

PROPUESTA TÉCNICO ECONÓMICA PARA LA REMOCIÓN DE H<sub>2</sub>S DEL GAS  
RESIDUAL DE PLANTAS DE PROCESO DE UNA REFINERÍA.  
CASO ESTUDIO.

OSCAR ALONSO MENDOZA VILLABONA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA DEL GAS  
BUCARAMANGA

2017

PROPUESTA TÉCNICO ECONÓMICA PARA LA REMOCIÓN DE H<sub>2</sub>S DEL GAS  
RESIDUAL DE PLANTAS DE PROCESO DE UNA REFINERÍA.  
CASO ESTUDIO.

OSCAR ALONSO MENDOZA VILLABONA

Proyecto de Grado presentado como requisito para optar al título de  
Especialista en Ingeniería del Gas

Director:

Julio Cesar Pérez Angulo  
Esp. en ingeniería del Gas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
ESPECIALIZACIÓN EN I INGENIERÍA DEL GAS  
BUCARAMANGA

2017

## **DEDICATORIA**

Doy gracias en primer lugar a Dios por haberme brindado la salud, la fortaleza y los medios para culminar con éxito esta etapa de mi vida.

A mis padres Leónidas Mendoza (q.e.p.d) y Leticia Villabona por impulsarme y enseñarme la disciplina necesaria para cerrar cada ciclo académico en base a los principios y valores cimentados por ellos, siempre los tendré presentes en mi mente y corazón para que puedan sentirse orgullosos de la persona que formaron.

A mi esposa, Sandra Lucia Ramírez y a nuestras hijas Laura Sofía y Sara Lucia Mendoza Ramírez por la compañía y el apoyo en cada momento para hacer realidad este gran sueño.

A todas esas personas que de alguna u otra forma me brindaron su confianza y apoyo a manera personal y profesional en el transcurso de la presente especialización.

Al Ing. Julio Cesar Pérez y demás docentes de la especialización por su gran apoyo, paciencia, interés y conceptos sobre la presente investigación.

## CONTENIDO

	<b>pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	13
1. GENERALIDADES DEL PROYECTO .....	15
1.1 CONTEXTUALIZACIÓN DE LA SITUACIÓN.....	15
1.2 METODOLOGIA Y ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN .....	17
1.2.1 Capitulo I. Diagnostico General y conceptualización de los problemas ocasionados por el H <sub>2</sub> S en la refinería del caso estudio .....	17
1.2.2 Capitulo II. Análisis de las Tecnologías existentes para remoción y/o eliminación De H <sub>2</sub> S .....	18
1.2.3 Capitulo III. Determinación del volumen de gas a tratar y los cálculos asociados al diseño de la propuesta tecnológica seleccionada .....	18
1.2.4 Capitulo IV. Análisis económico del método existente y las alternativas de remoción y/o eliminación de H <sub>2</sub> S analizadas .....	18
2. CAPITULO I. DIAGNOSTICO Y CONCEPTUALIZACIÓN DEL IMPACTO DEL H <sub>2</sub> S EN LA REFINERIA DEL CASO DE ESTUDIO.....	19
2.1 DIAGNOSTICO GENERAL.....	19
2.1.1. Caracterización y delimitación del problema.....	20
2.1.2. Diagnóstico y condiciones actuales .....	22
2.1.3. Conceptualización.....	22
2.1.3.1. Aspectos generales del H <sub>2</sub> S.....	22
2.1.3.2. Propiedades del H <sub>2</sub> S .....	23
2.1.3.3. Fuentes de H <sub>2</sub> S .....	24
2.1.3.4. Utilización del H <sub>2</sub> S.....	25
2.1.3.5. Riesgos Generales de Seguridad .....	26
2.1.3.6. Riesgos de asimilación .....	27
2.1.3.7. Riesgo de Inhalación .....	27

2.1.3.8. Efectos crónicos.....	28
2.1.3.9. Toxicidad.....	28
3. CAPITULO II. ANÁLISIS DE LAS TECNOLOGÍAS EXISTENTES PARA REMOCIÓN Y/O ELIMINACIÓN DE H <sub>2</sub> S.....	31
3.1. PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE UN GAS.....	31
3.2. TECNOLOGÍAS PARA LA REMOCIÓN Y/O ELIMINACIÓN DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO (H <sub>2</sub> S) .....	33
3.2.1. Proceso de eliminación húmeda .....	35
3.2.1.1. Procesos de conversión directa (Proceso Stretford) .....	35
3.2.2. Proceso CrystaSulf (oxidación directa) .....	37
3.2.3 Proceso de eliminación no húmedos. Proceso de Claus (oxidación directa)	39
3.2.4 Proceso de reactivo solido (Proceso Sulfatreat) .....	40
3.3. ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS TECNOLOGÍAS DOCUMENTADAS.....	42
3.4. CARACTERIZACIÓN DEL NUEVO PROCESO DE ENDULZAMIENTO.....	43
4. CAPITULO III. VOLUMEN DE GAS A TRATAR Y CÁLCULOS ASOCIADOS AL DISEÑO DE LA PROPUESTA TECNOLÓGICA SELECCIONADA.....	51
4.1. COMPOSICIÓN EL GAS .....	52
4.2 CONDICIONES MÉTODO SULFATREAT .....	53
4.2.1. Condiciones de proceso.....	53
4.2.2. Datos Operacionales proceso SULFATREAT.....	53
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL NUEVO PROCESO DE ENDULZAMIENTO.....	54
4.3.1. Cálculo de las moles de gas a condiciones de trabajo .....	55
4.3.2. Cálculo del Volumen a condiciones de trabajo .....	56
4.3.3. Cálculo del caudal másico de la corriente gaseosa .....	57
4.3.4. Cálculo de la densidad de la corriente gaseosa a condiciones de operación .....	57
4.4. CÁLCULO DE LA CAÍDA DE PRESIÓN POR UNIDAD DE LONGITUD EN EL LECHO .....	58
4.4.1. Calculo de la velocidad superficial .....	59

4.5. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE REACTIVO (SULFATREAT) NECESARIO PARA EL PROCESO .....	60
4.5.1. Cálculo del volumen de H <sub>2</sub> S en la corriente de entrada .....	60
4.5.2. Cálculo del volumen de H <sub>2</sub> S en la corriente de salida .....	61
4.5.3. Cálculo del volumen de H <sub>2</sub> S que se debe remover de la corriente de ingreso .....	61
4.5.4. Cálculo de la cantidad de S que se debe remover en un día .....	62
4.5.4.1. Cálculo de la cantidad de H <sub>2</sub> S que ingresa con la corriente de entrada .....	62
4.5.4.2. Cálculo de la densidad del H <sub>2</sub> S a las condiciones de operación .....	62
4.5.5. Cálculo de la cantidad de H <sub>2</sub> S que se debe retener en el reactor .....	62
4.5.6. Cálculo del Volumen de reactivo (Sulfatreat) necesario para el proceso .....	63
4.6. CÁLCULO DE LA ALTURA DEL LECHO .....	64
4.7. CÁLCULO DE LA CAÍDA DE PRESIÓN EN TODO EL LECHO .....	65
4.8. CÁLCULO DE LA ALTURA DE LA TORRE .....	65
4.9. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD MÍNIMA DE FLUIDIZACIÓN .....	66
4.10. CÁLCULO DEL NÚMERO DE RE <sub>P</sub> .....	68
4.11. CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO DE LA CONCENTRACIÓN MÁXIMA DE	69
5. ANALISIS Y EVALUACIÓN DE PARAMETROS .....	72
5.2. CANTIDAD DE REACTIVO SULFATREAT EN RELACIÓN AL DIÁMETRO .....	73
6. ANÁLISIS ECONÓMICO. ALTERNATIVAS EVALUADAS Y EL MÉTODO PROPUESTO (SULFATREAT) .....	75
6.1. COMPARACIÓN COSTOS DE INVERSIÓN .....	75
6.2. COSTOS DEL REACTIVO SOLIDO GRANULAR MÉTODO SULFATREAT	76
7. CONCLUSIONES .....	78
8. RECOMENDACIONES .....	81
BIBLIOGRAFIA .....	83

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Toxicidad del ácido sulfhídrico (H <sub>2</sub> S).....	29
Tabla 2. Componentes del Gas Natural.....	33
Tabla 3. Comparación entre las diferentes tecnologías. ....	43
Tabla 4. Instrumentación recomendada en el proceso Sulfatreat. ....	49
Tabla 5. Composición del gas de entrada.....	52
Tabla 6. Datos adicionales del gas .....	52
Tabla 7. Datos adicionales del H <sub>2</sub> S y SO <sub>2</sub> a C.N (60°F y 1 atm) .....	52
Tabla 8. Datos del proceso. ....	53
Tabla 9. Consumo promedio Concentración H <sub>2</sub> S.....	54
Tabla 10. Datos del Reactivo (Sulfatreat). ....	55
Tabla 11. Viscosidad del fluido y Diámetro del sólido. ....	58
Tabla 12. Cálculos de diseño a diferentes $\Phi$ de la torre de endulzamiento para un tiempo de vida útil de Sulfatreat de 90 días .....	72
Tabla 13. Periodo de cambio de SULFATREAT según diámetros ( $\Phi$ ) efectivos. ...	74
Tabla 14. Promedio de costos fijos y variables Tecnologías analizadas .....	75
Tabla 15. Equipos para la instalación de un reactor SULFATREAT. ....	76
Tabla 16. Costo de Reactivo SULFATREAT programado para dos años.....	77

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Distribución Plantas Refinería Caso Estudio .....	19
Figura 2. Distribución Red de Gas Combustible. Refinería Caso Estudio .....	20
Figura 3. Corrosión generalizada por presencia de H <sub>2</sub> S – Boquilla quemador .....	21
Figura 4. Corrosión generalizada por presencia de H <sub>2</sub> S – Calderas .....	21
Figura 5. Procesos de desulfuración de Gas .....	34
Figura 6. Esquema General de tratamiento con Sulfatreat .....	44
Figura 7. Esquema de una columna empacada con Sulfatreat. ....	46
Figura 8. Disposición de lechos de Sulfatreat en serie o paralelo.....	47

## RESUMEN

**TITULO:** PROPUESTA TECNICO ECONOMICA PARA LA REMOCION DE H<sub>2</sub>S DEL GAS RESIDUAL DE PLANTAS DE PROCESO DE UNA REFINERIA. CASO ESTUDIO.\*

**AUTOR:** MENDOZA VILLABONA, OSCAR ALONSO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Ácido Sulhídrico, procesos de remoción, plantas, parafina, corrosión, eficiencia, tecnologías.

### DESCRIPCIÓN

El presente trabajo investigativo tiene por objetivo plantear una propuesta técnico económica para la remoción del H<sub>2</sub>S de una corriente gaseosa utilizada como combustible, reduciendo la contaminación de compuestos ácidos, especialmente aquel que causa mayores problemas por sus efectos a la salud y medio ambiente como es el ácido sulfhídrico. En cumplimiento de los objetivos planteados se compararon las diferentes tecnologías existentes para la remoción del gas y/o recuperación de azufre, con el fin de seleccionar la más conveniente desde el punto de vista técnico económico analizando sus ventajas y desventajas frente a los procesos que se realizan en la refinería del caso estudio.

Se recopiló información de composición y propiedades fisicoquímicas de la corriente gaseosa, y variables del proceso como Presión, Temperatura y Flujo. Se visualizó un nuevo proceso de endulzamiento del gas en función del requerimiento en la concentración de H<sub>2</sub>S a la salida del proceso basada en la Normativa Ambiental y de Seguridad Ocupacional.

Finalmente se realizó el diseño de una columna de endulzamiento de un gas combustible, que tiene un lecho reactivo en estado sólido-granular denominado Sulfatreat. Se realizaron cálculos y se determinó que las dimensiones óptimas de la columna de endulzamiento son: Diámetro de 1.6 m, altura de lecho de Sulfatreat de 14.051 m y altura total de la columna de 14.851 m, para tratar 1.383.370 SCFD de gas con 1067.5 ppm de H<sub>2</sub>S y obtener a la salida del proceso una concentración de 0.001 ppm de H<sub>2</sub>S con un tiempo de vida útil del lecho de 90 días.

Haciendo un análisis económico, se obtuvo que la inversión inicial para la columna diseñada es de \$ 1.488.639.396, (496213 USD) con un costo operativo 83% más económico si se compara con el proceso Clauss y un 71% menor al costo asociado al proceso Stretford.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Julio Cesar Pérez Angulo. Esp. en ingeniería del Gas

## ABSTRACT

**TITLE:** ECONOMIC TECHNICAL PROPOSAL FOR THE REMOVAL OF H<sub>2</sub>S FROM RESIDUAL GAS FROM PROCESSING PLANTS OF A REFINERY. CASE STUDY.\*

**AUTHORS:** MENDOZA VILLABONA, OSCAR ALONSO \*\*

**KEYWORDS:** Sulfhydic Acid, Removal Processes, Plants, Paraffin, Corrosion, Efficiency, Technologies

### DESCRIPTION

The objective of the present research is to propose an economical technical proposal for the removal of H<sub>2</sub>S from a gaseous stream as a fuel, in order to improve the sweetening process, reducing the contamination of acidic compounds, especially those causing major problems by their Negative effects on health and environment such as hydrogen sulfide. In compliance with the objectives set, the new technologies for the elimination of gas and / or recovery of sulfur are compared, in order to select the most convenient from the technical economic point of view by analyzing their advantages and disadvantages in relation to the processes that are Realization in the refinery of the study case.

Composition information and physicochemical properties of the gas stream were collected, as well as process variables such as Pressure, Temperature and Flow. A new process of gas sweetening was visualized in the function of the requirement in the concentration of H<sub>2</sub>S at the exit of the process based on the Environmental and Occupational Safety Regulations.

Finally, the design of a gas fuel sweetening column was carried out, which has a solid-granular reactive bed called Sulfatreat. 1.6m diameter, Sulfatreat bed height of 14,051m total column height of 14,851m, to treat 1,383,370 SCFD (standard standard feet of journals) Gas with 1067.5 ppm H<sub>2</sub>S and get the output of the Process a concentration of 0.001 ppm H<sub>2</sub>S with a 90-day bed shelf life.

By making an economic analysis, it was obtained that the initial investment for the column designed \$ 1,488,639,396, (496213 USD) with an operating cost 83% cheaper compared to the Claus process and 71% less cost associated with the Stretford Process.

---

\* Graduation project

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Julio Cesar Pérez Angulo. Eng. In Gas Engineering

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo investigativo fue desarrollado en un complejo industrial dedicado a la refinación de petróleo crudo con una capacidad instalada para el tratamiento de 250.000 barriles por día de crudo. Este complejo está dividido en diferentes unidades de tratamiento que procesan diferentes productos como gasolina, jet, diésel y productos petroquímicos como el benceno, ciclohexano, polietileno, propileno grado refinería (PGR) entre otros. En el proceso desarrollado para la conversión del crudo a los productos anteriormente mencionados, se generan diferentes subproductos, los cuales requieren de un manejo adecuado, especialmente cuando se evidencia la presencia de componentes como el sulfuro de hidrogeno (H<sub>2</sub>S); el cual tiene el potencial para desencadenar diferentes eventos de seguridad de procesos.

En la búsqueda por disminuir los tipos de riesgos asociados principalmente al sulfuro de hidrogeno (H<sub>2</sub>S); el presente trabajo de monografía propone un método de endulzamiento que brinda las bases de cálculo y diseño para el mejoramiento de los procesos que actualmente se realizan en la refinería del caso estudio y a su vez plantea los argumentos técnicos y económicos para la puesta en marcha de la alternativa tecnológica planteada.

Teniendo en cuenta que en el mercado existen diferentes alternativas tecnológicas para el manejo, remoción y/o eliminación del Sulfuro de Hidrogeno (H<sub>2</sub>S); para la elección de una alternativa en particular, el presente caso estudio, realizó un análisis de las diferentes tecnologías, profundizando en el estudio principales variables relacionadas con la complejidad del proceso. (Número de equipos y complejidad de la tecnología), sus riesgos, el impacto ambiental generado (cantidad de azufre recuperado y/o removido) y los parámetros de mercado que inciden en la utilidad y economía de la alternativa seleccionada.

