

Petrobrás

Unidad de Recuperación de Azufre - Refinería Bahía Blanca

Ecoeficiencia - Mejoras Ambientales

Descripción de la Empresa

Petrobras Energía S. A. – Refinería Bahía Blanca

La refinería ubicada en el sur de la provincia de Buenos Aires procesa fundamentalmente crudos nacionales, atiende especialmente a la zona patagónica de la Argentina, con presencia en gran parte del territorio nacional.

Es una refinería con elevado grado de complejidad que procesa unos 5.000 m³/día e insertada en un medio industrial con importante impacto socioeconómico en poblaciones vecinas ubicadas en el municipio de Bahía Blanca.

La Refinería de Bahía Blanca produce naftas, gas oil, gas licuado, combustible marino, fuel oil y asfalto. En este proceso se generan gases con distinto contenido de azufre, el cual es extraído y era quemado en la antorcha que posee la refinería para su oxidación.

Sin perjuicio de que la refinería cumple las normas ambientales vigentes aplicables en materia de emisiones gaseosas, los productos de combustión de la antorcha llegaban a la vecindad generando reclamos por olores. Inicialmente, y consultado el tecnólogo, se logró paliar el inconveniente derivando a la antorcha una corriente de fuel gas rica en hidrógeno, lo que permitió elevar la temperatura y el volumen de la llama para lograr una mejor oxidación del efluente y modificar la pluma evitando el impacto en las comunidades mencionadas. Esto permitió mantener control sobre el inconveniente aunque no era la solución total del problema.

Por otro lado las nuevas exigencias legales para el contenido de azufre en los combustibles hace necesario implementar nuevos procesos de hidrotratamiento tanto para las naftas como para los gas oil, lo que significa mayor separación de compuestos azufrados, lo que llevaría a la refinería más allá del límite permitido en el vuelco de los efluentes gaseosos.

Identificado el problema se inició la tarea de ingeniería en el año 2004, alineado con las políticas de la empresa y las 15 directrices de sustentabilidad el negocio, nalizando tecnologías y visitando diferentes plantas de recuperación de azufre en Brasil y EE. UU., para adoptar finalmente la tecnología Worley Parsons del proceso Claus.

Luego de adoptar la tecnología a ser utilizada se realizó una licitación por la provisión “llave en mano” de una planta recuperadora de azufre con la instalación necesaria para transformar más del 99% del azufre contenido en las corrientes de gases ácidos. Por ser ambientalmente más amigable se adoptó la modalidad de producción y transporte del azufre en forma líquida, para lo cual la planta contempla instalaciones como para almacenar y despachar azufre líquido.

Logrado el contrato de ejecución del proyecto con la Compañía Técnica Internacional Techint S.A.C.I. a fines del año 2005, se inicia la ingeniería y construcción de la planta a principios del año 2006.

Finalmente la unidad recuperadora de azufre inició su operación el 11 de agosto del 2007, operando en el mínimo de su capacidad en forma ininterrumpida hasta el momento, y se mantendrá así hasta la puesta en marcha de las nuevas plantas de hidrotratamiento de nafta y gas oil, ya que la misma fue diseñada contemplando la mayor capacidad necesaria al momento de entrar en servicio estas nuevas unidades.

Introducción

La construcción de la Planta de Recuperación de Azufre es un proyecto orientado a la retención de los compuestos azufrados existentes en las corrientes de gas agrio y a su transformación en Azufre Líquido.

El procesamiento de crudos con altas concentraciones de azufre y nitrógeno incrementan la formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoníaco (NH_3). La mayor parte del H_2S es absorbido por la circulación de una solución de amina y gran parte del amoníaco es absorbido, junto con cantidades proporcionales de H_2S , por el lavado con agua.

La Unidad de Recuperación de Azufre (URA) convierte el H_2S presente en los gases ácidos, en azufre elemental y además el NH_3 se descompone en nitrógeno (N_2) y vapor de agua (H_2O). La capacidad de producción de diseño de URA es 10,4 toneladas métricas por día de azufre, pero para la operación inicial se espera que sea de 3,6 ton/día.

La eficiencia de recuperación de azufre típica de la unidad Claus es solo del 94%. La unidad de Tratamiento del Tail gas, convierte prácticamente el resto de los compuestos azufrados, distintos de H_2S , del tail gas, a H_2S y luego este es absorbido en la sección de Aminas, separado con vapor de calefacción y reciclado al Horno de Reacción de URA. De esta manera la eficiencia global de recuperación resulta ser mayor al 99.8%.



