subsiguientes satisfaciendo las especificaciones particulares de cada una de ellas.

## GAS AMARGO .

Gas al que no se le han eliminado los gases ácidos (compuestos de azufre).

## GAS DULCE.

Gas que está libre de gases ácidos.

## GRAVEDAD API.

Para medir la gravedad específica de los productos petrolíferos, se utiliza la escala API ( American Petroleum Institute), cuya equivalencia se obtiene con la fórmula:

$$^{\circ}\text{API} = (141.5 / (\text{Grav. Espec. } 60^{\circ}/60^{\circ})) - 131.5$$

Ejemplo.

Producto	Grav. Espec. 60°/60°	°API	Densidad API	% Azufre peso
Agua	1.00	10		
Crudo Maya	0.915	23	22	3.3
Crudo Istmo	0.844	36	33.6	1.3
Gasolina	0.73	62		



## HIDROCARBUROS.

Son compuestos formados de hidrógeno y carbón exclusivamente.

## HIDRODESULFURACIÓN

Consiste en la eliminación de azufre de las moléculas que lo contienen utilizando hidrógeno a presión y un catalizador.

## METALES.

Son los cuerpos que en las descomposiciones de los cuerpos compuestos, al aplicarle electricidad, se depositan en el polo negativo, lo que supone en ellos un carácter eléctrico positivo. Suelen ser buenos conductores del calor y la electricidad, poseen un brillo especial llamado metálico y al unirse producen con el oxígeno los óxidos y luego con el agua producen las llamadas bases.

Los cuerpos compuestos, atendiendo a su función se dividen en: anhídridos, óxidos, ácidos y sales.

## PETROLEO

Es una mezcla compleja de hidrocarburos, que en ocasiones puede contener algunas impurezas como azufre, oxígeno, nitrógeno así como vestigios de compuestos de hierro, níquel, vanadio y otros metales. Los componentes básicos de la mayoría de los petróleos crudos son del orden de: 82 –87 % de carbón en peso y de 12 a 15 % de hidrógeno en peso, y las impurezas que contienen son del orden de 0.1 hasta 5.0 % de azufre en peso (abajo del 0.5% se consideran crudos de bajo azufre).

## PETROLEO CRUDO

Mezcla de hidrocarburos líquidos que se extraen de los yacimientos y que permanecen en fase líquida a la salida de las instalaciones superficiales de separación gas – aceite en campos. Excluye la producción de condensados y la de líquidos del gas natural obtenidos en plantas de extracción de licuables. El petróleo crudo producido se considera pesado o ligero según los siguientes criterios:

**Pesado:** petróleo crudo con densidad API igual o inferior a 22°. La mayor parte de la producción de este tipo de petróleo crudo proviene de yacimientos de la sonda de Campeche.

Ligero y otros: petróleo crudo con densidad API superior a 22°. Este tipo de petróleo crudo se produce tanto en la sonda de Campeche como en otros yacimientos en explotación del país.

#### PRESIÓN DE VAPOR.

Si en un recipiente cerrado se calienta un líquido a una temperatura determinada, las moléculas pequeñas se evaporan, ejercen presión sobre las paredes del recipiente. A esta presión se le llama presión de vapor del líquido.

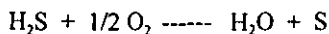
La presión de vapor del líquido varía con la temperatura a que se determina, por lo que se acostumbra medirla a 100 °F como Presión de Vapor Reid (PVR).

**ANEXO 4**  
**PROCESO CLAUS**

## PROCESO CLAUSS

El proceso original de la recuperación del azufre a partir del ácido sulfhídrico está basado en la oxidación directa de éste, con una mezcla de aire.

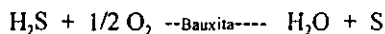
La reacción es la siguiente:



Esta reacción puede llevarse a cabo bajo una gran variedad de condiciones, así como con muchos agentes oxidantes diferentes, en fase gaseosa la reacción se efectúa a altas temperaturas, mientras que en fase líquida puede llevarse a cabo a bajas temperaturas.