Finalmente, una vez evaluadas las variables y los parámetros descritos, y teniendo en cuenta el objetivo general y los objetivos específicos planteados en el plan de acción aprobado por la universidad, se propone un diseño de un equipo de adsorción basado en un lecho de reactivo sólido denominado SULFATREAT<sup>1</sup>. Esta tecnología posee una instalación sencilla y económica ya que no se requiere el diseño de sofisticadas y costosas plantas de tratamiento, a su vez elimina los riesgos de derrames y contaminación que se podrían desencadenar con la utilización de secuestrantes líquidos.

Los cálculos del equipo a diseñar se fundamentaron en las diferentes cromatografías realizadas al gas residual, con la cual se realizan los diferentes balances de materia, ecuaciones derivadas de estos balances específicas para la adsorción a condiciones reales de operación.

Finalmente se realizó la respectiva evaluación económica, respecto al nuevo proceso y diseño de la columna de endulzamiento del gas combustible, determinando la factibilidad para ser implementado, resultando un proceso más eficiente mejorando las características del gas combustible a la salida de la columna.

---

<sup>1</sup> M-I SWACO (headquarters) 5950 North Course Drive. Houston; Technology Center.

## 1. GENERALIDADES DEL PROYECTO

### 1.1 CONTEXTUALIZACIÓN DE LA SITUACIÓN

La refinería del caso estudio, es un complejo industrial con una capacidad instalada de 250.000 BPD de crudo que se procesan para obtener productos como gasolina, jet, diésel y productos petroquímicos como el benceno, ciclohexano, polietileno, propileno grado refinería (PGR) entre otros, actualmente se está presentando deterioro en la integridad de los equipos (calderas) a causa del alto contenido de H<sub>2</sub>S en el gas residual de plantas de proceso que se desvía al sistema de gas combustible, el cual sumado a la falta de un tratamiento eficiente, se encuentra afectando el proceso de combustión de las calderas, con la consecuente pérdida de su poder calorífico.

En la actualidad el gas residual de dichas unidades con contenido alto contenido de H<sub>2</sub>S, es enviado al cabezal de gas combustible para posteriormente ser quemado en hornos y calderas de la refinería; como producto de la combustión se generan óxidos de azufre como el SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> que son emitidos a la atmosfera como gases de chimenea los cuales son altamente contaminantes.

De continuar la situación anterior se verá severamente afectada la integridad de todas aquellas plantas y facilidades que se alimentan con dicho gas combustible, además de afectar la salud de las personas debido a la exposición prolongada a estos ambientes y pérdidas económicas por combustión deficiente.

Estudios realizados<sup>2</sup> plantean la alternativa de recuperar los gases de una unidad de craking y llevarlos a la planta de tratamiento de gas con aminas de otra unidad

---

<sup>2</sup> REMOLINA CAMPOS S. Planeamiento y selección de alternativas para la eliminación de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) de la red de gas combustible de la GRB. Bucaramanga 2013. Trabajo de grado (ingeniería química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico químicas. Escuela de ingeniería química.

de craqueo existente en la refinería para allí remover el H<sub>2</sub>S, previa ampliación de la sección de aminas de la unidad de craking que recibiría los gases recuperados para tal fin o como lo plantea la presente monografía, diseñar una torre de endulzamiento con un lecho de reactivo sólido granular no regenerativo. El H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> son indeseables ya que causan corrosión y reducen el poder calorífico del gas el cual determina el valor en las ventas. Además, el H<sub>2</sub>S puede ser letal en pequeñas cantidades<sup>3</sup>.

De acuerdo al Resolución Número 909 del 05 de junio de 2008 del Ministerio del Medio Ambiente de Colombia, se tiene un LMP (Límite Máximo Permisible) de concentración de SO<sub>2</sub> para actividades industriales de 550 mg/m<sup>3</sup>; equivalentes 20,11 ppm<sup>4</sup>.

Con el ánimo de darle un manejo adecuado al H<sub>2</sub>S que se envía al cabezal de gas combustible se presenta una propuesta técnico económica para remover el H<sub>2</sub>S a dicho gas en la refinería, basado en el análisis de las diferentes tecnologías para remoción de H<sub>2</sub>S.

---

<sup>3</sup> Hydrogen Sulfide. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices (2010)

<sup>4</sup> Recomendación del Comité Científico de los Límites de Exposición Ocupacional del Sulfuro de Hidrógeno. SCOEL/SUM/124. June 2007.

## **1.2 METODOLOGIA Y ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN**

La metodología general se soporta en la obtención de información teórica acerca las diferentes tecnologías utilizadas para la remoción, eliminación del H<sub>2</sub>S de las corrientes de un gas combustibles, se analizaran los diferentes procesos de endulzamiento y los problemas que el manejo de los gases ácidos generan en las facilidades de una refinería de crudo.

Para lograr el objetivo general se revisaran las variables y parámetros actuales que inciden en la eficiencia del proceso para diseñar una propuesta que coadyuve al mejoramiento de las actuales condiciones.

La secuencia lógica utilizada en el desarrollo de este proyecto se puede explicar mediante la documentación de los 4 objetivos específicos planteados.

### **1.2.1 Capítulo I. Diagnostico General y conceptualización de los problemas ocasionados por el H<sub>2</sub>S en la refinería del caso estudio.**

- Contextualizar el alcance de la metodología con datos e información pertinente a la refinería del caso estudio.
- Documentar los principales conceptos y términos relacionados con las características principales del ácido sulfhídrico y el endulzamiento del gas acido.

### **1.2.2 Capitulo II. Análisis de las Tecnologías existentes para remoción y/o eliminación De H<sub>2</sub>S**

- Documentar las diferentes tecnologías para remoción de H<sub>2</sub>S, que se pueden implementar en la refinería del caso estudio.
- Análisis comparativo de las tecnologías documentadas.
- Caracterización del nuevo proceso de endulzamiento de acuerdo al volumen de gas a tratar y porcentaje de H<sub>2</sub>S a remover.

### **1.2.3 Capitulo III. Determinación del volumen de gas a tratar y los cálculos asociados al diseño de la propuesta tecnológica seleccionada.**

- Realizar los cálculos de los volúmenes de gas requeridos según las condiciones de trabajo del caso estudio.
- Realiza cálculos de los parámetros y condiciones del proceso a desarrollar según la tecnología seleccionada.

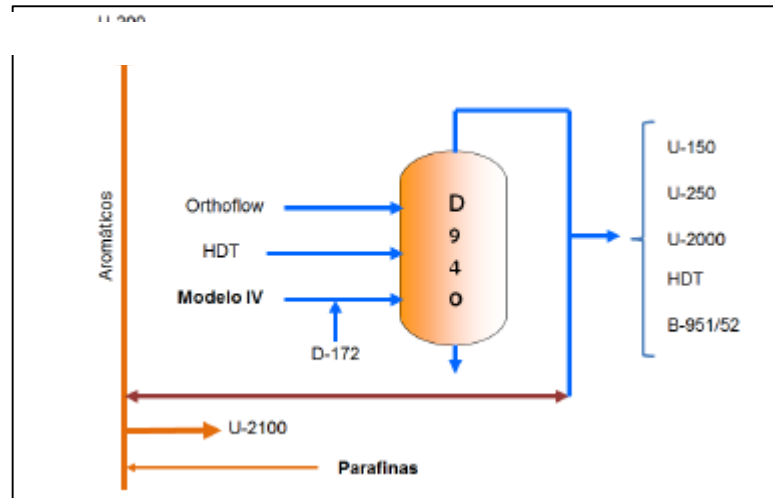
### **1.2.4 Capitulo IV. Análisis económico del método existente y las alternativas de remoción y/o eliminación de H<sub>2</sub>S analizadas.**

- Comparación de los costos fijos y variables del método propuesto y las tecnologías revisadas
- Calcular los costos de la tecnología propuesta.



residual con alto contenido de H<sub>2</sub>S, tales como las plantas de Destilación atmosférica, craqueo térmico o catalítico, hidrotratamiento y los tambores de gas combustible (facilidad que recibe gas combustible de las planta de craqueo, hidrotratamiento y parafinas)

Figura 2. Distribución Red de Gas Combustible. Refinería Caso Estudio



Fuente: REMOLINA CAMPOS S. Planeamiento y selección de alternativas para la eliminación de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) de la red de gas combustible de la GRB. Bucaramanga 2013. Trabajo de grado (ingeniería química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico químicas. Escuela de ingeniería química.

**2.1.1. Caracterización y delimitación del problema.** Teniendo en cuenta las últimas cromatografías realizadas; se halló la presencia de H<sub>2</sub>S en promedio de 0,10675% V (1069.8 ppm), lo que infiere la necesidad de contar con tecnologías de remoción, eliminación y/o purificación de gases debido a los impactos negativos que se están generando principalmente en el área de Calderas, tal y como se evidencia en las figuras 3 y 4. Las cuales presentan corrosión generalizada asociada a la formación de depósitos con alto contenido de azufre, que dañan la

metalurgia del sistema, lo cual afecta el normal funcionamiento de las mismas y disminuye la eficiencia del proceso, sumado a los impactos ambientales y las pérdidas económicas asociadas a una menor integridad de los equipos y por ende mayores costos en reparaciones y/o mantenimientos.

Figura 3. Corrosión generalizada por presencia de H<sub>2</sub>S – Boquilla quemador



Fuente: Propia. (Fotografía área calderas)

Figura 4. Corrosión generalizada por presencia de H<sub>2</sub>S – Calderas



Fuente: Propia. (Fotografía tubos calentador de aire)

**2.1.2. Diagnóstico y condiciones actuales.** La refinería del caso estudio posee (5) cinco unidades de tratamiento químico (absorción con amina), (3) tres recuperadoras de azufre, (1) una Planta de Ácido y (2) dos unidades de Aguas Agrías con el objetivo de dar un adecuado manejo al H<sub>2</sub>S. Sin embargo, en el diagnóstico realizado se evidenció que existe una corriente de gas que no tiene tratamiento aun, sale de la planta hacia el sistema de gas combustible

### **2.1.3. Conceptualización**

*2.1.3.1. Aspectos generales del H<sub>2</sub>S.* El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, inflamable y extremadamente peligroso con un olor similar al "huevo en descomposición" y puede ser producido por la descomposición de materia orgánica y desechos humanos/animales (por ejemplo, aguas negras)<sup>5</sup>, es más pesado que el aire y puede acumularse en áreas bajas y cerradas, pobremente ventiladas, como sótanos, bocas de registros, bóvedas subterráneas etc.

---

<sup>5</sup> Arenaz JC. NTP 320: Umbrales olfativos y seguridad de sustancias químicas peligrosas. Madrid: Centro Nacional de Condiciones de Trabajo. Instituto Nacional de Higiene y Seguridad en el Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales - España; 2011.

El sulfuro de hidrógeno es un poco más pesado que el aire, una mezcla de H<sub>2</sub>S y el aire es explosiva. El sulfuro de hidrógeno y el oxígeno se queman con una llama azul para formar dióxido de azufre y agua. En general, el sulfuro de hidrógeno actúa como un agente reductor. A alta temperatura o en presencia de catalizadores, el dióxido de azufre se puede hacer reaccionar con sulfuro de hidrógeno para formar azufre elemental y agua. Esta reacción es explotada en el proceso de Claus, y es la principal forma de convertir el sulfuro de hidrógeno en azufre elemental<sup>6</sup>.

El sulfuro de hidrógeno es ligeramente soluble en agua y actúa como un ácido débil, dando el ion hidrosulfuro HS<sup>-</sup>. Una solución de sulfuro de hidrógeno en agua, conocido como ácido sulfhídrico, es inicialmente clara pero en el transcurso del tiempo se vuelve más turbia. Esto es debido a la lenta reacción de sulfuro de hidrógeno con el oxígeno disuelto en el agua, produciendo azufre elemental, que se separa por precipitación. El dianión sulfuro S<sup>2-</sup> existe sólo en soluciones acuosas fuertemente alcalinas; es excepcionalmente básico con un pK<sub>a</sub> > 14.

*2.1.3.2. Propiedades del H<sub>2</sub>S.* El sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) es un gas incoloro y muy tóxico, se le conoce, entre otros nombres, como: ácido hidrosulfúrico, gas de alcantarilla y ácido sulfhídrico.<sup>7</sup>

En el siguiente listado se detallan algunas de las propiedades físico-químicas más importantes:

- Fórmula: H<sub>2</sub>S
- Peso molecular: 34,08
- Punto de ebullición: -60,7°C
- Punto de fusión: -85°C
- Presión de vapor a 20°C: 18,8 bar

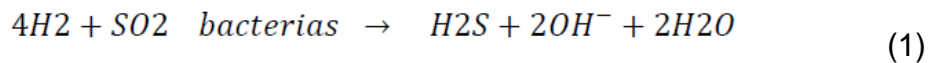
---

<sup>6</sup> Whitten K, Davis R, Peck L. Química General. MADRID: Mc Graw Hill; 1998.

<sup>7</sup> Reid R, Sherwood TK. Propiedades de los Gases y Líquidos. México.: Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana; 1968

- Coeficiente de Henry a 25°C (mol·m<sup>3</sup> ) aire/(mol·m<sup>3</sup> )agua): 0,41
- Solubilidad en agua (g/100ml): 437 ml (0°C), 186 ml (40°C)
- Densidad relativa de vapor (aire=1): 1,19
- Punto de inflamación: gas inflamable
- Temperatura de autoignición: 260°C
- Limites de explosividad (% en volumen en el aire): 4,3 – 45,5
- • Factor de conversión: 1 ppmv =1,39 mg m<sup>3</sup> (25°C)
- Umbral de detección: entre 0,0005 y 1 ppmv

2.1.3.3. *Fuentes de H<sub>2</sub>S*. El azufre proviene principalmente de la descomposición de residuos orgánicos, y se observa que, a lo largo del tiempo y de su enterramiento, los crudos de petróleo pierden su azufre bajo la forma de H<sub>2</sub>S, que se encuentra en el gas asociado, quedando disuelta una pequeña parte en el líquido. Otro origen posible del H<sub>2</sub>S es la reducción de los sulfatos por el hidrógeno bajo la acción de las bacterias del tipo desulforibrio desulfuricans. El Hidrógeno proviene del crudo y los iones sulfatos están presentes en las rocas del yacimiento.<sup>8</sup>



Pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno se producen en el petróleo crudo, pero el gas natural puede contener hasta 90% de este gas. El sulfuro de hidrógeno a menudo puede estar presente de forma natural en el agua de pozo, como resultado de la acción de las bacterias reductoras de sulfato.