Descripción de las instalaciones

El montaje de la unidad se realizó dentro del predio de la empresa en los terrenos disponibles en el sur de planta. El proyecto también implicó realizar modificaciones en las instalaciones existentes para adecuar las corrientes al proceso de URA y comprendió la instalación de las siguiente unidades:

- Unidad de Recuperación de Azufre basada en el proceso Claus modificado (URA)
- Unidad de tratamiento de gas residual proveniente del proceso Claus (UTGR)
- Unidad de desgasificación de azufre líquido

- Incinerador de gases efluentes de UTGR
- Almacenaje de azufre líquido y carga de camiones.

Procesos involucrados

Las corrientes de gas agrio fueron derivadas, quitándolas del colector existente para ser enviadas a los cabezales que las transporta hacia la nueva planta de recuperación de azufre. A través de los mismos cabezales serán transportadas las dos nuevas corrientes de gas agrio previstas a futuro.

La tecnología definida para esta planta está basada en el Proceso Claus modificado. La unidad de tratamiento de gas residual (UTGR) recupera el azufre restante, y finalmente el gas efluente de la UTGR es tratado en un Incinerador para oxidación total de los compuestos azufrados remanentes.

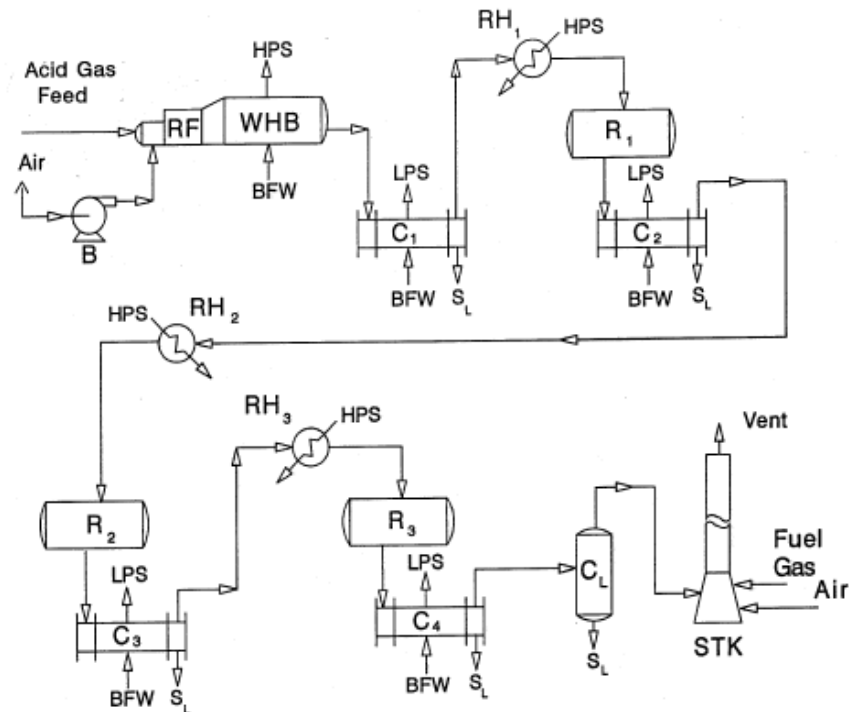


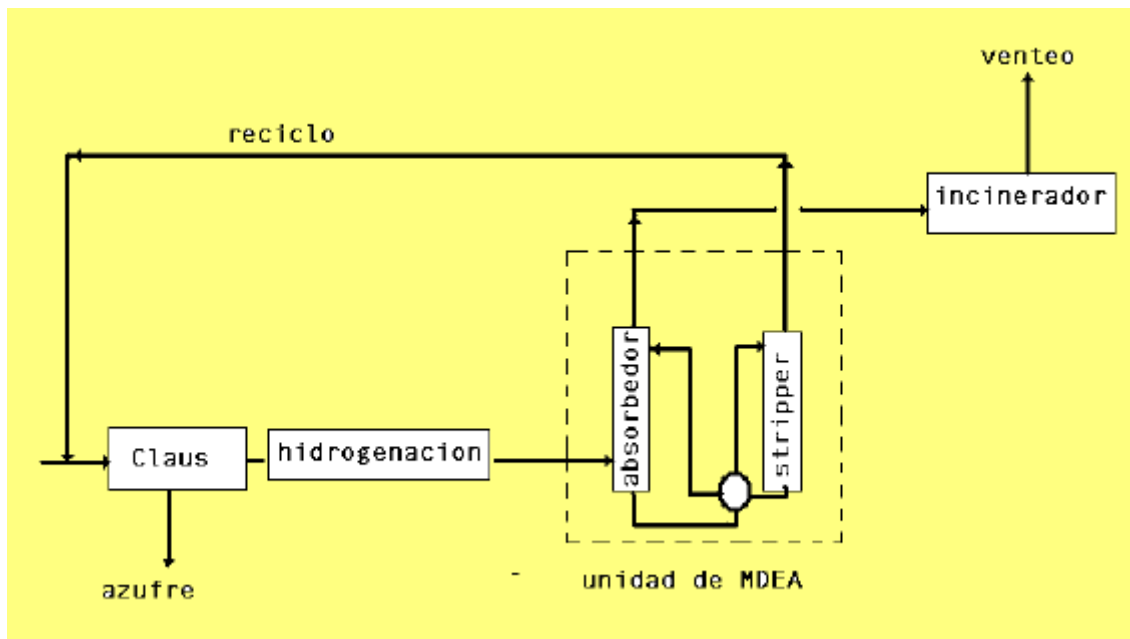
FIGURE 1

**TYPICAL ONCE-THROUGH CLAU Sulfur RECOVERY UNIT
(Three Converters, Four Condensers & Steam Reheaters)**

98FIG1

Los gases efluentes del Incinerador son venteados a la atmósfera a través de una chimenea dedicada con una altura mínima de 20 m. de modo que garantiza la correcta dispersión de las emisiones según el actual marco regulatorio.

La unidad UTGR está basada en un proceso de hidrogenación del gas residual proveniente de la URA, y posterior absorción de compuestos azufrados mediante una unidad de aminas. El gas recuperado es reciclado a la unidad URA. En caso de salida de servicio de la UTGR, los gases de salida de la unidad Claus serán derivados al incinerador.