La comercialización de este proceso fue desarrollada por Claus, la cual consistía en la oxidación del ácido sulfhídrico con aire, en presencia de un catalizador de bauxita o fierro, esta reacción es llevada a cabo en un reactor sencillo, del cual se obtenían resultados aceptables.

La reacción de proceso Clauss original es la siguiente

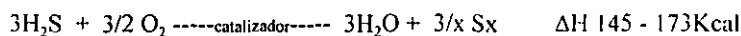


El primer avance significativo hecho al proceso Clauss, fue desarrollado por Carbenindustri, el cual consistía en lo siguiente:

En lugar de oxidar totalmente el ácido sulfhídrico con una mezcla de aire, una tercera parte del ácido sulfhídrico era oxidada completamente a dióxido de azufre en una cámara de combustión; el dióxido de azufre formado se alimentaba a un reactor, donde se mezclaba con la 2/3 partes restantes del ácido sulfhídrico, en presencia de un catalizador de bauxita en un nivel de temperatura 700 - 750°F a la cual se lleva a cabo la reacción.

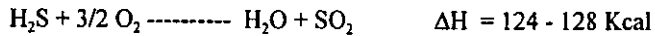
El motivo de esta modificación fue hecha con base en los calores de reacción, ya que la reacción de oxidación directamente es altamente exotérmica, lo cual afecta la eficiencia de la reacción, ya que favorece la formación de sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), los cuales inhiben la formación de azufre elemental; en seguida se ilustran los calores de reacción involucrados en las diferentes reacciones.

Proceso Original Clauss

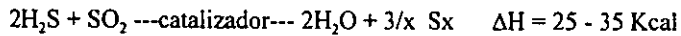


Proceso Clauss Modificado.  
(Carbenindustrial)