Alrededor del 10% de las emisiones globales totales de H<sub>2</sub>S se debe a la actividad humana. Con mucho, la más grande ruta industrial para el H<sub>2</sub>S se produce en las refinerías de petróleo: El proceso de hidro desulfuración libera azufre a partir del petróleo por la acción del hidrógeno. El H<sub>2</sub>S resultante se convierte en azufre

---

<sup>8</sup> El Refino de Petróleo, Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación, Jean Pierre Wauquier, Ediciones Dias Santos, Primera Edición,

elemental por combustión parcial a través del proceso de Claus, que es una fuente importante de azufre elemental. Otras fuentes antropogénicas de sulfuro de hidrógeno incluyen hornos de coque, fábricas de papel, y curtiembres. El H<sub>2</sub>S surge desde prácticamente cualquier lugar donde el azufre elemental se pone en contacto con el material orgánico, especialmente a altas temperaturas.<sup>9</sup>

El sulfuro de hidrógeno es más comúnmente obtenido por su separación del gas amargo, que es el gas natural con alto contenido de H<sub>2</sub>S. También puede ser producido por reacción de gas hidrógeno con azufre elemental fundido a aproximadamente 450°C. Los hidrocarburos pueden reemplazar al hidrógeno en este proceso

#### 2.1.3.4. Utilización del H<sub>2</sub>S

- **Producción de compuestos Thioorganic.** Varios compuestos orgánicos de azufre se producen usando sulfuro de hidrógeno. Estos incluyen Metanotiol, Etanotiol y ácido Tioglicólico.
- **Sulfuros de metales alcalinos.** Al combinarse con bases de metal alcalino, sulfuro de hidrógeno se convierte en hidrosulfuros alcalinos tales como hidrosulfuro de sodio y sulfuro de sodio, que se utilizan en la degradación de biopolímeros. La depilación de pieles y la deslignificación de la pulpa por el proceso Kraft tanto se efectuará mediante sulfuros alcalinos.
- **Química analítica.** Durante más de un siglo, el sulfuro de hidrógeno fue importante en la química analítica, el análisis cualitativo inorgánico de iones metálicos. En estos análisis, iones de metales pesados se precipitan de la solución después de la exposición al H<sub>2</sub>S. Los componentes del precipitado

---

<sup>9</sup> Ramírez M, Cantero D, Gómez JM. Viabilidad de un Proceso para la Eliminación Conjunta de H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub> Contenido en Efluentes Gaseosos. Cádiz: Universidad de Cádiz - Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnología del Medio Ambiente; 2007.

resultante se redisuelven con cierta selectividad. Para uso en laboratorio a pequeña escala en la química analítica, el uso de tioacetamida ha reemplazado H<sub>2</sub>S como una fuente de iones sulfuro.<sup>10</sup>

- **Precursor de Sulfuros Metálicos.** Como se indicó anteriormente, muchos iones metálicos reaccionan con sulfuro de hidrógeno para dar los correspondientes sulfuros metálicos. Esta conversión es ampliamente explotada. Por ejemplo, los gases o aguas contaminadas por el sulfuro de hidrógeno se pueden limpiar con óxidos de metal. En la purificación de minerales metálicos por flotación, polvos minerales son a menudo tratados con sulfuro de hidrógeno para mejorar la separación.
- **Aplicaciones Diversas.** El sulfuro de hidrógeno es usado o se encuentra en granjas (generalmente como desinfectante agrícola), en la elaboración de la cerveza, en curtidos, fabricación de pegamentos, vulcanizado de goma, procesos de recuperación de metales, exploración y procesamiento del petróleo y gas, en la fabricación de rayón o seda artificial, en litografía y fotograbado, en las plantas de preparación de las pieles y fabricación de fieltro, en hornos de fertilizantes, factorías de azúcar de remolacha, química analítica y producción de tintes<sup>11</sup>

*2.1.3.5. Riesgos Generales de Seguridad.* El ácido sulfhídrico es extremadamente tóxico y puede causar intoxicaciones e incluso la muerte, no sólo en áreas de trabajo, sino también en áreas de acumulación natural como cisternas o drenajes. Es un irritante de las membranas mucosas y del tracto respiratorio. El edema pulmonar puede ocurrir de manera inmediata luego de exposición a altas concentraciones. Los síntomas de una exposición aguda incluyen náusea, dolor de cabeza, delirio, disturbios del equilibrio, temblores, convulsiones e irritación de ojos

---

<sup>10</sup> PERRY, Robert y GREEN, Don. Chemical Engineers Handbook. Séptima edición. Capítulo II. Mc Graw Hill. United States of América. 1999. 374p

<sup>11</sup> SPEIGHT, James G. Natural Gas - A Basic Handbook. Gulf Publishing Company. Houston-Texas. 2007.

y piel. Es absorbido por los pulmones (órgano blanco); puede ocurrir una absorción cutánea pero es mínima. La exposición por cualquier ruta puede causar efectos sistémicos<sup>12</sup>

*2.1.3.6. Riesgos de asimilación:* Existen tres rutas de asimilación del H<sub>2</sub>S por el cuerpo humano: oxidación, metilación y reacciones con metaloproteínas. El principal camino de asimilación es el de oxidación, ya que al pH fisiológico (7,4) aproximadamente el 69% del H<sub>2</sub>S se encuentra ionizado (HS<sup>-</sup>). Como producto principal del metabolismo se obtiene el sulfato, aunque también se ha aislado tiosulfato de tejidos expuestos al H<sub>2</sub>S (EPA., 2003). La principal ruta de eliminación del cuerpo es mediante la orina; trabajadores voluntarios expuestos a concentraciones de 8, 18 y 30 ppmv durante 30-45 minutos dieron positivo en tiosulfato al analizar muestras de orina<sup>13</sup>

*2.1.3.7. Riesgo de Inhalación:* Los primeros síntomas de intoxicación, de manera general, son: náusea, vómito, diarrea, irritación de la piel, lagrimeo, falta de olfato, fotofobia y visión nublada. Los síntomas de una intoxicación aguda son: taquicardia (aumento de la velocidad cardiaca) o bradicardia (disminución de la velocidad cardiaca), hipotensión (presión sanguínea baja), cianosis, palpitaciones, arritmia cardiaca. Además, puede presentarse respiración corta y rápida, edema bronquial o pulmonar, depresión pulmonar y parálisis respiratoria. Los efectos neurológicos en estos casos son irritabilidad, vértigo, cansancio, confusión, delirio, amnesia, dolor de cabeza y sudoración. Se presentan también calambres musculares, temblores, salivación excesiva, tos, convulsiones y coma.<sup>14</sup>

---

<sup>12</sup> MARTÍN.RAMÍREZ.MUÑOZ. Viabilidad de un proceso para la Eliminación conjunta de h<sub>2</sub>s y nh<sub>3</sub> contenido en efluentes gaseosos. 2007.

<sup>13</sup> Universidad de Cantabria. Fisiología Humana. Sentidos Especiales: Visión, Gusto, Olfato, Audición y Equilibrio: Citado el 5 de Mayo de 2017.

<sup>14</sup> Universidad de Cantabria. Fisiología Humana. Sentidos Especiales: Visión, Gusto, Olfato, Audición y Equilibrio: Citado el 5 de Mayo de 2017.

*2.1.3.8. Efectos crónicos.* Las exposiciones severas que no resultan en muerte pueden causar síntomas a largo plazo tales como pérdida de la memoria, parálisis de músculos faciales, o daño del tejido fino del nervio. La sobreexposición crónica puede causar daño de ojo permanente. El sulfuro de hidrógeno está listado por la NTP, OSHA, o IARC como cancerígeno.

*2.1.3.9. Toxicidad.* El sulfuro de hidrógeno se considera un veneno de amplio espectro, lo que significa que puede envenenar a varios sistemas diferentes en el cuerpo, a pesar de que el sistema nervioso es el más afectado. La toxicidad de H<sub>2</sub>S es comparable con la de cianuro de hidrógeno. Se forma un enlace complejo con el hierro en las enzimas del citocromo mitocondrial, evitando de este modo la respiración celular.

Dado que el sulfuro de hidrógeno se produce naturalmente en el cuerpo, el medio ambiente y el intestino, existen enzimas en el cuerpo capaz de desintoxicación por oxidación a sulfato. Por lo tanto, los bajos niveles de sulfuro de hidrógeno pueden ser tolerados indefinidamente.

A cierto nivel umbral, se cree que alrededor de 300 a 350 ppm promedio, las enzimas oxidativas se sienten abrumadas. Muchos detectores de gas de seguridad personal, como los utilizados por los servicios públicos, las aguas residuales y los trabajadores petroquímicos, se ponen a alarmar a valores tan bajos como 5 a 10 ppm y para entrar en alarma de alta a 15 ppm.

Una clave para el diagnóstico de intoxicación extrema H<sub>2</sub>S es la decoloración de las monedas de cobre en los bolsillos de la víctima. El tratamiento consiste en la inhalación inmediata de nitrito de amilo, inyecciones de nitrito de sodio, la inhalación de oxígeno puro, la administración de broncodilatadores para superar eventual broncoespasmo, y en algunos casos, la terapia de oxígeno hiperbárico. OHB tiene soporte anecdótico y sigue siendo controvertido.

La exposición a concentraciones más bajas puede dar lugar a irritación de los ojos, dolor de garganta y la tos, náusea, falta de aliento, y líquido en los pulmones. Estos efectos se cree que es debido al hecho de que el sulfuro de hidrógeno se combina con el álcali presente en la superficie de los tejidos húmedos para formar sulfuro de sodio, un cáustico. En la Tabla 1 se expone un cuadro en el que se aprecia los efectos a la salud del hombre por exposición durante ciertos periodos de tiempo a diferentes concentraciones, esta información es de vital importancia para aquellos trabajadores que se desenvuelven en medios contaminados con este químico.

Tabla 1. Toxicidad del ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S)

Umbral %-ppm	TIEMPO DE EXPOSICIÓN						
	0-2 Min	2-15 Min	15-30 Min	30 Min-1hora	1-4 hrs	4-8 hrs	8-48 hrs
0,005-50 0,010-100					Conjuntivitis irritación Tracto Respiratoria		
0,010-100 0,015-150		Irritación Ocular perdida del Olfato	Alteración Respiratoria. Daño Ocular Somnolencia	Irritación de garganta	Salivación Herida Ocular	Efectos Irritantes Serios	Hemorragia y Muerte
0,015-150 0,020-200		Perdida del Olfato	Irritación de garganta y Ocular	Irritación de garganta y Ocular	Respiración Difícultosa Visión Borrosa Ligeros Mareos	Efectos Irritantes Serios	Hemorragia y Muerte
0,025-250 0,035-350	Irritación Ocular Perdida del Olfato	Irritación Ocular	Secreción lagrimal dolorosa Fatiga	Mareos Catarro Nasal Dolor Ocular Resp. Difícultosa	Hemorragia y Muerte	Muerte	
0,035-350 0,045-450		Irritación Ocular Pérdida del Olfato	Respiración Difícultosa Irritación Ocular	Mayor Irritación Ocular y Nasal Embobamiento Dolor de Cabeza Ligeros Mareos	Vértigo Debilidad Mayor irritación Muerte	Muerte	
0,050-500	Tos. Colapso e	Molestia Respiratoria Irritación Ocular	Irritación Ocular Seria Palpitaciones	Dolor ocular y de Cabeza severo. Vértigo Temblores,			

0,06-600	Inconciencia	Colapso	Posible Muerte	Debilidad Muerte			
0,060-600 0,07-700 0,08-800 0,100-1000 0,150-150	Colapso Inconciencia Muerte	Colapso Inconciencia Muerte					

Fuente: UNIVERSIDAD DE CANTABRIA. Fisiología Humana. Sentidos  
Especiales: Visión, Gusto, Olfato, Audición y Equilibrio.

### **3. CAPITULO II. ANÁLISIS DE LAS TECNOLOGÍAS EXISTENTES PARA REMOCIÓN Y/O ELIMINACIÓN DE H<sub>2</sub>S**

La industria del petróleo, o petroquímica en general, es uno de los sectores de la economía más contaminantes cuando se trata de residuos peligrosos por lo que se hace necesaria la implementación de tecnologías en el diseño de equipamiento para evitar eventos no deseados tales como: vertimiento a la atmósfera de sustancias indeseables y derrames de producto contaminante. Una de las sustancias con mayor impacto medioambiental es el H<sub>2</sub>S, uno de los principales compuestos responsables de la generación de olores, para lo cual existen tecnologías de tipo fisicoquímico y biotecnológico que brindan la posibilidad de remover y/o eliminar esta sustancia de una corriente gaseosa.

#### **3.1. PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE UN GAS.**

El proceso de endulzamiento del gas natural, implica la remoción de los gases ácidos de una corriente del gas, ya sea de tipo natural y/o de proceso residual<sup>15</sup>.

El término endulzamiento es una traducción directa del inglés, en español el término correcto sería “des-acidificación”. Para que el proceso de endulzamiento del gas natural, tenga un alto grado de eficiencia, se debe comenzar por analizar los componentes de la materia prima que se va a someter a tratamiento incluyendo sus impurezas, tales como: agua, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno entre otros.<sup>16</sup>

---

<sup>15</sup> Endulzamiento de Gas, Documento de Universidad del Oriente de Venezuela, Núcleo Monogas, Escuela de Ingeniería del Petróleo, Endulzamiento de Gas Natural, Dr Fernando Pino Morales p.2.

<sup>16</sup> Universidad de Cantabria. Fisiología Humana. Sentidos Especiales: Visión, Gusto, Olfato, Audición y Equilibrio: Citado el 5 de Mayo de 2017..

El agua incide fuertemente en la composición final del gas y en la concentración de las soluciones que se utilizan en los sistemas de amina; de la misma manera, los gases ácidos, deben ser considerados en el gas de alimentación y en el gas tratado. La diferencia molar de ambas condiciones establece la cantidad de gas ácido que se va a extraer y que lógicamente define el diseño de los equipos y el proceso que se deba a utilizar, en el endulzamiento, de tal forma que sea efectivo, de fácil aplicabilidad y además económico.

El proceso de endulzamiento data desde hace muchos años. En la actualidad se dispone de procesos altamente específicos, con solventes y aditivos complejos, que inducen a mejorar las propiedades del gas mejorando la eficiencia de los procesos inherentes a cada operación industrial, permitiendo su uso en múltiples procedimientos, como es el caso del gas residual producido en una refinería de petróleo.

La eliminación del H<sub>2</sub>S de una corriente gaseosa es necesaria, debido a los problemas ambientales y de salud que este compuesto causa, además de los daños a los equipos de una planta por sus características corrosivas.

En la Tabla 2 se presenta los componentes del gas natural, con su estado natural<sup>17</sup>

---

<sup>17</sup> <http://myslide.es/documents/endulzamiento-por-adsorcion-mediante-tamices-moleculares-1.html>

Tabla 2. Componentes del Gas Natural.

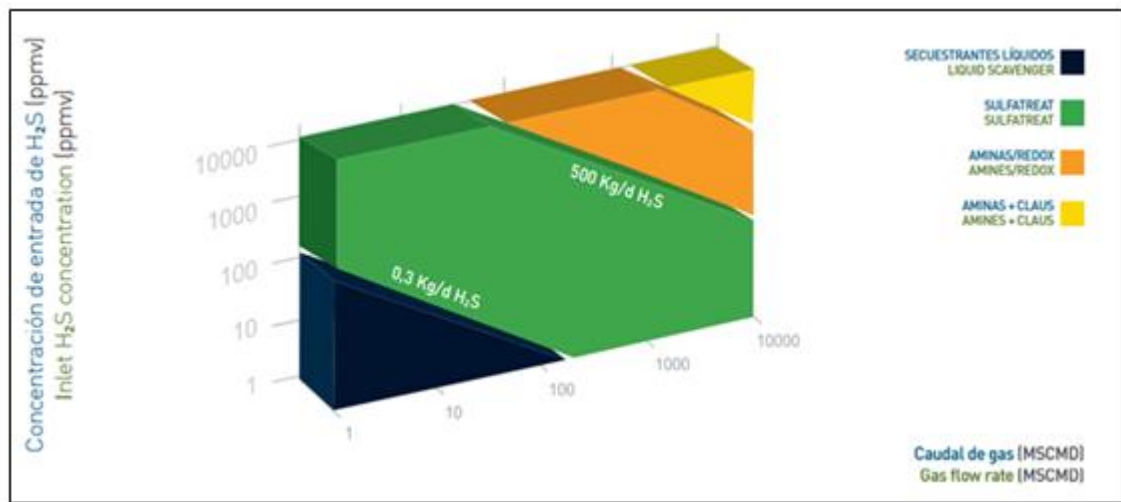
Componente	Formula Química	Estado Físico	Composición %
Metano	CH <sub>4</sub>	Gaseoso	55 @ 98
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Gaseoso	0.10 @ 20
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Gaseoso	0.05 @ 12
n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Gaseoso	0.01 @ 0.8
Iso-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Gaseoso	0.01 @ 0.8
n-Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Líquido	0.01 @ 0.8
i-Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Líquido	0.01 @ 0.8
n- Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Líquido	0.01 @ 0.5
n-Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Líquido	0.01 @ 0.4
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	Gaseoso	0.01 @ 5
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	Gaseoso	0.2 @ 30
Oxígeno	O <sub>2</sub>	Gaseoso	0.09 @ 30
Sulfuro de Hidrogeno	H <sub>2</sub> S	Gaseoso	Trazas @ 28
Helio	He	Gaseoso	Trazas @ 4

El endulzamiento del gas se hace con el fin de eliminar el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> que son gases ácidos. Como se sabe el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> son gases que pueden estar presentes en el gas natural y pueden en algunos casos, especialmente el H<sub>2</sub>S, ocasionar problemas en el manejo y procesamiento del gas; por esto hay que manejarlos de manera adecuada para llevar el contenido de estos gases ácidos a los niveles exigidos por la reglamentación colombiana, tales como los límites permisibles contenidos en la Resolución 909 del 05 de Junio de 2008.

