

**PLANTEAMIENTO Y SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA
ELIMINACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO (H₂S) DE LA RED DE GAS
COMBUSTIBLE DE LA GRB.**

SERGIO ARTURO REMOLINA CAMPOS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**PLANTEAMIENTO Y SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA
ELIMINACIÓN DE ÁCIDO SULFHÍDRICO (H₂S) DE LA RED DE GAS
COMBUSTIBLE DE LA GRB.**

SERGIO ARTURO REMOLINA CAMPOS

**Trabajo de grado en modalidad práctica empresarial, para optar el título
de Ingeniero Químico**

Director:

Prof. FERNANDO VIEJO ABRANTE

Codirectores:

MARGGY LILIANA SANTOS LOZA

NEYLA MARITZA BROCHERO CONDE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

AGRADECIMIENTOS

A Jehová Dios por darme la vida y ser mi Padre celestial, amigo y refugio que me da la paz y me brinda la esperanza de un futuro mejor.

A mis padres *Sergio Miguel y Yolanda* por ser las personas que me acompañan en la vida, me aconsejan, aman y han sido mis mejores amigos.

A la mujer que he escogido para que me acompañe en la vida *Diana Rueda*, que me ha dado su apoyo y amor incondicionalmente.

A toda mi familia en general pero especialmente a mis abuelos, suegros, mi nona *Teresa*, mi tía *Martha y Jorge*.

A la UIS, específicamente la Escuela de Ingeniería Química, y a todos mis profesores, compañeros y amigos como *Willy, Carlos y Laura* por su amistad.

A Ecopetrol y al equipo de la coordinación de ingeniería de procesos por darme la oportunidad de ejercer mi práctica profesional allí.

A mi director de grado *Fernando Viejo* quien es una gran persona que merece mi admiración.

A mis Codirectoras *Marggy Liliana Santos y Neyla Maritza Brocher* por su ayuda tanto profesional como personal.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	14
1. METODOLOGÍA.....	19
1.1 ESTUDIO.....	19
1.2 IDENTIFICACIÓN DE LA PROBLEMÁTICA.....	20
1.3 RECOPIACIÓN DE DATOS Y ANÁLISIS DE VARIABLES.....	20
1.4 PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS.....	20
1.5 SELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA PARA CADA CASO.....	21
1.6 DESARROLLO DE LA ALTERNATIVA.....	21
2. RESULTADOS.....	22
2.1 CASO 1.....	22
2.1.1 CUANTIFICACIÓN DE LA CORRIENTE.....	22
2.1.2 PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS.....	23
2.1.3 ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA.....	23
2.1.3 a)ALTERNATIVA 1.....	23
2.1.3 b)ALTERNATIVA 2.....	24
2.1.3 c)ALTERNATIVA 3.....	25
2.1.4 DESARROLLO DE LA ALTERNATIVA SELECCIONADA.....	27
2.2 CASO 2.....	29
2.2.1 CUANTIFICACIÓN DE LA CORRIENTE.....	30
2.2.2 PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS.....	30
2.2.3 ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA.....	31
2.2.3 a) ALTERNATIVA 1.....	31
2.2.3 b) ALTERNATIVA 2.....	32
2.2.3 c) ALTERNATIVA 3.....	33
2.2.3 d) ALTERNATIVA 4.....	34
2.2.3 e) ALTERNATIVA 5.....	34
2.2.3 f) ALTERNATIVA 6.....	35
2.2.3 g) ALTERNATIVA 7.....	36
2.2.3 h) SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS.....	37

2.2.4 DESARROLLO DE LA ALTERNATIVA SELECCIONADA.....	37
2.2.4 a) ETAPA DE FILTRO COALESCENTE.....	38
2.2.4 b) ETAPA DE ABSORCIÓN.....	38
2.2.4 c) ETAPA DE OXIDACIÓN.....	39
2.2.4 d) ETAPA DE FILTRACIÓN.....	39
3. CONCLUSIONES.....	40
RECOMENDACIONES.....	41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42
BIBLIOGRAFÍA.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Tambor de gas combustible D-940.....	15
Figura 2 Esquema de tratamiento de gas combustible en la unidad Modelo IV.....	16
Figura 3 Esquema de gas combustible en la Planta de Parafinas.....	18
Figura 4 Esquema desarrollo de la metodología.....	19
Figura 5 Esquema tambor D-313.....	22
Figura 6 Flujo de gas a la torre T-2872B (Ene a Sept 2012).....	23
Figura 7 Flujo de gas a la torre T-558 (Ene 2011-Oct 2012).....	24
Figura 8 Promedio de flujo de gas a la torre T-4301(Sept 2010-Sept 2012)....	25
Figura 9 Esquema de la alternativa seleccionada.....	28
Figura 10 Flujo de gas a la torre T-2871.....	31
Figura 11 Flujo de gas a la torre T-4703.....	32
Figura 12 Esquema del proceso Lo-Cat II.....	38