El azufre líquido descargado desde los condensadores de la URA se acumula en una pileta específica para el azufre producido. De la misma lo toma una bomba de fondo que lo hace circular por el sistema de desgasificación a fin de eliminarle el ácido sulfhídrico residual contenido en el azufre líquido.



El sistema de tecnología Goar Allison elimina a este compuesto por medio de un flujo de aire muy seco que circula contracorriente con el azufre líquido, el cual luego de ser tratado descarga en la pileta de almacenamiento final de 150 m³ de capacidad operativa, con calefacción para mantener al azufre en estado líquido.



Ahora este azufre está en condiciones de ser transportado en forma líquida por medio de camiones especialmente adaptados y para los cuales se diseñó un cargadero específico.



Se diseñó y construyó una pileta abierta para emergencias, de 100 m³ de capacidad efectiva, construida en hormigón, para la derivación del azufre líquido en caso de emergencias. Esta no está calefaccionada, por lo que el azufre que se derive solidificará.

Las unidades existentes que debieron ser modificadas a fin de que las corrientes puedan ingresar en la URA incluyen a:

- Stripper de aguas ácidas:
- Sistema de tratamiento de fuel gas.
- Sistema de tratamiento de LPG.

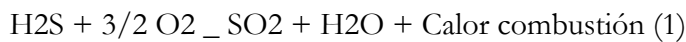
Se instaló un Sistema de Detección de SH₂, cuya Central se ubica en la Sala de Operadores de la Unidad.

Las alarmas se registran en la propia Central que está ubicada en la Sala de Operadores de la Unidad siendo además anunciadas en campo de modo acústico y visual. De esta forma se mantiene controladas las posibles contingencias por escapes de SH₂.

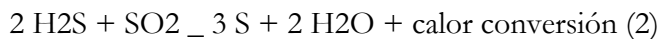
Química del Proceso.