### 3.2. TECNOLOGÍAS PARA LA REMOCIÓN Y/O ELIMINACIÓN DEL ÁCIDO SULFÚDRICO (H<sub>2</sub>S)

Los procesos de desulfurización se clasifican de acuerdo con las toneladas de azufre diarias removidas, que resultan de una combinación del caudal de gas con la concentración de azufre. Hacia los valores menores se encuentran los procesos secuestrantes, de bajo costo de instalación. Los valores más altos requieren procesos de desulfurización a altos costos de inversión.

Figura 5. Procesos de desulfuración de Gas



Fuente: flargent@flargent.com

En este capítulo se hará un análisis de algunas de las tecnologías seleccionadas para la recuperación de sulfuro de hidrógeno en la industria petroquímica. Las tecnologías que se tuvieron en cuenta fueron las siguientes:

- **Proceso de eliminación húmedo.**

Procesos de Conversión Directa (Proceso Stretford).

- **Proceso de eliminación no húmeda.**

Proceso de Claus (oxidación directa).

- **Proceso de CrystaSulf.**

- **Proceso Surfatech**

**Nota:** El endulzamiento con aminas se descarta por el alto costo que demanda hacer una planta de amina, el bajo flujo de gas y la baja presión de la corriente de gas.

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizará un análisis de cada una de las alternativas tecnológicas, analizando los parámetros preliminares que se exponen a continuación:

- Complejidad del proceso. (Número de equipos y complejidad de la tecnología).
- Peligrosidad. (Riesgos).
- Impacto medioambiental. (Cantidad de azufre recuperado y/o H<sub>2</sub>S removido).
- Mercado. (Utilidad del producto) y Economía (Tecnología)

### **3.2.1. Proceso de eliminación húmeda.**

**3.2.1.1. Procesos de conversión directa (Proceso Stretford).** El proceso consiste en remover el H<sub>2</sub>S y convertirlo a azufre elemental sin necesidad de una unidad recuperadora de azufre. El proceso utiliza reacciones de oxidación – reducción que involucra la absorción de H<sub>2</sub>S en una solución alcalina. Entre estos métodos está el proceso Stretford. Es conocido como método de conversión directa, en cuál se utiliza una solución 0.4 N de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaHCO<sub>3</sub> en agua. La relación es una función del contenido de CO<sub>2</sub> en el gas. Una de las principales ventajas del proceso es que el CO<sub>2</sub> no es afectado y continúa en el gas, lo cual algunas veces es deseable para controlar el poder calorífico del gas.

El gas ácido se introduce por el fondo de la torre contactora y realiza un contacto en contracorriente con la solución del proceso. En este proceso se pueden obtener valores de concentración de H<sub>2</sub>S tan bajos como 0.25 granos/100 PC (4PPM) hasta 1.5 PPM. Esta solución permanece en la contactora unos 10 minutos para que exista un contacto adecuado y se completen las reacciones y luego al salir por el fondo se envía a un tanque de oxidación, en el cual se inyecta oxígeno por el fondo

para que oxide el H<sub>2</sub>S a Azufre elemental; el mismo oxígeno inyectado por el fondo del tanque de oxidación envía el azufre elemental al tope del tanque de donde se puede remover. (Martín Ramírez Muñoz, 2007).

- **Complejidad del proceso:** Generalmente no es un proceso complejo ya que se basa principalmente en reacciones de oxidación-reducción que involucran la absorción de sulfuro de hidrógeno en una solución alcalina.
- **Peligrosidad:** Esta tecnología no posee un alto riesgo debido al equipamiento con que cuenta y a los parámetros de trabajo de bajas temperaturas y presiones.
- **Impacto medioambiental:** Este proceso no genera impactos significativos al medio ambiente por su alta eficiencia pero procesa pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno.
- **Mercado:** Al igual que la tecnología anterior, este producto encuentra su principal aplicación en la producción de ácido sulfúrico, como materia prima fundamental para la extracción de Ni+Co, cuyo producto final es el sulfuro de Ni+Co, el cual es altamente cotizado en el mercado internacional, por lo que constituye uno de productos líderes de exportación de nuestro país.
- **Economía:** Esta tecnología incluye una torre de absorción que trabaja en contracorriente y un tanque en el que se oxida el sulfuro de hidrógeno a azufre. Estos equipos se caracterizan por tener un costo relativamente elevado.

**3.2.2. Proceso CrystaSulf (oxidación directa).** Este proceso híbrido actualmente en desarrollo consiste en colocar un reactor catalítico para promover la oxidación directa de H<sub>2</sub>S en un 80-95 %, de tal manera que los equipos en la unidad de CrystaSulfSM aguas-abajo reducen sus dimensiones 90% o más. Además, el SO<sub>2</sub> necesario para las reacciones de fase líquida en CrystaSulf puede ser producido en el mismo reactor, simplificando aún más el proceso. Esto trae como ventaja la reducción de los costos de químicos y servicios. En general se ha determinado que los costos de inversión y operación pueden disminuir entre un 50% y un 60% con CrystaSulf-DO, lo cual hace que esta tecnología sea la más atractiva y efectiva al ser comparada con las aplicaciones típicas de Amina y Claus para una remoción de hasta 250 toneladas por día (TPD) de azufre.

- Tecnología que extiende el rango de tratamiento del proceso CrystaSulf al centro del mercado de los tratamientos con unidades Claus.
- Remueve hasta 250 toneladas por día de azufre de cualquier corriente de gas usando una unidad de oxidación directa y luego el proceso patentado CrystaSulf.
- Tratamiento directo y en un solo paso del gas ácido a cualquier presión (funciona confiablemente desde presión atmosférica hasta alta presión)
- Tecnología que brinda la confiabilidad operacional del proceso de Claus al mercado que requiere la remoción de azufre a escala media (0.1 a 25 toneladas por día).
- Proceso diseñado para cumplir rigurosas exigencias ambientales y que forma parte de las opciones que ofrece CrystaTech en tecnología ecológica.
- 90% del H<sub>2</sub>S es removido de la corriente de gas en un reactor de alta presión.

El proceso CrystaSulf es utilizado como una unidad para completar la remoción de H<sub>2</sub>S de la corriente de gas.

- **Complejidad del proceso:** Este proceso híbrido radica en colocar un reactor catalítico para promover la oxidación directa de sulfuro de hidrógeno entre un 80-95%. El dióxido de azufre necesario para las reacciones de fase líquida puede ser producido en un mismo reactor, simplificando así el proceso.
- **Peligrosidad:** El proceso tiene un riesgo medio debido a que posee un reactor catalítico que trabaja a elevadas presiones y puede provocar explosiones.
- **Impacto medioambiental:** Proceso diseñado para cumplir rigurosas exigencias ambientales y que forma parte de las opciones que ofrece CrystaTech en tecnología ecológica. Tecnología que brinda la confiabilidad operacional del proceso de Claus al mercado que requiere la remoción de azufre a escala media (0.1 a 25 toneladas por día).
- **Mercado:** En nuestro país este compuesto puede ser utilizado como fertilizante para relleno del suelo en uso agrícola o puede ser mezclado con otras corrientes de azufre. Lo que constituiría un renglón estratégico para la alimentación del país.
- **Economía:** Generalmente es un proceso costoso ya que posee un reactor catalítico el cual tiene un precio elevado en el mercado.

**3.2.3 Proceso de eliminación no húmedos. Proceso de Claus (oxidación directa).** Este proceso se caracteriza principalmente en apresar el gas ácido proveniente de la corriente superior de las unidades de tratamiento que es mezclado con una cantidad de aire y quemado en el horno de reacción de combustión. El producto gaseoso que surge del horno pasa a través de un hervidor de calor de residuo, produciendo vapor. Después de dejar el hervidor, el gas entra en el primer condensador donde el azufre se condensa y es recuperado. El gas que deja el primer condensador es recalentado por un gas caliente de combustible a la temperatura de la reacción y pasa a través de un conversor catalítico donde se forma el azufre adicional. El azufre así formado es de nuevo eliminado en el segundo condensador y recuperado. El gas se recalienta de nuevo y pasa a través de un segundo conversor catalítico para la conversión completa a azufre elemental en que está removido en el tercer condensador.

El azufre total recuperado es aproximadamente 90-95% del azufre en la alimentación por unidad. (Parkash, 2003)

- **Complejidad del proceso:** Es un proceso muy complejo debido a que posee varios reactores tipo horno donde ocurre la combustión incompleta y reactores catalíticos de cama fija. El horno donde las reacciones ocurren instantáneamente, la conversión alcanzada es de un 66% y la relación de alimentación obtenida de  $H_2S/SO_2$  a la salida es de 2 a 1, posee dos reactores catalíticos, en los cuales una disminución de la temperatura favorece la conversión, además cuenta con un ebullición, tres intercambiadores de calor y dos condensadores etc.
- **Peligrosidad:** Es altamente peligrosa esta tecnología por tener equipos de alto riesgo, tales como hornos, reactores, intercambiadores de calor, los cuales trabajan con gases altamente inflamables y a altas temperaturas

- **Impacto medioambiental:** La tecnología de Claus es la más empleada en el mundo en lo referido a la recuperación de azufre por su alta eficiencia en la conversión de azufre a partir de H<sub>2</sub>S superando en 90 %. La recuperación de este compuesto. está en dependencia del número de etapas catalíticas que tenga el proceso, el sistema de dos etapas establece el grado de recuperación de azufre de hasta el 96%, y el de tres etapas hasta el 98%, siendo el impacto al medio prácticamente despreciable.
- **Mercado:** Este producto es de alta demanda en Colombia utilizado fundamentalmente en la producción de ácido sulfúrico para la obtención de Níquel aunque no se satisface toda la demanda de esta empresa se disminuye las importaciones del producto.
- **Economía:** Según (Parkash, 2003) después de un análisis económico llegó a la conclusión de que esta tecnología es no rentable por el alto costo del equipamiento debido a que posee equipos que en el mercado internacional presentan un costo elevado tales como: reactores catalíticos de cama fija los cuales utilizan catalizadores, hornos de combustión, condensadores y un ebullición, etc. Esta se lleva a cabo por su eficiencia en la conversión de H<sub>2</sub>S en azufre y el impacto medioambiental que se logra con su alta eficiencia de trabajo

**3.2.4 Proceso de reactivo sólido (Proceso Sulfatreat).** Este componente es un material sólido arenoso recubierto con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es un compuesto selectivo hacia el sulfuro de hidrógeno, el componente no se auto-combustiona ni se regenera, también puede remover los mercaptanos de la corriente de gas. El compuesto responde al concepto de lecho seco, es de forma granular de tamaño medio. El Sulfatreat está conformado en un 50 % de (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Es un compuesto de alta selectividad para depurar la corriente de gas natural de sulfuro de hidrógeno, trabaja por lo general a una presión de 150 psia, mientras que el rango de operación de la temperatura es entre 65 a 175 °F, es capaz de trabajar hasta con caudales de

2,5 MM SCFD, y con concentraciones de sulfuro de hidrógeno desde 100 ppm hasta los 4000 ppm V. Dependiendo de las concentraciones de H<sub>2</sub>S a remover puede alcanzar una vida útil hasta de 330 días.

- **Complejidad del proceso:** El principio operativo de Sulfatreat consiste en la reacción química entre el H<sub>2</sub>S de la corriente gaseosa con el óxido de hierro, obteniéndose como productos el sulfuro ferroso (FeS<sub>2</sub>), también denominado pirita, y vapor de agua. El esquema de reacción es el siguiente:  $Fe_2O_3 + H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + H_2O$

En consecuencia el reactivo no es regenerable y debe reemplazarse cada determinado tiempo, generalmente entre uno y tres a años, disponiéndose en forma de lecho sólido. El equipamiento asociado a un reactor de Sulfatreat es también muy sencillo, justificando su preferencia operativa al no requerir ningún tipo de complejidad, como sí la tienen otras tecnologías de remoción de H<sub>2</sub>S.

- **Peligrosidad:** El sulfuro ferroso (FeS<sub>2</sub>), producto de la reacción, no es tóxico, ni corrosivo ni inflamable. La reacción es irreversible y el producto es un compuesto estable que no se descompone, por lo que el H<sub>2</sub>S es eliminado de la corriente de gas en forma irreversible. No posee equipos de alto riesgo, tales como hornos, reactores, intercambiadores de calor, los cuales trabajan con gases altamente inflamables y a altas temperaturas
- **Impacto medioambiental:** El reactivo agotado constituye un residuo especial no peligroso, cuya disposición final puede realizarse en rellenos sanitarios o en caminos. El reactivo no es tóxico, inflamable, explosivo, corrosivo o irritante, ni antes ni después de la operación, por lo que no ocasiona problemas ambientales en su disposición final ni en su manipulación, no obstante debe tenerse en cuenta que a pesar de que el producto no presenta características adsorbentes cualquier contaminante propio del gas que pudiera quedar retenido en el producto podría

modificar esta situación.

- **Mercado:** Este producto es de alta demanda en Colombia y es comercializado principalmente por las compañías M-I SWACO y Flargent.
- **Economía:** Sulfatreat es la Tecnología más Económica que los secuestrantes líquidos, En especial si la carga de H<sub>2</sub>S en la corriente es superior a 1 Kg/día. Esta tecnología es rentable por el bajo costo del equipamiento debido a que se puede trabajar con torres absorbedoras ya instaladas. El precio del reactivo depende de la densidad y el periodo de cambio que se desee, el cual puede oscilar entre los 60 y 330 días. Presenta bajo costo por kilogramo de H<sub>2</sub>S removido.

### **3.3. ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS TECNOLOGÍAS DOCUMENTADAS.**

En la tabla 3 que se relaciona a continuación se puede inferir que la tecnología de SULFATREAT es la alternativa de mayor utilidad y beneficio, teniendo en cuenta las condiciones descritas en el presente caso estudio, ya que al analizar factores como: la complejidad del proceso, el impacto medioambiental, la peligrosidad, el mercado y la economía, el método SULFATREAT mejoraría los indicadores del proceso desarrollado en la actualidad.

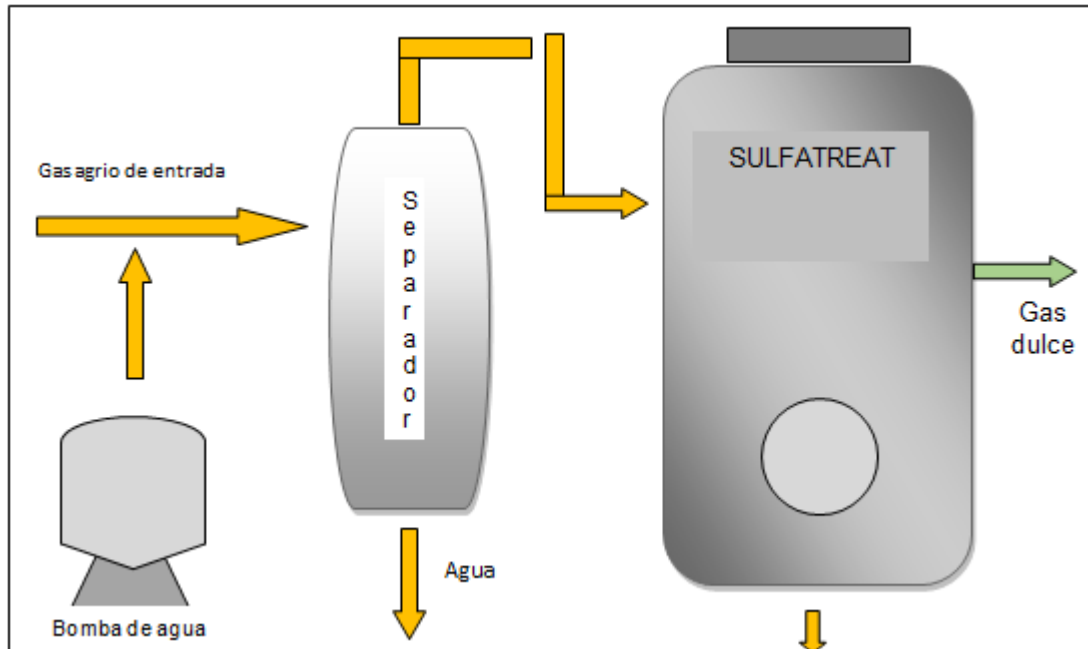
Tabla 3. Comparación entre las diferentes tecnologías.