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Gas combustible Modelo IV.....	22
Tabla 2 Balance de masa unidad de cracking UOP II.....	26
Tabla 3 Recomendación de flujo de gas del tambor D-313 que puede recibir la unidad de Cracking UOP II.....	27
Tabla 4 Balance de masa de unidad de cracking UOP II. Caso diseño.....	28
Tabla 5 Balance de masa de la unidad de tratamiento con amina de la unidad de cracking UOP II.Caso diseño.....	29
Tabla 6 Gas del tambor D-1106.....	30
Tabla 7 Análisis nueva carga a la torre T-2871.....	32
Tabla 8 Matriz de alternativas para el tratamiento del gas de Parafinas.....	37

LISTA DE ANEXOS

AnexoA	46
AnexoB	49
AnexoC	50
AnexoD	51
AnexoE	51
AnexoF	51
AnexoG	52
AnexoH	53
Anexo I	54
Anexo J	55
Anexo K	57
Anexo L	58
Anexo M	59
Anexo N	60
Anexo O	61

Anexo P.....64

Anexo Q.....65

RESUMEN

TITULO:

PLANTEAMIENTO Y SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÁCIDO SULFHÍDRICO (H₂S) DE LA RED DE GAS COMBUSTIBLE DE LA GRB.*

AUTORES:

SERGIO ARTURO REMOLINA CAMPOS**

PALABRAS CLAVES:

Acido sulfhídrico, red de gas combustible, Modelo IV, Parafinas, barriles limpios, ampliación de la sección de amina de la unidad UOP II, Sistema redox-líquido Lo-Cat II.

DESCRIPCIÓN: Este trabajo consiste en eliminar el ácido sulfhídrico (H₂S) presente en la red de gas combustible área refinería de la refinería de Barrancabermeja. Después de realizar un panorama general del problema se encontraron dos casos aportantes de H₂S, provenientes de la Unidad de *Cracking* Modelo IV D-313 y de la Planta de Parafinas D-1106, además se identificó un desvío por eventualidades en la Unidad de *Cracking* UOP II que debe vigilarse adecuadamente.

La importancia de este trabajo radica en que la presencia de H₂S genera pérdidas económicas asociadas a una baja confiabilidad de los equipos, impactos ambientales y peligro para la salud, que asociados a la política de la compañía de producir barriles limpios hacen inminente la eliminación del sulfuro de hidrogeno. En consecuencia a ello, en este trabajo se plantea una alternativa de manejo al H₂S para cada caso particular.

Para el caso del tambor D-313 en la Modelo IV se plantearon alternativas con los sistemas de tratamiento con amina existentes en la refinería. Se concluyó que la opción más factible es la ampliación de la sección de amina de la unidad UOP II, que incluye una nueva torre absorbidora y la puesta en servicio de la despojadora. Además se recomienda realizar un análisis de distribución del H₂S en la refinería de Barrancabermeja y continuar con una segunda fase del proyecto.

En el segundo caso, del tambor D-1106 de Planta Parafinas, se plantearon siete diferentes alternativas, de las cuales dos fueron descartadas por razones técnicas y a través de una matriz de alternativas se recomienda un sistema redox-líquido Lo-cat II, que consiste en transformar el H₂S en una torta de azufre elemental e inocua que puede ser usada en la industria de los fertilizantes, además de generar un gas limpio que puede ser usado en otro proceso.

* Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. Fernando Viejo Abrante. Codirectores. Marggy Liliana Santos Loza, Neyla Maritza Brochero Conde.

ABSTRACT

TITLE:

APPROACH AND SELECTION OF ALTERNATIVES TO ELIMINATE HYDROGEN SULFIDE (H₂S) FROM THE FUEL GAS NETWORK OF GRB.*

AUTHORS:

SERGIO ARTURO REMOLINA CAMPOS**

KEYWORDS:

Hydrogen sulfide, fuel gas network, Modelo IV, Paraffin, clean barrels, enlarge amine section of the Cracking unit UOP II, liquid redox system Lo-Cat II.

DESCRIPTION: This work consists in eliminate hydrogen sulfide (H₂S) present in the fuel gas network refinery area of the refinery of Barrancabermeja. After making an overview of the problem, was found two cases that contributes H₂S from the Cracking unit Modelo IV D-313 and the Paraffin plant D-1106, also was identified one deviation contingency in the Cracking unit UOP II that has to be under vigilance.