- Claus URA

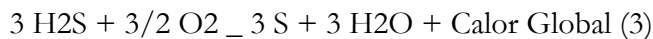
La conversión de H₂S a azufre se basa en una combustión controlada con aire, donde 1/3 del H₂S es oxidado a dióxido de azufre (SO₂):



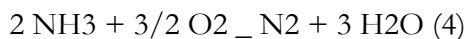
El SO₂ reacciona con el H₂S restante para formar azufre y vapor de agua de acuerdo a la reacción de Claus:



Sumando las reacciones indicadas arriba, la reacción neta es:



Casi la mitad del azufre producido se forma en el Horno de Reacción y el resto se produce, por la reacción 2, sobre catalizadores en los convertidores. El NH₃ es oxidado como sigue:



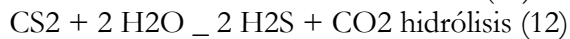
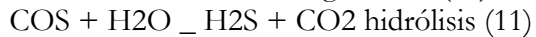
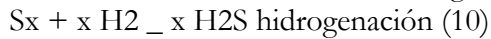
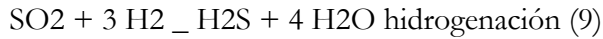
Mientras que la oxidación de H₂S y NH₃ en las reacciones 1-4 representan la estequiometría primaria, cantidades menores de H₂S y NH₃ se descomponen térmicamente para producir H₂ – en vez de combustionarse para dar agua (H₂O). Esto es conveniente, ya que esta es la fuente primaria de H₂ para el reactor en la unidad de tratamiento de Tail gas. Cantidades mínimas de hidrocarburos en gas de alimentación a URA pueden incrementar mucho la demanda de aire reduciendo potencialmente la capacidad de producir azufre.

Una contaminación severa con hidrocarburos puede generar hollín, el cual puede ensuciar el lecho catalítico de los convertidores, provocando la pérdida de actividad del catalizador y/o la restricción del flujo.

- Reactor de hidrogenación.

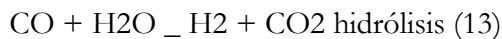
El Tail gas de URA contiene compuestos de azufre distintos al H₂S; Dióxido de azufre (SO₂), Vapor de azufre (S_x), Sulfuro de carbonilo (COS), Disulfuro de carbono (CS₂).

En el reactor, estos compuestos son convertidos catalíticamente en H₂S a través de reacciones de hidrogenación e hidrólisis de la siguiente forma:



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

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



Trabajo de Equipo Internacional

Desde el inicio de la actividad la participación del Área de Negocios Internacional de Petrobras (ANI) estuvo presente colaborando con la experiencia desarrollada en las plantas de Brasil y las actividades relacionadas en la selección de tecnologías y empresas especialistas en servicios aplicados.

Además de las visitas realizadas a las refinerías de Brasil para tener los primeros contactos con unidades recuperadoras de azufre, estas mismas instalaciones fueron luego grandes protagonistas en la capacitación del personal profesional, técnico y operativo. Al momento de iniciar las actividades del precomisionado de la nueva instalación, personal dedicado a la operación de estas unidades en refinerías de Brasil, facilitó la capacitación de nuestro personal y colaboró en la detección de dificultades potenciales, basados en su amplia experiencia. Todo esto permitió alcanzar el éxito total en la puesta en marcha de nuestra URA, la cual transcurrió, al igual que todo el montaje, sin accidentes que implicaran pérdida de tiempo.

Primeros resultados

Apenas iniciadas las operaciones se observaron que las corrientes de gases ácidos disponibles no cumplían las condiciones requeridas en calidad y cantidad. Dos de las corrientes contienen más hidrocarburo que el aceptable y la restante no es suficiente para llegar al caudal mínimo de diseño. Tema este que está siendo actualmente estudiado a fondo por los responsables de Operaciones e Ingeniería de Procesos.

Aún en estas condiciones las instalaciones mostraron tener suficiente elasticidad como para procesar bajo control esta corriente y arrojar excelentes resultados en lo que respecta a la calidad del azufre obtenido, tal como se observa en la tabla adjunta:

Para sorpresa de algunos el azufre líquido es de color rojo cristalino, el cual se transforma a el amarillo por todos conocido, cuando se congela (cristaliza).