Parámetros	Stretford	CrystaSulf	Claus	Sulfatreat
<i>Complejidad del proceso</i>	Medio (Torre, tanque )	Medio (Reactor)	Alta (hornos, reactores )	Bajo Equipamiento sencillo - Utilización de torres absorbedoras
<i>Impacto medioambiental</i>	Medio (concentraciones) de H <sub>2</sub> S de 4 ppm -.5 ppm.)	Remueve 90% de H <sub>2</sub> S	Recupera de (95-98) % de azufre.	Desde los 100 ppm hasta los 4000 ppm de H <sub>2</sub> S -
<i>Peligrosidad</i>	Medio (contiene una torre por lo que no es tan complejo)	Medio (posee un reactor catalítico)	Alta (Trabaja con hornos a elevadas temperaturas)	Bajo No toxico, No inflamable, No corrosivo
<i>Mercado</i>	Producción de sulfúrico y con este la producción de níquel	Como relleno para los suelos.	Producción de sulfúrico y con este la producción de níquel.	disposición final puede realizarse en rellenos sanitarios o para los suelos
<i>Economía</i>	Costo medio	Costo medio	Costo alto	Costo bajo. Sulfatreat es la Tecnología más Económica que los secuestrantes líquidos, En especial si la carga de H <sub>2</sub> s en la corriente es superior a 1 Kg/día

### 3.4. CARACTERIZACIÓN DEL NUEVO PROCESO DE ENDULZAMIENTO

El gas ácido proveniente de la corriente de gas combustible, ingresa a la torre absorbidora, modificada con el sistema Sulfatreat, donde el H<sub>2</sub>S reacciona irreversiblemente con el reactivo y es eliminado. Antes de su ingreso a los lechos, se debe atomizar con agua y/o de modo de lograr la saturación de la corriente, condición fundamental para la buena performance del sistema. El exceso de agua es luego removido en un separador, aguas abajo de la inyección, pues el ingreso de agua en estado líquido a los lechos daña el reactivo en forma permanente por generar canalizaciones en el mismo. El gas ingresa luego al lecho por la parte superior y lo(s) atraviesa saliendo por la conexión inferior. Durante este proceso el H<sub>2</sub>S reacciona con el Sulfatreat y es removido de la corriente. En el fondo del recipiente pueden acumularse agua (líquida) y/o otros hidrocarburos condensados, los cuales deben purgarse periódicamente

Figura 6. Esquema General de tratamiento con Sulfatreat



Fuente: flargent@flargent.

Para calcular el diámetro y la altura de los lechos, así mismo como la altura de la torre, se utilizaron hojas de cálculo (Ver Anexos); en las cuales se modelaron las diferentes variables a considerar, de acuerdo al flujo de gas y las concentraciones de H<sub>2</sub>S a remover. Adicional se modelaron los siguientes parámetros

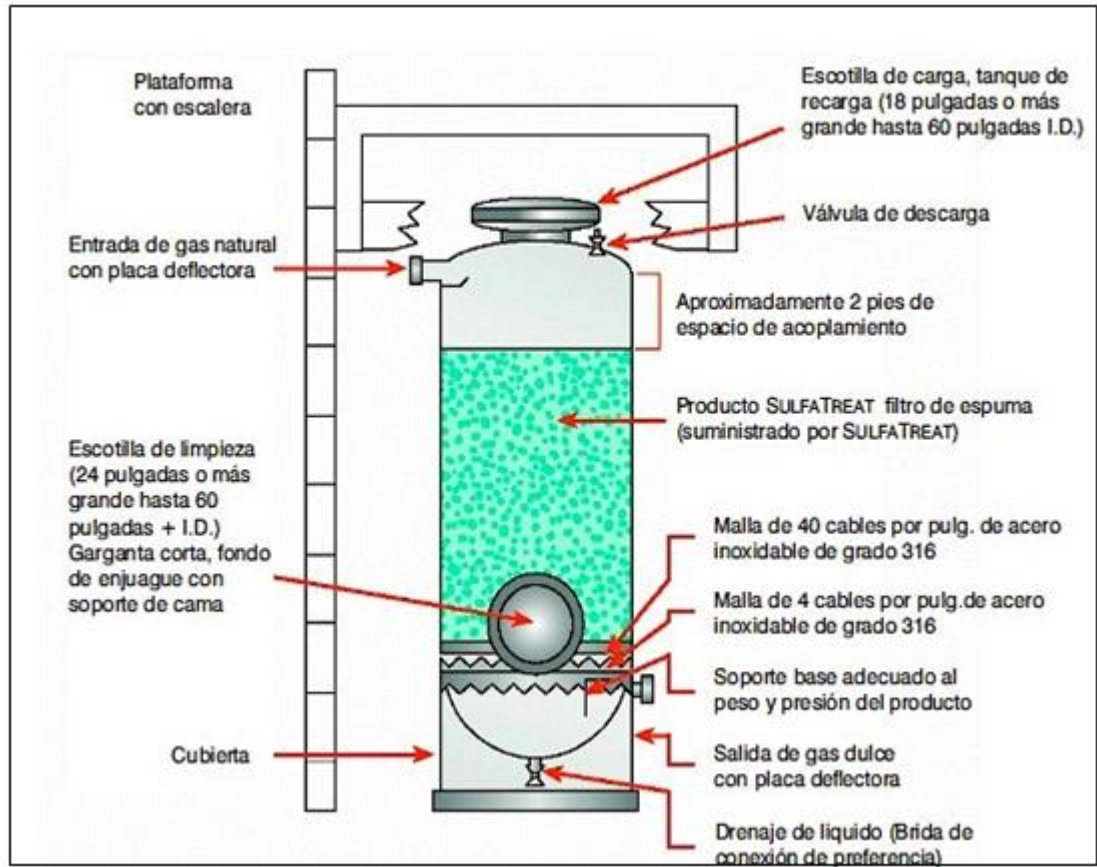
- Pérdida de presión,  $\Delta P$  Lecho (psi). Hace referencia a la pérdida de carga a través de los lechos y la cual solo incluye la ocasionada por el producto (no incluye filtros, cañerías, válvulas, etc.).
- Peso de reactivo requerido para la operación.
- Vida esperada del lecho, en días o meses hasta alcanzar la concentración de salida máxima esperada.

- El funcionamiento del reactivo se ve afectado principalmente por dos factores:
  - a) Saturación de agua: el gas debe estar saturado de agua en fase vapor, o sea que no se necesita agua líquida. De hecho cualquier líquido libre en el lecho perjudicará la operación por producir canalizaciones en el reactivo.
  - b) Temperatura: La reacción es más rápida a medida que la temperatura es mayor, por lo tanto, con altas temperaturas de diseño se tienen lechos más pequeños.

El modelo de flujo dentro de los lechos de Sulfatreat es de “tipo pistón”. La figura 7 ilustra un esquema típico de un reactor de Sulfatreat. El gas ingresa por la parte superior del lecho, generando una zona de reacción que va desplazándose hacia la parte inferior a medida que el reactivo se va agotando, y sale del reactor por la parte inferior con una concentración de H<sub>2</sub>S que es aproximadamente del 5% de la concentración de entrada, durante la mayor parte de la vida útil del reactivo.

Esta característica le confiere al sistema la capacidad de absorber variaciones instantáneas de concentración y/o caudal sin necesidad de maniobras especiales o inversiones extraordinarias en el costo de operación, en términos de costo por kilogramo de H<sub>2</sub>S removido.

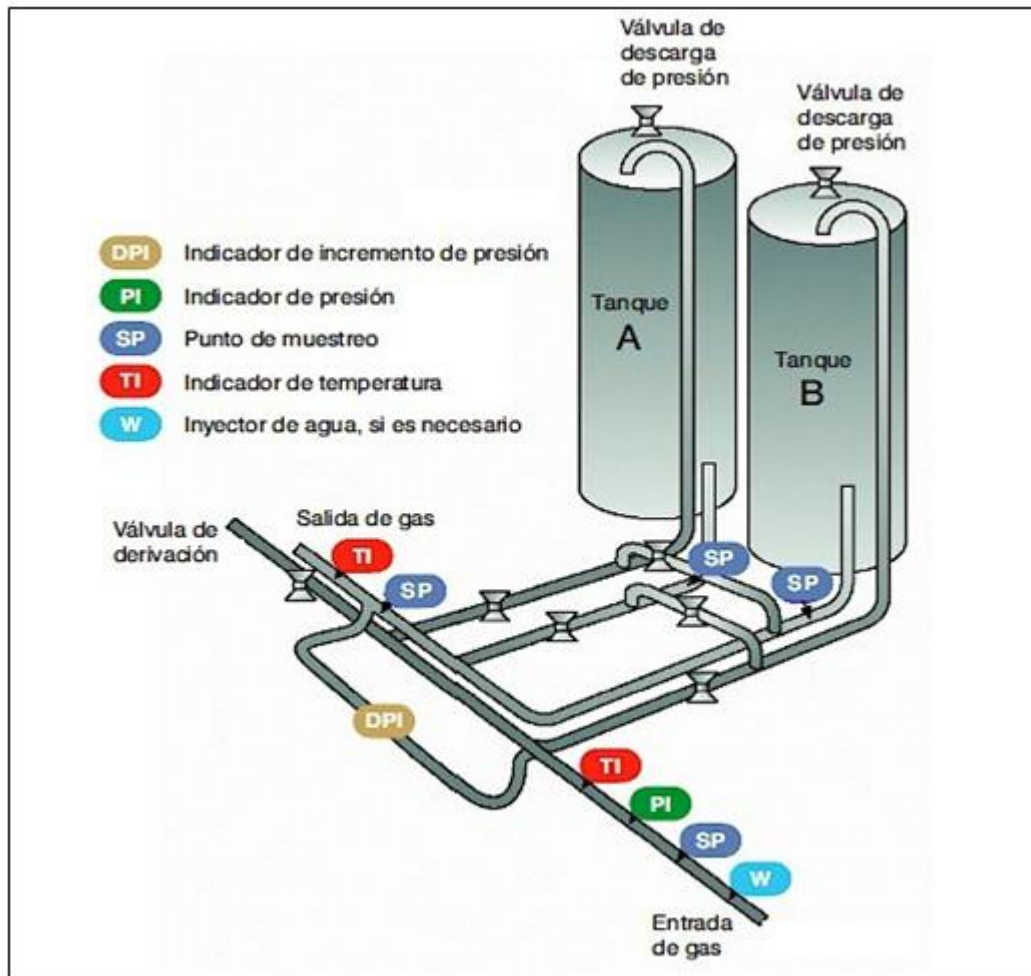
Figura 7. Esquema de una columna empacada con Sulfatreat.



Fuente: <http://www.slb.com>. Traducida al español por el autor

El sistema puede estar compuesto por uno o más reactores en configuraciones en serie o paralelo, con una instalación desde el punto de vista de tuberías e instrumentos con una configuración simple, tal como ilustra la figura 8. Los reactores no requieren facilidades internas especiales y/o adicionales a los que forman el soporte de lecho (perfilería, mallas y un disco de poliuretano), por lo cual conforman un sistema robusto que no requieren mantenimiento especializado.

Figura 8. Disposición de lechos de Sulfatreat en serie o paralelo



Fuente: <http://www.slb.com>. Traducida al español por el autor.

La figura 9, ilustra un diagrama de proceso típico de una instalación de Sulfatreat. La inyección de agua busca asegurar la saturación de agua requerida y es común en algunas situaciones agregar además un calentador para aumentar la temperatura de ingreso del gas al sistema.

- **Rangos de aplicación de la tecnología.** Sulfatreat ha desarrollado distintos tipos de reactivos basados en el mismo principio activo de óxidos de hierro y con

distintas características que los diferencia para cada tipo de aplicación. Existen diversos tipos de productos según su rango de aplicación.

- **SulfaTreat:** Producto original utilizado para tratar gas saturado al 100% con agua.
- **SulfaTreat-CHP:** Producto utilizado para tratar gas parcialmente saturado con agua.
- **SulfaTreat SELECT Premium:** Utilizado para endulzar gas seco.
- **SulfaTreat-XLP:** Producto similar al original pero con un rendimiento 2.5 veces más de vida útil.
- **SulfaTreat-CHP 410:** Aplicaciones de baja presión como salidas de humo o para control de olores.
- **SulfaTreat HC:** Utilizado para endulzar de hidrocarburos líquidos como LPG, gas licuado y/o diesel

La cantidad de reactivo requerido para la remoción del H<sub>2</sub>S depende de cada diseño y del reactivo que se escoja, aunque en general varía de 5 a 11 kg SFT/kg H<sub>2</sub>S. Cada uno con diámetro de partículas y densidades diferentes. Esta característica hace que la tecnología Sulfatreat tenga un rango de aplicabilidad que la ubica en un punto intermedio entre los secuestrantes líquidos, cuyo costo de instalación inicial es nulo a expensas de un costo de operación sensiblemente mayor, y otras tecnologías regenerativas cuya inversión inicial es alta en contrapartida con su bajo costo por kilogramo de H<sub>2</sub>S removido.

Sulfatreat brinda una tecnología más económica respecto a los secuestrantes líquidos, en especial si la carga de H<sub>2</sub>S en la corriente es superior a 1 Kg/día.

El punto óptimo de uso de Sulfatreat se encuentra en corrientes cuyo contenido de H<sub>2</sub>S se encuentra entre 10 – 150 Kg/d de H<sub>2</sub>S.

- **Instrumentación del sistema.** La siguiente información detalla la mínima instrumentación requerida para la operación confiable de los lechos:

Tabla 4. Instrumentación recomendada en el proceso Sulfatreat.

Elemento/Instrumento	Ubicación en el Sistema Sulfatreat					
	Aguas arriba de la inyección de agua	Ingreso al separador	Línea de Ingreso a la Columna Sulfatreat	Ingreso a la Columna de Sulfatreat	Salida de la columna de Sulfatreat	Línea de salida del Proceso
PI- Indicador de Presión			X	X	X	
TI- Indicador de Temperatura	X	X	X		X	
FIQ- Transmisor de Flujo					X	
PM- Punto de Muestreo	X	X	X	X	X	X
DPI- Indicador de la Presión Diferencial				X	X	

Fuente: <http://www.rpmexploration.com.mx/> traducido por el autor.

Si la medición de presión diferencial se realiza entre colectores de entrada y salida, incluirá la pérdida de carga en los medidores de flujo, por lo cual no será una medida directa de la caída de presión en los lechos. Es por ello que se debe instalar un DPI en cada torre midiendo las presiones independientemente de la medición de caudal.

- **Requerimientos del sistema.**

a) Agua para purga: El método más apropiado para purgar el gas presente en el recipiente, cuando se desea realizar un cambio de lecho, es inundarlo con agua industrial desde el drenaje manteniendo el venteo abierto. Esto requiere un

suministro de agua para inundar la torre (de una por vez) y una conexión de purga para drenarla.

- b) Agua para cambio de lecho: El procedimiento de cambio de lecho se realiza con agua a alta presión (30 Bar, 10 m<sup>3</sup>/h mínimo). El agua a presión se utiliza simplemente para disgregar porciones compactas del lecho, desde la boca superior como desde la boca inferior de la columna. Para tal fin, se recomienda construir un sistema de tuberías con válvulas de bloqueo manual, y puntos de conexión de mangueras flexibles en las plataformas superior e inferior.