1° paso Cámara de Combustión

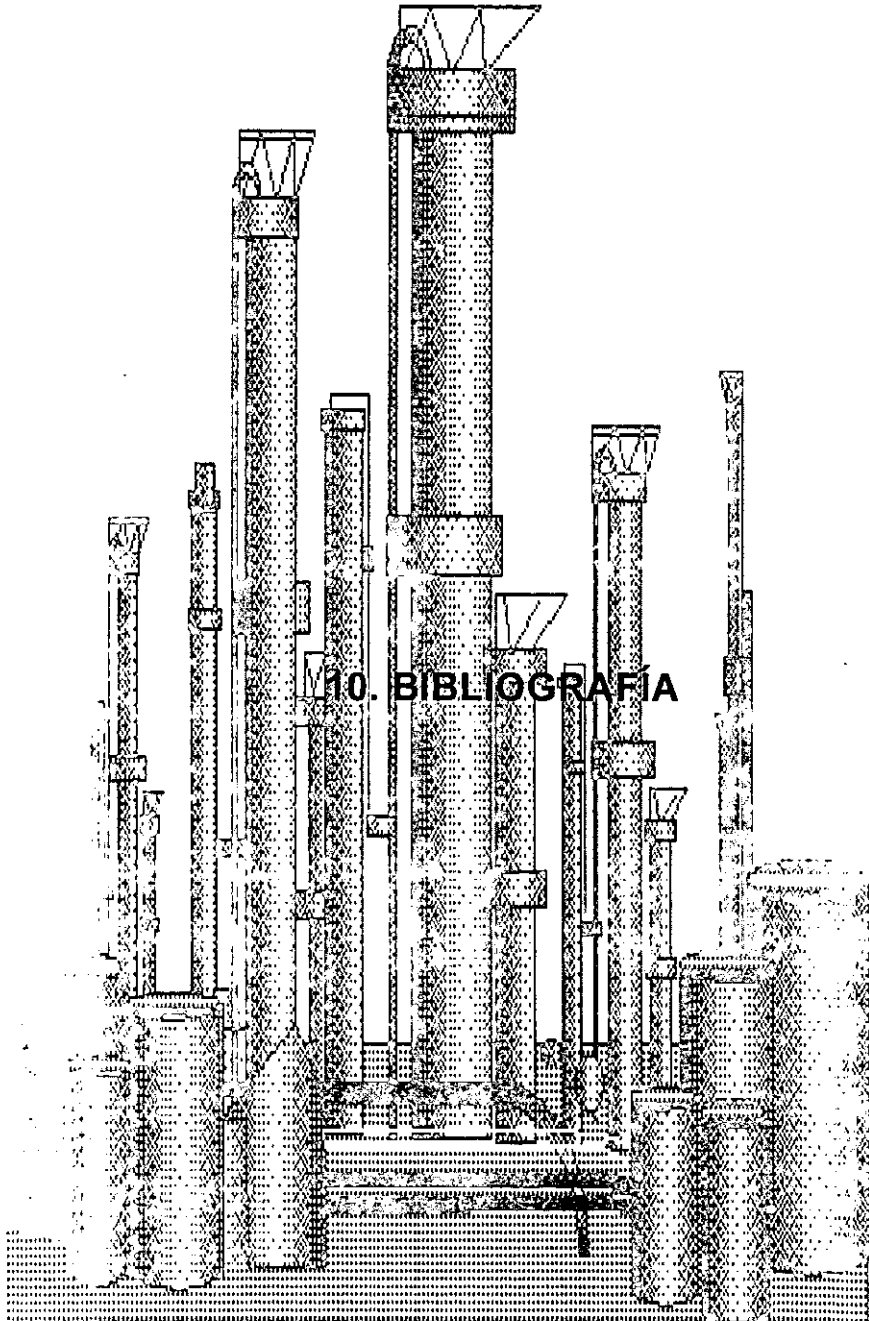


2° paso Convertidor Catalítico



Como puede observarse el calor desprendido en el proceso Clauss modificado es significativamente menor en comparación con el proceso Clauss Original, lo cual permite un mejor control de temperaturas en el reactor, incrementándose la conversión y lográndose una mayor recuperación de azufre.

En todos los procesos desarrollados hasta la fecha el reactor catalítico es uno de los equipos más importantes a considerar, ya que el buen funcionamiento de éste, repercute en una alta recuperación de azufre y por lo consiguiente la economía del proceso.



**10. BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFÍA

ANTEPROYECTO NORMA OFICIAL MEXICANA PROTECCIÓN AMBIENTAL NOM CCAT-000-1994  
Instituto Mexicano del Petróleo.

MANUAL DE DISEÑO DE PROCESO VOL I TECNOLOGÍA DE PLANTAS DE HIDROGENO Y  
AZUFRE 1982. Instituto Mexicano del Petróleo.

MANUAL DE DISEÑO DE PROCESO LVIII TECNOLOGÍA DE AGUAS AMARGAS Y  
TRANSPORTACIÓN DE PRODUCTOS EN BUQUES-TANQUES 1982. Instituto Mexicano del Petróleo.

INFORME TÉCNICO OCT. 1996. MODERNIZACIÓN DE LA PLANTA DE AZUFRE 1 DE LA  
REFINERÍA DE TULA HGO. Instituto Mexicano del Petróleo.

HYDROCARBON PROCESSING/ APRIL 1996. (pag 106,110,111,130,140)

REVISTA MEXICANA DEL PETRÓLEO JUL/AGO 1989. PROCESO CLAUS CONSIGUE UN EXTRA  
RENDIMIENTO. J.A Lagas y Boraboom.

HYDROCARBON PROCESSING / JULY 1974. (pag. 129-132)

TESIS .ELIMINACIÓN DE SO<sub>2</sub> EN EL GAS RESIDUAL DE UNA PLANTA RECUPERADORA DE  
AZUFRE 1973. UNAM

TESIS BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA PARA LA PLANTA DE RECUPERADORA DE AZUFRE  
DE LA REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO "1989.UNAM

HIMMEBLAU DAVID M. 'BASIC PRINCIPLES AND CALCULATION IN ENGINEERING" Englewood Cliff,  
n.j PRINTICE-HALL.

NELSON W.L "PETROLEUM REFINERY ENGINEERING" 4 th edition, Mc Graw hill Book.  
Company, New York 1958.

PETRÓLEOS MEXICANOS; Superintendencia de Química; Características de las corrientes de plantas  
en procesos de la Refinería "Miguel Hidalgo", Tula, Hgo.