Refinería "Dr. Ricardo Eliçabe"
Bahía Blanca
LABORATORIO

Muestra de Azufre URA

Fecha de muestreo: 30 / 08 / 2007

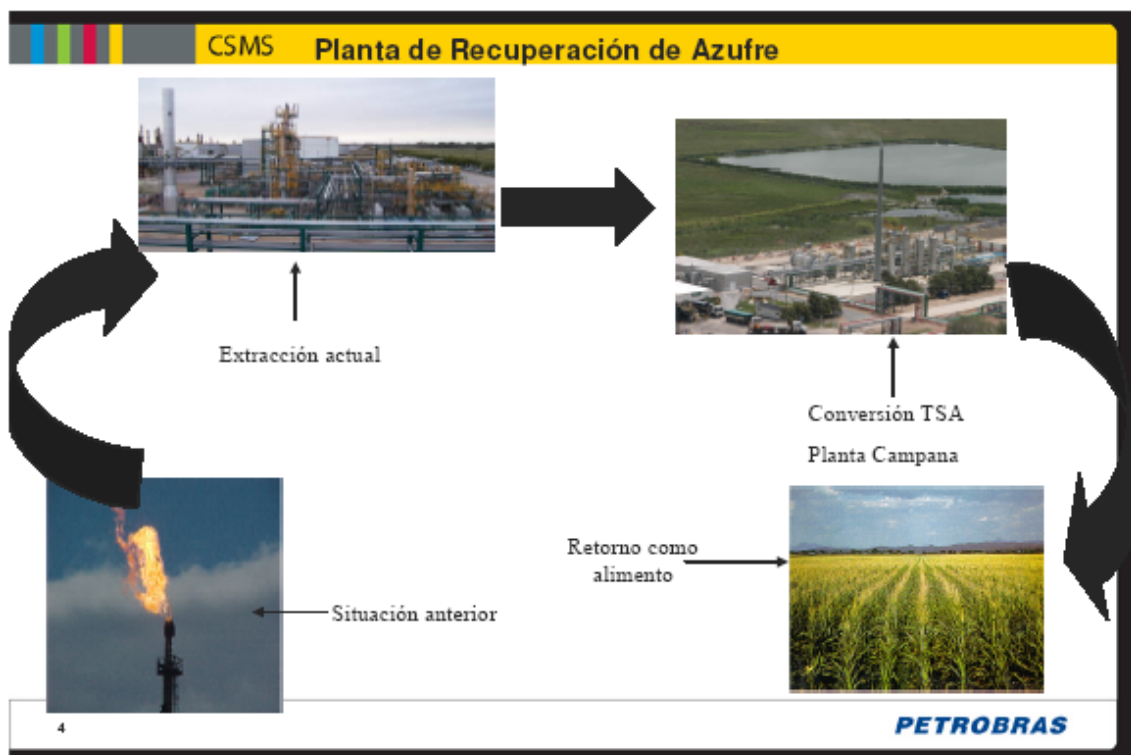
Punto de toma de muestra: Salida de la Torre de Degasificadora (1004E)

Ensayo	Resultado	Método	Especificación Worley Parsons
Humedad, %p	0.01	N-2551	- - -
Cenizas, %p	0.006	PESA-PE-6E-1548-A	0,02 máximo
Acidez (H ₂ SO ₄), %p	< 0,001	N-2551	0,02 máximo
Pureza, %p	99.994	N-2551	99.6 mínimo
Cloruros (NaCl), %p	No Detectado	PESA-PE-6E-1552-0	40 ppm máximo
Carbón %p	Sin determinar	- - -	0,02 máximo

El ciclo del azufre

Los gases agrios que eran quemados en la antorcha de refinería, ahora son convertidos en azufre líquido en la nueva planta de URA. El producto obtenido es materia prima de la planta de fertilizantes que PESA posee en la localidad de Campana, cuya capacidad es ampliamente superior a nuestra producción de azufre, lo cual garantiza el destino del producto obtenido en la nueva instalación de la Refinería Bahía Blanca. Este fertilizante es luego utilizado en el campo en la cosecha de diferentes granos.

De esta manera los gases que antes impactaban en el ambiente y generaban trastornos en la vecindad, ahora son materia prima para la elaboración de productos agropecuarios, obteniendo un doble beneficio: la mejora del ambiente aéreo en la región de Bahía Blanca y una disminución de las importaciones de azufre para la producción de fertilizantes.



Desarrollado por:
Ing. José L. Rava
Gerente del Proyecto URA
PESA – REFBB
TE: (0291) 459-0700
Interno 6672
Cel: (0291) 154-125-409
Llave AG24