Para la selección del proceso de endulzamiento con SULFATREAT, se tuvieron en cuenta los siguientes factores:

- **Tipo de concentración de las impurezas del gas ácido.** Están asociadas a los gases contaminantes que se desean separar de la corriente de alimentación y su concentración. Por lo tanto se debe analizar la afinidad de estos gases con ciertos compuestos tanto sólidos como líquidos que permitirán la separación por afinidad física o química con los gases contaminantes. Se analizaron diferentes cromatografías, con concentraciones de H<sub>2</sub>S de 0,10698 y 0,2346 % molar.
- **Corrosión.** En este punto se analizó cómo afecta los gases ácidos en los equipos del proceso y la necesidad de implantar un proceso de endulzamiento que se ajuste a las necesidades operativas actuales. Para el presente caso estudio se analizaron los puntos de corrosión ubicados en las Calderas y drums del sistema.
- **Especificaciones en el gas residual o gas dulce:** Son las especificaciones que tendrá el gas que ha sido endulzado. Para el presente caso se desea una concentración de salida de 0.00% molar respecto a la concentración de entrada. Las concentraciones de entrada se derivan de los datos confirmados de las cromatografías tomadas al gas del proceso.

- **Temperatura y presión del gas ácido y del gas dulce (T – P).** Son las condiciones a las cuales se maneja el proceso de endulzamiento del gas de alimentación (condiciones operativas), comparadas con las condiciones de un gas ideal.
- **Caudal del gas tratar:** Es la cantidad de gas de alimentación por unidad de tiempo. (SCFD - sm<sup>3</sup>/s - L/día)
- **Requerimientos de selectividad:** Aquí se analiza la selectividad de los diferentes compuestos del gas de alimentación con el o los compuestos del medio que nos ayudara a separar los gases contaminantes.
- **Regulaciones de gases ácidos en el medio ambiente y como combustible:** Hace referencia a las concentraciones de gases ácidos permitidos tanto por los consumidores del gas, como también por parte de las instituciones que regulan las emanaciones de gases contaminantes hacia el medio ambiente. Para este caso se analizan los límites permisibles contenidos en la Resolución 909 del 05 de Junio de 2008.
- **Costos de operación del proceso de endulzamiento:** Esta referido al costo que implica el diseño y construcción de la torre de adsorción y la operación y mantenimiento del lecho del reactivo.

#### **4. CAPITULO III. VOLUMEN DE GAS A TRATAR Y CÁLCULOS ASOCIADOS AL DISEÑO DE LA PROPUESTA TECNOLÓGICA SELECCIONADA.**

En el presente capítulo se realiza una descripción detallada de las variables, cálculos y ecuaciones de proceso que influyen en el diseño conceptual y estructural de la tecnología seleccionada con el fin de determinar los parámetros y rangos de aplicación de la tecnología de acuerdo a las condiciones operativas reales de un proceso de endulzamiento de una corriente rica en H<sub>2</sub>S.

**4.1. COMPOSICIÓN EL GAS.** La composición del gas que actualmente requiere tratamiento y las propiedades del mismo a condiciones estándar, se indican en la siguiente tabla:

Tabla 5. Composición del gas de entrada

COMPONENTE	% MOLAR	% PESO
HIDROGENO	40,833	4,732399385
OXIGENO	9,622735	17,84385186
NITROGENO	2,12428	1,723375445
MONOXIDO DE CARBONO	0,515894	0,837063901
DIOXIDO DE CARBONO	0,010902	0,027797066
METANO	23,770382	22,0943195
ETANO	7,980635	13,90628038
ETILENO	3,721744	6,049499809
PROPANO	3,170619	8,102569262
PROPILENO	3,642521	8,88214585
ISO-BUTANO	1,108848	3,734545267
N-BUTANO	1,035743	3,48833124
ISO-PENTANO	0,79073	3,306013757
H <sub>2</sub> S	0,10675	0,210823512
TOTAL OLEOFINAS	1,556575	5,060983765
Total	99,99	100

Tabla 6. Datos adicionales del gas

Viscosidad (cP)	0,01
Densidad relativa	0,899
Peso Molecular (g/mol)	26,04

Fuente: Datos Gas Combustible. Caso Estudio

Tabla 7. Datos adicionales del H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> a C.N (60°F y 1 atm)

GAS	PM (g/mol)	Densidad(Kg/m <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub> S	34.08	1.997
SO <sub>2</sub>	64.06	3.057

Fuente: Datos Gas Combustible. Caso Estudio

## 4.2 CONDICIONES MÉTODO SULFATREAT

**4.2.1. Condiciones de proceso.** Las condiciones identificadas para el proceso de endulzamiento de gas con el método SULFATREAT, están indicadas en la tabla 8, es importante resaltar que el caudal de gas esta dado a condiciones estándar.

Tabla 8. Datos del proceso.

T gas (°F) -°C	95°F - 35°C - 308,15°K
Q gas (SCFD)	1.383.370
Q gas (SCFH)	57640,41
sm <sup>3</sup> /s	0,4533
L/día	39.172.676,07
P Sistema (psi)	75 (5.1 atm)
Conc H <sub>2</sub> S IN (ppm)	1069.84
Conc H <sub>2</sub> S OUT. (ppm)	0.00
Densidad gas (Kg/ m <sup>3</sup> )	0.899
GOR	18

Fuente: Datos tomados del medidor de flujo

## 4.2.2. Datos Operacionales proceso SULFATREAT

Tal como se registra en la tabla 8, la torre de adsorción a diseñar, recibe un flujo de entrada de 1.383.370 SCFD, equivalentes a 57640,41 SCFH, con una presión que oscila entre los 70 a 80 psig y temperatura entre 90-110°F. Para efectos del presente caso de estudio se tomaron datos promedios: P=75 psig y T= 95 °F. Se realizó un seguimiento a la concentración de H<sub>2</sub>S contenido en el gas de entrada, evidenciando una concentración promedio de 0.10675 % mol

Tabla 9. Consumo promedio Concentración H2S

Mes	Concentración de H2S
Enero	0,124
Febrero	0,101
Marzo	0,142
Abril	0,1
Mayo	0,112
Junio	0,09
Julio	0,088
Agosto	0,078
Septiembre	0,068
Octubre	0,088
Noviembre	0,19
Diciembre	0,1
PROMEDIO	0,10675

Fuente: Datos resultantes de las cromatografías realizadas al gas combustible

#### 4.3. CARACTERIZACIÓN DEL NUEVO PROCESO DE ENDULZAMIENTO.

Debido a la dificultad operativa y financiera para el montaje de una planta de aminas sumado a los riesgos para la operación que implica esta actividad, en base a las alternativas tecnológicas analizadas, se propone un nuevo procedimiento de endulzamiento que en base a los principios de eficiencia operacional, seguridad de proceso, economía y costos de mantenimiento, permita reducir las concentraciones de H2S a los límites permisibles por la normatividad ambiental vigente. Teniendo en cuenta la bibliografía consultada en el desarrollo de la presente investigación y de acuerdo a las condiciones operacionales de la refinería del caso estudio, la tecnología Sulfatreat es un método muy fiable que alternado con el tratamiento químico utilizado en la actualidad contribuirá a disminuir el porcentaje de H2S en la corriente de salida. Sulfatreat es un químico en estado sólido que tiene las características y propiedades señaladas en siguiente tabla

Tabla 10. Datos del Reactivo (Sulfatreat).

Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	1423.82
área específica (m <sup>2</sup> /g)	95-120
Porosidad Lecho (ε)	0,4
PH	6,5-7,3
Solubilidad en H <sub>2</sub> O	No
Tamaño (D <sub>p</sub> )	Malla 3/10
Esfericidad (Φ)	0.7
Inflamabilidad	Ninguna

Con los datos operacionales del presente caso estudio, se desea diseñar una columna que contenga el lecho de Sulfatreat. Para consistencia de las unidades de medida, los caudales indicados en el esquema, están transformados según las actuales condiciones de trabajo.

#### 4.3.1. Cálculo de las moles de gas a condiciones de trabajo

De acuerdo a las condiciones de trabajo, consideramos la ecuación para gases no ideales:

$$PV = ZnRT \quad (1)$$

$$n = \frac{PV}{ZRT}$$

Despejando n de (a) se tiene.

$$n = \frac{PV}{ZRT}$$

En donde:

P= Presión a condiciones estándar (atm).

n= Numero de moles de la mezcla gaseosa a la entrada (mol/día).

V= Volumen de la mezcla gaseosa que se va a tratar (l/día).

R= Constante universal del gas ideal. 0.0821 l atm/mol K.

T= Temperatura absoluta a condiciones estándar K.

Z= Factor de Compresibilidad para condiciones standard (Z=1)

$$n = \frac{1 \text{ atm} * 39172676,07 \text{ l/día}}{Z * 0.0821 * 273,15}$$

$$n = 1746782,689 \text{ moles/día}$$

**4.3.2. Cálculo del Volumen a condiciones de trabajo.** Ingresando los datos de la composición del gas de la tabla 5 y las condiciones de operación de la tabla 8 en la Gráfica de los Factores de compresibilidad de gases naturales (Gráfico de Standing y Katz), obtenemos un valor para el factor de compresibilidad Z=0.989, con el que se realizan los cálculos a condiciones de operación.

Despejando de (1), tenemos:

$$V = \frac{ZnRT}{P}$$

$$V = \frac{1746782,689 \frac{\text{mol}}{\text{dia}} * 0.989 * 0.0821 \frac{\text{l atm}}{\text{mol k}} * 308.15 \text{ k}}{5,1 \text{ atm}}$$

$$V = 8.569.792,84 \frac{\text{l}}{\text{dia}}$$

$$V = 8570 \text{ m}^3 \frac{\text{l}}{\text{dia}}$$

$$V = 302646,7 \text{ CFD}$$

**4.3.3. Cálculo del caudal másico de la corriente gaseosa.** Aplicando factores de conversión con el Peso Molecular de la tabla 6, se tiene:

$$1746782,7 \frac{\text{moles}}{\text{dia}} * \frac{26.04\text{g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} * \frac{1\text{Ton}}{1000\text{kg}} = 45.47 \frac{\text{Ton}}{\text{dia}} \text{ o' } 45468,75\text{kg/dia}$$

**4.3.4. Cálculo de la densidad de la corriente gaseosa a condiciones de operación**

Se tiene que:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

$$\rho = \frac{45468,75 \text{ Kg/dia}}{8570 \text{ m}^3/\text{dia}}$$

$$\rho = 5,31 \text{ Kg/m}^3$$

#### 4.4. CÁLCULO DE LA CAÍDA DE PRESIÓN POR UNIDAD DE LONGITUD EN EL LECHO.

Para este cálculo empleamos la ecuación de Ergun para lechos fijos, y Rep laminares o turbulentos. Para aplicar esta ecuación las unidades deben estar en Sistema Internacional (SI). En la siguiente tabla se indican las conversiones requeridas.

Tabla 11. Viscosidad del fluido y Diámetro del sólido.

Variable	Valor	Valor SI
$\mu_f$ (Viscosidad de fluido)	0.01 cP	0.00001 Pa*s
$D_p$ (Diámetro de partícula)	Malla 3/10	0.004 m

Fuente: Elaboración Propia

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 * \mu_f * v * (1 - \varepsilon)^2}{D_p^2 * \varepsilon^3 * \varphi^2} + \frac{1.75 * \rho_f * v^2 * (1 - \varepsilon)}{D_p * \varepsilon^3 * \varphi}$$

(2)

Dónde:

$\mu_f$  = Viscosidad de fluido, [Pa·s].

$v_o$  = Velocidad superficial de fluidización, [m/s].

$D_p$  = Diámetro de la partícula, [m].

$\varepsilon$  = Porosidad, [adimensional].

$\rho_f$  = Densidad del fluido, [kg/m<sup>3</sup>].

$\Delta P$  = Caída de presión, [Pa].

$L$  = Longitud del lecho, [m].

$\Phi$  = Esfericidad de la partícula.

#### 4.4.1. Cálculo de la velocidad superficial

$$Q = v A.$$

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi/4 D^2}$$

(3)

$$v = \frac{0.00187 \text{ m}^3/\text{dia}}{\frac{\pi}{4} * 1.6^2 \text{ m}^2}$$

$$Q = v A. \quad (16)$$

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi/4 D^2}$$

$$v = 0.0009 \text{ m/s}$$

Cálculo de la velocidad del gas dentro del lecho

Este cálculo se tiene en cuenta la porosidad del lecho.

$$v^+ = \frac{v}{\varepsilon} \quad (4)$$

$$v^+ = \frac{0.0014 \text{ m/s}}{0.4}$$

$$v^+ = 0,0023 \text{ m/s}$$

Remplazando en (2) se tiene:

$$\frac{\Delta\rho}{l} = 150 = \frac{0.00001 * 0.0023 * (1 - 0.4)^2}{0.004^2 * 0.4^2 * 0.7^2} + 1.75 \frac{5,31 * 0.0023^2 * (1 - 0.4)}{0.004 * 0.4^3 * 0.7}$$

$$\frac{\Delta\rho}{l} = 1.27 \frac{Pa}{m} = 0,0184 \text{ psi/m.}$$

#### 4.5. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE REACTIVO (SULFATREAT) NECESARIO PARA EL PROCESO

De acuerdo al dato del proveedor del reactivo<sup>18</sup>, se necesita 5 Kg de Sulfatreat para remover 1 Kg de H2S.

##### 4.5.1. Cálculo del volumen de H2S en la corriente de entrada.

Teniendo en cuenta que la concentración de entrada de H2S es 0.106984 % V, se tiene:

$$\begin{array}{lcl} 8570 \cdot m^3/día & \longrightarrow & 100 \cdot \% \cdot V \\ X & \longrightarrow & 0.106984 \cdot \% \cdot V \end{array}$$

$$X = 9,16 \frac{m^3}{día} \text{ de H2S}$$

<sup>18</sup> Citado de: <http://www.slb.com/services/miswaco/about.aspx> consultado el 10 de Junio de 2017..

**4.5.2. Cálculo del volumen de H<sub>2</sub>S en la corriente de salida.** La concentración de salida está relacionada con la Normatividad ambiental vigente, la cual establece como límite permisible emisiones de SO<sub>2</sub> de 550 mg/m<sup>3</sup> o 20,11 ppm, por lo tanto se desea llegar a una concentración de máxima del 50% del límite permisible (0.001%V)

$$\begin{array}{l} 8570 \text{ m}^3/\text{día} \longrightarrow 100 \% \text{ V} \\ X \longrightarrow 0.001 \% \text{ V} \end{array}$$

$$X = 0,0857 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \text{ de H}_2\text{S}$$

**4.5.3. Cálculo del volumen de H<sub>2</sub>S que se debe remover de la corriente de ingreso.**

$$Q_{\text{H}_2\text{S rem}} = Q_{\text{H}_2\text{S in}} - Q_{\text{H}_2\text{S out}} \quad (5)$$

$$Q_{\text{H}_2\text{S rem}} = 9,16 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \text{ de H}_2\text{S} - 0,0857 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \text{ de H}_2\text{S}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{S rem}} = 9,0828 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \text{ de H}_2\text{S}$$

Equivalentes a:

$$Q_{\text{H}_2\text{S rem}} = 320,75 \text{ft}^3 \text{ H}_2\text{S/día}$$

#### 4.5.4. Cálculo de la cantidad de S que se debe remover en un día.

4.5.4.1. *Cálculo de la cantidad de H<sub>2</sub>S que ingresa con la corriente de entrada.* Con el flujo másico obtenido en 4.3.3. La fracción en peso del H<sub>2</sub>S con 0.106984 % molar es 0,2108235 % peso

Por lo tanto.

$$100 \text{ Kg Gas} \longrightarrow 0.2108235 \% \text{ Kg H}_2\text{S}$$

$$45468,75 \text{ Kg Gas} \longrightarrow X \text{ Kg H}_2\text{S}.$$

$$X = 95.85 \text{ Kg de H}_2\text{S/día}$$

4.5.4.2. *Cálculo de la densidad del H<sub>2</sub>S a las condiciones de operación.* Del cálculo de 4.5.3 se tiene que el volumen de H<sub>2</sub>S que se retiene en el reactor

$$\text{es: } V_{\text{H}_2\text{S (IN)}} = 9,16 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \text{ de H}_2\text{S}$$

De donde se tiene:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

$$\rho = \frac{95,85 \text{ Kg}}{9,16 \text{ m}^3}$$

$$\rho = 10,46 \text{ Kg/m}^3$$

4.5.5. **Cálculo de la cantidad de H<sub>2</sub>S que se debe retener en el reactor.** Del cálculo de 4.5.3 se tiene que el volumen de H<sub>2</sub>S que se retiene en el reactor

Es:

$$Q_{H_2S \text{ rem}} = 9,0828 \frac{m^3}{dia} \text{ de } H_2S$$

Con la densidad del H<sub>2</sub>S calculada en 4.5.4.2 tenemos:

$$m = \rho * V$$

$$m = 10,46 \frac{Kg}{m^3} * 9,0828 \frac{m^3}{dia}$$

$$m = 95,04 \frac{Kg}{dia} H_2S$$

El peso molecular del Azufre es de 32.06 g/gmol y del H=2 g/gmol

De esta manera el peso molecular del H<sub>2</sub>S es de 34.06 g/gmol

Por tanto la cantidad de Azufre (S) que se debe remover, o que debe ser retenida en el reactor es:

$$95,04 \text{ Kg } H_2S \frac{32.06 \text{ KgS}}{34.06 \text{ Kg } H_2S} = 89,45 \text{ KgS}/dia$$

#### **4.5.6. Cálculo del Volumen de reactivo (Sulfatreat) necesario para el proceso.**

Establecemos un periodo de tiempo de cambio del reactivo de 3 meses o 90 días, entonces tenemos que en un día se debe remover 89.45 Kg de H<sub>2</sub>S, para 90 días se debería remover 8051,33 Kg de H<sub>2</sub>S.

Por simple relación directa tenemos que:

$$\begin{array}{ccc} 1.0 \text{ Kg H}_2\text{S} & \longrightarrow & 5 \text{ Kg Reactivo} \\ & & X \text{ Kg} \\ 8051,33 \text{ Kg H}_2\text{S} & \longrightarrow & \text{Reactivo.} \end{array}$$

$$X = 40256,65 \text{ Kg de Reactivo.}$$

Con el dato de densidad aparente de la tabla

10

se tiene que:

$$V_{\text{reactivo}} \frac{m_{\text{reactivo}}}{\rho_{\text{reactivo}}} = \frac{40256,65 \text{ Kg}}{1423,8 \text{ Kg/m}^3}$$

$$V_{\text{reactivo}} = 28.27 \text{ m}^3$$

Es decir que para realizar cambio de la carga de reactivo con una frecuencia de 3 meses deberíamos disponer de 28.27 m<sup>3</sup> de Sulfatreat.

#### 4.6. CÁLCULO DE LA ALTURA DEL LECHO.

Como inicialmente nos planteamos que el diámetro de nuestra torre sería de 1.6 m, tenemos que la altura de lecho sería:

$$A = \frac{\pi \phi^2}{4} \quad \text{y} \quad V = A * h$$

(6)

De donde:

$$h = \frac{4(28,27 \text{ m}^3)}{\pi(1,6)^2 \text{ m}^2}$$

$$h = 14,06$$

#### **4.7. CÁLCULO DE LA CAÍDA DE PRESIÓN EN TODO EL LECHO.**

Del cálculo realizado en 4.4.1 se tiene que:  $\frac{\Delta\rho}{l} = 1,27 \frac{\text{Pa}}{\text{m}} = 0,0184 \text{ psi/m}$ .

Por tanto

$$\Delta P = 1,27 \text{ Pa/m} * 28,27 \text{ m}$$

$$\Delta P = 35,90 \text{ Pa}$$

$$\Delta P = 0,0052 \text{ psi}$$

#### **4.8. CÁLCULO DE LA ALTURA DE LA TORRE.**

De acuerdo a recomendaciones del proveedor del reactivo, se debe tener de 1 a 2 pies de distancia desde el borde superior e inferior del lecho hasta el tope de la torre. Para el cálculo del presente caso estudio se tomará una distancia de 0.4 m tanto hacia la parte superior del lecho, como hacia la parte inferior, que es donde ira el soporte del lecho. Entonces la Altura de la torre seria:

$$H_t = 14,06 \text{ m} + (0,4 * 2) \text{ m}$$

Ht= 14.8 m.

#### 4.9. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD MÍNIMA DE FLUIDIZACIÓN.

Para la obtención de este valor aplicamos la Ecuación de Wen y Yu<sup>19</sup>.

$$K_1 Re_{mf}^2 + K_2 Re_{mf} = Ar \quad (7)$$

En donde:

$Re_{mf}$  = Número de Reynolds de mínima Fluidización.

$K_1$  y  $K_2$ = Constantes de Wen y Yu, determinadas experimentalmente.

$Ar$  = Número de Arquímedes.

Teniendo en cuenta que:

$$Re_{mf} = \frac{\rho * u_{mf} * d_p}{\mu} \quad (8)$$

y

$$Ar = \frac{d_p^3 * \rho * (\rho_s - \rho) * g}{\mu^2} \quad (9)$$

En donde:

$u_{mf}$  = Velocidad de mínima fluidización.

---

<sup>19</sup> El área trasversal de un tanque es una función cuadrática, mientras que la altura es una función lineal..

$\rho$  = Densidad del Gas.

$d_p$ = Diámetro de la partícula sólida.

$\rho_s$ = Densidad aparente del  
sólido.  $\mu$ = Viscosidad del Gas.  
 $g$ = aceleración de la gravedad.

Los valores de  $K_1$  y  $K_2$  que se tendrán en cuenta son los recomendados para altas presiones<sup>20</sup>.

$$\frac{k_2}{2+k_1} = 2.87 \quad \text{y} \quad \frac{1}{k_1} = 0.0434$$

Despejando estos valores obtenemos que:

$$K_1=23.04 \quad \text{y} \quad K_2=1322.5$$

Reemplazando los datos en la ecuación (9), se obtiene:

$$Ar = \frac{0.004^3 * 5,31 * (1423,8 - 5,31) * 9.8}{0.00001^2}$$

$$Ar = 472037,35$$

Reemplazando estos valores en la Ecuación (7) (cuadrática).

$$23.04 Re_{mf}^2 + 1322.5 Re_{mf} - 472037,35 = 0$$

---

<sup>20</sup> Chitester DC, Kornosky RM, Fan LS, Danko JP. Características de la fluidización A alta presión. Chem Eng Sci. 1984, 39: 253 - 261.

Resolviendo el sistema obtenemos dos raíces:  $Re_{mf1} = 117.28$  y  $Re_{mf2} = -174.68$

Por lo tanto tomamos como valor el

$$Re_{mf} = 117.28$$

De la ecuación (9) reemplazando obtenemos:

$$u_{mf} = \frac{Re_{mf} * \mu}{\rho * d_p}$$

De donde:

$$U_{mf} = 2,389 \text{ m/s}$$

Comparando este valor con el cálculo de velocidad superficial realizado en 4.3.1, tenemos que:

$$0,0023 < 2,389 \quad \text{es decir}$$

Este cálculo nos indica que en el caso de que se requiera inyectar el gas por la parte inferior de la columna de endulzamiento, no existirá la posibilidad que el lecho sólido llegue al estado de fluidización, ya que la velocidad del gas en la columna es muy inferior a su similar de fluidización.

#### **4.10. CÁLCULO DEL NÚMERO DE $Re_p$ .**

$$Re_p = \frac{v \cdot d_p \cdot \rho}{\mu(1-\varepsilon)}$$

$$Re_p = \frac{0.0014 \cdot 0.004 \cdot 5,31}{0.00001(1-0,4)}$$

$$Re_p = 3,290$$

En donde:

V= Velocidad superficial del fluido. (m/s)

dp = Diámetro de la partícula.(m)

ρ = Densidad del gas. (Kg/m<sup>3</sup>)

ε = Porosidad del lecho.

μ = Viscosidad dinámica del gas. (Kg/m.s)

#### **4.11. CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO DE LA CONCENTRACIÓN MÁXIMA DE H<sub>2</sub>S REQUERIDA PARA LA COMBUSTION**

De acuerdo al Resolución Número 909 del 05 de junio de 2008, Por la cual se establecen las normas y estándares de emisión admisibles de contaminantes a la atmósfera por fuentes fijas, se tiene un LMP (Límite Máximo Permisible) de concentración de SO<sub>2</sub> para actividades industriales de 550 mg/m<sup>3</sup>; equivalentes 20,11 ppm.

La reacción de combustión del H<sub>2</sub>S es:



$$20.11 \text{ ppm SO}_2 = 0,002011 \%$$

De donde el volumen del gas de entrada, con potencial para producir SO<sub>2</sub> a condiciones normales es:

$$1.383.370 \text{ SCFD} \longrightarrow 100\%$$

$$X \longrightarrow 0.002011\%$$

$$X = 27.81 \text{ SCFD H}_2\text{S} = 0.788 \text{ Nm}^3/\text{D H}_2\text{S}$$

Con los datos de PM y Densidad del SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S de la tabla 8, y por relación de estequiometria se tiene:

$$\frac{0.788 \text{ Nm}^3}{D} * \frac{3.057 \text{ Kg SO}_2}{\text{m}^3} * \frac{1 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2\text{S}}{1.997 \text{ Kg H}_2\text{S}} = \frac{1,206 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2\text{S}}{D}$$

$$1.206 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2\text{S}/\text{D} = 37.66 \text{ SCFD H}_2\text{S}$$

De donde el porcentaje o ppm de H<sub>2</sub>S Máximo sería:

1.383.370 SCFD H2S → 100%

37.66 SCFD H2S → X

X=0.0027% H2S o 27 ppm H2S.

## 5. ANALISIS Y EVALUACIÓN DE PARAMETROS

Partiendo del hecho que se tiene condición es de operación fijas de nuestro proceso, tales como caudal de gas, temperatura y presión del sistema de endulzamiento, los resultados presentados en la Tabla 12, se basan en la variación de los diámetros de la torre de adsorción, dejando constantes las variables de concentración de entrada y salida, para un tiempo de reposición del reactivo de cada 90 días.

### 5.1. Diámetros recomendados y relación de esbeltez efectiva.

Tal y como se puede evidenciar, en el rango de 1.6 a 2 metros de diámetro, la torre en donde se empacaría el lecho de SULFATREAT tendría una altura que oscila entre los 14 y los 9 metros, lo que conlleva a una Relación (H/Φ) que oscila entre los 8 y 14. Lo cual se encuentra en los límites que permiten una Relación de Esbeltez Efectiva  $H/\Phi < 120$ , lo que disminuye los efectos de pandeo causados por la velocidad de fluidez y el permanente flujo de gas, así mismo a menor altura, la fricción entre el reactivo y el gas disminuiría, lo cual produciría una menor caída de presión ( $\Delta P$ ) en el sistema.

Tabla 12. Cálculos de diseño a diferentes  $\Phi$  de la torre de endulzamiento para un tiempo de vida útil de Sulfatreat de 90 días

D Torre asumido $\Phi$ (m)	Q Estándar de gas SCFD	Conc. H2S entrada	Concen. H2S salida	Remoción total de H2S en X días (kg)	h altura lecho (m)	H altura torre (m)	$\Delta P$ Lecho (Pa)	No de Reynolds (Rp)	Relación H/Φ
1,2	1.383.370	0,10675	0,001	8044,63	24,98	25,78	53,57	73,284	21,48
1,3	1.383.370	0,10675	0,001	8044,63	21,28	22,08	45,65	73,284	18,40
1,4	1.383.370	0,10675	0,001	8044,63	18,35	19,15	39,36	73,284	15,96
1,5	1.383.370	0,10675	0,001	8044,63	15,99	16,79	34,29	73,284	13,99
1,6	1.383.370	0,10675	0,001	8044,63	14,05	14,85	30,13	73,284	12,38
1,7	1.383.370	0,10675	0,001	8044,63	12,45	13,25	26,69	73,284	11,04
1,8	1.383.370	0,10675	0,001	8044,63	11,10	11,90	23,81	73,284	9,92
1,9	1.383.370	0,10675	0,001	8044,63	9,96	10,76	21,37	73,284	8,97
2	1.383.370	0,10675	0,001	8044,63	8,99	9,79	19,29	73,284	8,16

Fuente: Simulación en Excel de parámetros asociados al gas de estudio.

## **5.2. CANTIDAD DE REACTIVO SULFATREAT EN RELACIÓN AL DIÁMETRO**

Para definir la periodicidad del cambio de reactivo, en la tabla No. 13 se presenta la simulación de los resultados que se obtienen al mantener constante el diámetro y variar el periodo de tiempo para el cambio del lecho de Sulfatreat de acuerdo a criterios operativos del presente caso estado.

Para el análisis desarrollado en la simulación del presente caso estudio y según la concentración del H<sub>2</sub>S a remover (0,10675 % molar) y una baja presencia de CO<sub>2</sub> (0,010902 % molar) en la corriente de gas analizada, se escogió el producto – SulfaTreat Standar, el cual evaluado a diferentes diámetros (De 1,6 a 2 m); tiene un tiempo de cambio de 90 días, ya que la cantidad de H<sub>2</sub>S a remover exige una torre con alturas que oscilan entre los 8,9 m y 14,05 m de altura. Altura factible para el diseño y montaje de una torre con las especificaciones de espacio y economía que requieren las condiciones actuales. Se pudo corroborar que al aumentar el tiempo de vida útil del reactivo la torre requiere de mayor altura, llegando a requerir alturas de hasta 50,58 metros, lo cual no es necesario dado el volumen a tratar (1.383.370 SCFD). Por lo tanto el periodo recomendado es de 90 días, en el cual se requieren 5Kg de reactivo por cada kilo de H<sub>2</sub>S.

Tabla 13. Periodo de cambio de SULFATREAT según diámetros ( $\Phi$ ) efectivos.

Producto	Periodo para cambio de lecho (días)	Q Estándar de gas SCFD	conce. H2S entrada	conce. H2S salida	SFT requerido para remover 1 Kg de H2S. (Kg )	Remocion total de H2S en X días (kg)	h altura lecho ( m)	H altura torre (m)	$\Delta P$ Lecho (Pa)	No de Reynolds de la partícula (Rp)	Relación H/ $\Phi$
Para $\Phi$ Torre = 1,6 m											
Sulfa Treat-XLP	60	1.383.370	0,10675	0,001	3	5363,09	5,62	6,42	12,05	73,28	3,51
Sulfa Treat-CHP	80	1.383.370	0,10675	0,001	4	7150,78	9,99	10,79	21,43	73,28	6,24
Sulfa Treat Estándar	90	1.383.370	0,10675	0,001	5	8044,63	14,05	14,85	30,13	73,28	8,78
Sulfa Treat HC	120	1.383.370	0,10675	0,001	7	10726,17	26,23	27,03	56,25	73,28	16,39
Sulfa Treat-CHP 410	150	1.383.370	0,10675	0,001	8	13407,71	37,47	38,27	80,36	73,28	23,42
Sulfa Treat SELECT Premium	180	1.383.370	0,10675	0,001	9	16089,26	50,58	51,38	108,48	73,28	31,61
Para $\Phi$ Torre = 1,7 m											
Sulfa Treat-XLP	60	1.383.370	0,10675	0,001	3	5363,09	4,98	5,78	10,68	73,28	2,93
Sulfa Treat-CHP	80	1.383.370	0,10675	0,001	4	7150,78	8,85	9,65	18,98	73,28	5,21
Sulfa Treat Estándar	90	1.383.370	0,10675	0,001	5	8044,63	12,45	13,25	26,69	73,28	7,32
Sulfa Treat HC	120	1.383.370	0,10675	0,001	7	10726,17	23,23	24,03	49,83	73,28	13,67
Sulfa Treat-CHP 410	150	1.383.370	0,10675	0,001	8	13407,71	33,19	33,99	71,18	73,28	19,52
Sulfa Treat SELECT Premium	180	1.383.370	0,10675	0,001	9	16089,26	44,81	45,61	96,10	73,28	26,36
Para $\Phi$ Torre = 1,8 m											
Sulfa Treat-XLP	60	1.383.370	0,10675	0,001	3	5363,09	4,44	5,24	9,52	73,28	2,47
Sulfa Treat-CHP	80	1.383.370	0,10675	0,001	4	7150,78	7,89	8,69	16,93	73,28	4,39
Sulfa Treat Estándar	90	1.383.370	0,10675	0,001	5	8044,63	11,10	11,90	23,81	73,28	6,17
Sulfa Treat HC	120	1.383.370	0,10675	0,001	7	10726,17	20,72	21,52	44,45	73,28	11,51
Sulfa Treat-CHP 410	150	1.383.370	0,10675	0,001	8	13407,71	29,60	30,40	63,49	73,28	16,45
Sulfa Treat SELECT Premium	180	1.383.370	0,10675	0,001	9	16089,26	39,97	40,77	85,72	73,28	22,20
Para $\Phi$ Torre = 1,9 m											
Sulfa Treat-XLP	60	1.383.370	0,10675	0,001	3	5363,09	3,99	4,79	8,55	73,28	2,10
Sulfa Treat-CHP	80	1.383.370	0,10675	0,001	4	7150,78	7,09	7,89	15,20	73,28	3,73
Sulfa Treat Estándar	90	1.383.370	0,10675	0,001	5	8044,63	9,96	10,76	21,37	73,28	5,24
Sulfa Treat HC	120	1.383.370	0,10675	0,001	7	10726,17	18,60	19,40	39,89	73,28	9,79
Sulfa Treat-CHP 410	150	1.383.370	0,10675	0,001	8	13407,71	26,57	27,37	56,99	73,28	13,98
Sulfa Treat SELECT Premium	180	1.383.370	0,10675	0,001	9	16089,26	35,87	36,67	76,93	73,28	18,88
Para $\Phi$ Torre = 2 m											
Sulfa Treat-XLP	60	1.383.370	0,10675	0,001	3	5363,09	3,60	4,40	7,71	73,28	2,20
Sulfa Treat-CHP	80	1.383.370	0,10675	0,001	4	7150,78	6,39	7,19	13,71	73,28	3,60
Sulfa Treat Estándar	90	1.383.370	0,10675	0,001	5	8044,63	8,99	9,79	19,29	73,28	4,90
Sulfa Treat HC	120	1.383.370	0,10675	0,001	7	10726,17	16,79	17,59	36,00	73,28	8,79
Sulfa Treat-CHP 410	150	1.383.370	0,10675	0,001	8	13407,71	23,98	24,78	51,43	73,28	12,39
Sulfa Treat SELECT Premium	180	1.383.370	0,10675	0,001	9	16089,26	32,37	33,17	69,43	73,28	16,59

## 6. ANÁLISIS ECONÓMICO. ALTERNATIVAS EVALUADAS Y EL MÉTODO PROPUESTO (SULFATREAT).

Los costos de la tecnología SULFATREAT se asocia principalmente a la simplicidad de su infraestructura, comparada con los equipos, accesorios y facilidades requeridas en las demás opciones tecnológicas para la remoción del H<sub>2</sub>S.

### 6.1. COMPARACIÓN COSTOS DE INVERSIÓN

Tabla 14. Promedio de costos fijos y variables Tecnologías analizadas

ITEM	Proceso Stretford	Proceso de Claus	Proceso CrystaSulf.	Proceso SULFATREAT
<b>ESTUDIOS PREVIOS</b>				
Estudio de Factibilidad	8.000	12.000	6.000	1.000
Ingeniería Basica	6.000	14.000	3.000	1.200
Ingeniería Conceptual	5.000	10.000	4.000	800
Estudio Ambiental	4.000	6.000	3.000	500
Licencias y tramites legales	2.000	2.000	2.000	300
Varios administrativos	1.000	2.000	2.000	400
<b>SUBTOTAL 1</b>	<b>26.000</b>	<b>46.000</b>	<b>20.000</b>	<b>4.200</b>
<b>RECURSO HUMANO</b>				
Profesional Mecanico	25.000	35.000	10.000	5.000
Profesional Civil	20.000	30.000	8.000	4.000
Profesional Electrico	15.000	25.000	5.000	2.000
Profesional de Instrumentación	10.000	3.000	1.000	2.000
Cuadrilla de Tubería - Soldadura	15.000	45.000	2.000	1.000
Cuadrilla de Servicios Generales	12.000	24.000	1.000	500
Profesionales Administrativos y HSE	5.000	10.000	500	200
<b>SUBTOTAL 2</b>	<b>102.000</b>	<b>172.000</b>	<b>27.500</b>	<b>14.700</b>
<b>MAQUINARIA Y EQUIPO</b>				
Maquinaria para Obras civiles	100.000	200.000	80.000	20.000
Transporte de equipos	80.000	160.000	40.000	10.000
Montaje de equipos	120.000	150.000	35.000	3.000
Torre ( Materiales y suministros)	280.000	0	0	120.000
Tanques ( Laminas, anillos, pernos, etc)	360.000	120.000	0	50.000
Convertor Catalitico	0	360.000	0	0
Condensador	0	240.000	0	0
Reactores	0	0	520.000	0
Horno o caldera de combustión	0	480.000	0	0
Varios e imprevistos	50.000	50.000	50.000	10.000
<b>SUBTOTAL 3</b>	<b>990.000</b>	<b>1.760.000</b>	<b>725.000</b>	<b>213.000</b>
<b>MATERIA PRIMA</b>				
Reactivos	0	0	0	110000
solución alcalina Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y NaHCO <sub>3</sub>	50000	0	0	0
<b>SUBTOTAL 4</b>	<b>50000</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>110000</b>
<b>TOTAL ( USD)</b>	<b>1.168.000</b>	<b>1.978.000</b>	<b>772.500</b>	<b>341.900</b>
<b>TOTAL EN ( \$ COP)</b>	<b>\$ 3.504.000.000</b>	<b>\$ 5.934.000.000</b>	<b>\$ 2.317.500.000</b>	<b>\$ 1.025.700.000</b>

Fuente: Datos estimados según consultas a empresas de construcción de tanques y facilidades.

Tal y como se puede observar en la tabla 14, los costos fijos y variables para el método SULFATREAT son bajos (341.900 USD), comparados con los costos

operativos de las demás tecnologías identificadas en el análisis económico del presente caso estudio.

- Tecnología Stretford: 1.168.000 USD
- Tecnología Clauss: 1.978.000 USD
- Tecnología Crystasulf: 772.500 USD

El método seleccionado (SULFATREAT); es un 83% más económico si se compara con el proceso clauss y un 71% menor al costo asociado al proceso Stretford. El bajo costo de esta tecnología se asocia principalmente a la simplicidad de su infraestructura, comparada con los equipos, accesorios y facilidades requeridas en las demás opciones tecnológicas para la remoción del H<sub>2</sub>S. a continuación se detallan los equipos necesarios para la instalación de un reactor de SULFATREAT.

Tabla 15. Equipos para la instalación de un reactor SULFATREAT.

Item	Descripción equipo	Cantidad
1	Reactor de sulfatreat de 120"x25'	2
2	Chiller de 170 hp (refrigerante: propano)	1
3	Separador vertical de 3'x15'	1
4	Sistema de sílica gel, con 2 torres de 24"x15' y regenerador de 65 hp	1
5	Calentador de 110 hp	1
6	Sistema de endulzamiento con membranas en 2 etapas, con A <sub>total</sub> = 571,8 m <sup>2</sup>	1

Fuente: Consultas a empresas de construcción de tanques y facilidades  
SULFATREAT

## 6.2. COSTOS DEL REACTIVO SOLIDO GRANULAR MÉTODO SULFATREAT.

Establecemos un periodo de tiempo de cambio del reactivo de 3 meses o 90 días, entonces se tiene que en un día se debe remover 81.82 Kg de H<sub>2</sub>S, para 90 días se debería remover 7364,48 Kg de H<sub>2</sub>S.

Tabla 16. Costo de Reactivo SULFATREAT programado para dos años

Período de funcionamiento (meses)	Cantidad de Reactivo para 2 años (Kg)	Costo/Kg de Reactivo (USD/Kg)	Costo Total del Reactivo (USD)	Costo por mes (USD)
24	59734,11	2,5	149335,28	6222.30

Proyectando una TRM promedio de 3100 \$COP para los próximos 2 años, el valor en pesos del costo programado para el reactivo SULFATREAT sería de \$ 462.939.396

De esta manera el costo total sería: \$ 1.025.700.000 + \$ 462.939.396: \$ 1.488.639.396

## 7. CONCLUSIONES

El proceso Sulfatreat, comúnmente asociado a endulzamiento de corrientes de gas en instalaciones de tratamiento primario en el segmento del upstream, es una tecnología que puede ser eficazmente utilizada para remover H<sub>2</sub>S de una corriente de gas combustible.

El dimensionamiento de la columna de endulzamiento se realizó teniendo en cuenta las actuales condiciones de trabajo del proceso, en base a la información de carácter no restringido que se pudo obtener de la refinería del caso estudio.

Los cálculos realizados están únicamente basados en balances de materia en función de las características químicas y físicas que posee el reactivo SULFATREAT para la retención de H<sub>2</sub>S y de los datos e las diferentes cromatografías analizadas con los datos y condiciones de entrada del gas y las necesidades que se requieren según la normatividad vigente.

Se analizaron diferentes alternativas en lo referente al diseño de la torre de endulzamiento, se realizaron cálculos con variaciones del diámetro de la columna y variaciones del período del cambio del reactivo Sulfatreat, con el fin de establecer el tamaño adecuado, en referencia a las variables implícitas al fenómeno de adsorción.

En base a las diferentes simulaciones realizadas en las hojas de cálculo desarrolladas se pudo corroborar que los flujos molares como máxicos son independientes de las condiciones del proceso, es decir, son los mismos a condiciones estándar que a condiciones de trabajo, no obstante, el flujo volumétrico a condiciones estándar difiere de los calculados a condiciones de trabajo. En la

presente monografía, los cálculos están supeditados a una condición de estado estacionario.

Teniendo en cuenta la concentración del H<sub>2</sub>S a la salida de la columna con secuestrante líquido, se pudo evidenciar que con este método la eficacia del proceso (Figura 10), es baja ya que la concentración del H<sub>2</sub>S a la salida va aumentando con el tiempo de vida útil del reactivo. Con la alternativa tecnológica seleccionada (Proceso SULFATREAT), la concentración de H<sub>2</sub>S a la salida se proyectó en una condición de 0 a 1 ppm, la cual permanece constante durante todo el tiempo de vida útil del lecho propuesto (Reactivo Sulfatreat), lo cual permite cumplir los límites permisibles máximos indicados en la Resolución Número 909 del 05 de junio de 2008, la cual exige una concentración de SO<sub>2</sub> para actividades industriales de 550 mg/m<sup>3</sup>; equivalentes a 20,11 ppm.

De acuerdo a los cálculos realizados, se tiene una velocidad mínima de fluidización ( $U_{mf}$ ) de 0.1625m/s, este parámetro es importante en el diseño, ya que a velocidades del gas cercanas al valor señalado podría existir el riesgo de que el lecho comience un proceso de fluidización (las partículas sólidas comienzan a moverse llegando a quedar suspendidas en el fluido), sin embargo los valores calculados de velocidad de gas presentados en la presente monografía, son muy inferiores respecto al límite de fluidización, lo cual indica que el riesgo de fluidizar el lecho es nulo, en el caso que se requiera hacer fluir al gas de abajo hacia arriba a través del lecho de Sulfatreat.

Se estableció que a medida que se disminuye el diámetro de la columna, la relación  $H/\Phi$  del lecho va en aumento, al igual las pérdidas por presión en el lecho, esta característica de diseño es importante ya que una caída de presión significativa, podría afectar el proceso de endulzamiento, para el presente caso estudio se escogió un diámetro de 1.3 m el cual no permite una pérdida considerable de presión. ( $\Delta P = 0,0002973$  psi).

Al establecer un análisis económico de las diferentes tecnologías de remoción y/o eliminación de H<sub>2</sub>S, y realizar una comparación para alcanzar resultados que se ajusten a las normativas ambientales y salud ocupacional, El método seleccionado (SULFATREAT); es un 83% más económico sí se compara con el proceso clauss y un 71% menor al costo asociado al proceso Stretford.

El bajo costo de la tecnología SULFATREAT se asocia principalmente a la simplicidad de su infraestructura, comparada con los equipos, accesorios y facilidades requeridas en las demás opciones tecnológicas para la remoción del H<sub>2</sub>S.

## 8. RECOMENDACIONES

La relación  $H/\Phi$ , permite establecer las condiciones ideales para la operación de la columna de endulzamiento. Realizando los cálculos necesarios se pudo inferir que para un flujo de entrada de 1.383.370 SCFD de gas, la relación  $H/\Phi$  promedio optima es 10, la misma que teóricamente opera de una manera eficientemente en relaciones en el intervalo de 5-10, por tanto desde este punto de vista el mejor diseño sería al trabajar con una columna de 1.6 m de diámetro, una altura de lecho de 14.851 m.

El producto Sulfatreat escogido, tiene un tiempo de vida útil de 90 días, con una densidad de 1423,08 Kg/m<sup>3</sup>. Teniendo en cuenta las diferentes simulaciones realizadas se pudo establecer que para aumentar el período de vida útil del lecho, implica tener un lecho de mayor volumen y por tanto una columna de mayor tamaño, esto no es viable debido a la dificultad que se generaría en cuanto a espacio, costos de la inversión inicial y dificultades que generarían el cambio de lecho y el mantenimiento de una columna demasiado voluminosa.

El número de Reynolds de partícula (Rep) se ve incrementado al disminuir el diámetro de la columna ya que aumenta la velocidad superficial en la misma, sin embargo en todos los casos se mantiene dentro del rango de régimen de transición (entre 20 a 1000). Para el diseño que hemos escogido como óptimo, se tiene que  $Rep = 73.284$ , que es un régimen bastante moderado el cual facilitará el proceso de endulzamiento.

Teniendo en cuenta la Hoja de Seguridad del reactivo SULFATREAT, este producto tiene la ventaja de que los residuos de operación después de 90 días, se los puede disponer ya sea enterrándolos en una área específica sin causar daño alguno al

medio ambiente, o se puede utilizar como abono, lo que evidencia un proceso bastante amigable con el medio ambiente.

El método propuesto requiere que el gas de entrada posea saturación de vapor de agua, por lo que se recomienda la humidificación de la corriente de entrada, esto se podría realizar, sin que esto implique costos adicionales onerosos, ya que únicamente se puede hacer pasar por una zona húmeda la corriente gaseosa, con el cuidado de que no exista presencia de agua líquida en la corriente del gas de entrada a la columna de endulzamiento

## BIBLIOGRAFIA

ARENAZ JC. NTP 320. Umbrales olfativos y seguridad de sustancias químicas peligrosas. Madrid: Centro Nacional de Condiciones de Trabajo. Instituto Nacional de Higiene y Seguridad en el Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales - España; 2011.

M-I SWACO (headquarters) 5950 North Course Drive. Houston; Technology Center.

PERRY, Robert y GREEN, Don. Chemical Engineers Handbook. Séptima edición. Capítulo II. Mc Graw Hill. United States of América. 1999. 374p

PIERRE Wauquier Jean. El Refino de Petróleo, Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación. Ediciones Díaz Santos, Primera Edición. 2010

RAMÍREZ M, Cantero D, Gómez JM. Viabilidad de un Proceso para la Eliminación Conjunta de H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub> Contenido en Efluentes Gaseosos. Cádiz: Universidad de Cádiz - Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnología del Medio Ambiente; 2007.

RAMÍREZ.MUÑOZ Martín. Viabilidad de un proceso para la eliminación conjunta de H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub> contenido en efluentes gaseosos. 2007

Recomendación del Comité Científico de los Límites de Exposición Ocupacional del Sulfuro de Hidrógeno. SCOEL/SUM/124. June 2007.

REID R, Sherwood TK. Propiedades de los Gases y Líquidos. México.: Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana; 1968

REMOLINA CAMPOS S. Planeamiento y selección de alternativas para la eliminación de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) de la red de gas combustible de la GRB. Bucaramanga 2013. Trabajo de grado (ingeniería química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico químicas. Escuela de ingeniería química.

SPEIGHT, James G. Natural Gas - A Basic Handbook. Gulf Publishing Company. Houston-Texas. 2007.

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA. Fisiología Humana. Sentidos Especiales: Visión, Gusto, Olfato, Audición y Equilibrio: Citado el 5 de Mayo de 2017.

WHITTEN K, Davis R, Peck L. Química General. MADRID: Mc Graw Hill; 1998.