The importance of this work results in that the presence of H₂S, causes economic loses associates to lower equipment reliability, ambient impacts, and a potential danger to our health that with the politics of the company to produce clean barrels made so important to eliminate hydrogen sulfide. So to find a solution for this reality, this work raises one management alternative of H₂S for each particular case.

For the case of the D-313 drum in Cracking Modelo IV, were raised alternatives using the systems treatment with amine that actually exists on the refinery. The conclusion was that the more attractive option was to enlarge amine section of the Cracking unit UOP II, which includes a new absorber tower and to put on service again another stripper. Also is recommendatory to make an analysis of distribution of H₂S in the Barrancabermeja refinery and continue with a second phase of this project.

In the second case, the D-1106 drum from paraffin plant, was raised up seven different alternatives, of which two of them were rejected for technical reasons and help with an alternative matrix was recommended to use a liquid redox system Lo-Cat II, which consists in transform H₂S on a harmless elemental sulfur cake that may be used in the fertilizer industry and to generate a clean gas which can be used in another process.

* Degree Project.

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor. Fernando Viejo Abrante. Co-advisors. Marggy Liliana Santos Loza, Neyla Maritza Brochero Conde.

INTRODUCCIÓN

La refinería de Barrancabermeja se ha consolidado como un complejo industrial con una capacidad instalada de 250.000 barriles por día (BPD) de crudo que se procesan con el objetivo de obtener productos valiosos como gasolina, jet, diesel e incluso productos petroquímicos como el benceno, ciclohexano, polietileno, propileno grado refinería (PGR), entre otros.

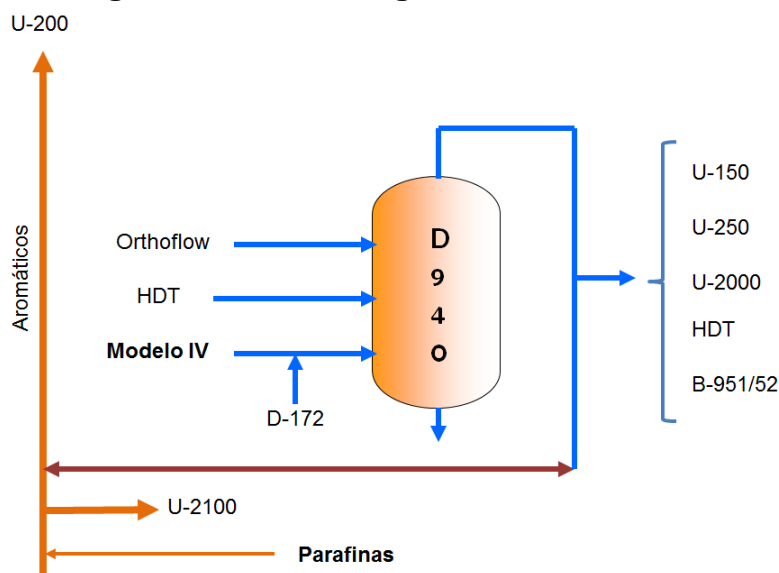
Sin embargo, en los diferentes procesos que se llevan a cabo dentro de la refinería, también se generan diversos subproductos que deben tener un adecuado manejo interno, siendo relevante el caso del azufre, que involucra la presencia de peligrosos contaminantes como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), que se genera en algunas unidades de la refinería y que, posteriormente al ser quemado, genera emisiones de óxidos de azufre como el SO_2 y el SO_3 . En este sentido, Ecopetrol tiene dentro de su marco estratégico 2010-2020 el compromiso de producir barriles “limpios”, que se traduce en cero incidentes ambientales, con normalidad laboral, en armonía con los grupos de interés y sostenible económica, social y ambientalmente¹.

La realidad que hoy se presenta en las refinерías, es la de tener un adecuado manejo de compuestos azufrados residuales, y un punto donde es indispensable tener cuidado es en la red de gas combustible. Particularmente, en la refinería de Barrancabermeja el servicio de gas combustible se presta al área refinería y al área balance, y todo se interconecta a través de una red que comprende tambores, líneas y cabezales, que tienen el objetivo de alimentar de gas a los equipos que lo necesitan.

En la zona refinería se encuentra el tambor de gas combustible D-940, que es el corazón del sistema y recibe gases principalmente de las unidades de cracking Orthoflow y Modelo IV, y más recientemente de las unidades de hidrot ratamiento de combustibles (HDT), para finalmente enviar gas combustible a los hornos de las unidades de Topping, HDT, y calderas B-

951/52. Además, existe una facilidad con el cabezal de aromáticos, que a su vez recibe gases de la Planta de Parafinas y envía a otras unidades de Topping (ver figura 1).

Figura 1. Tambor de gas combustible D-940.

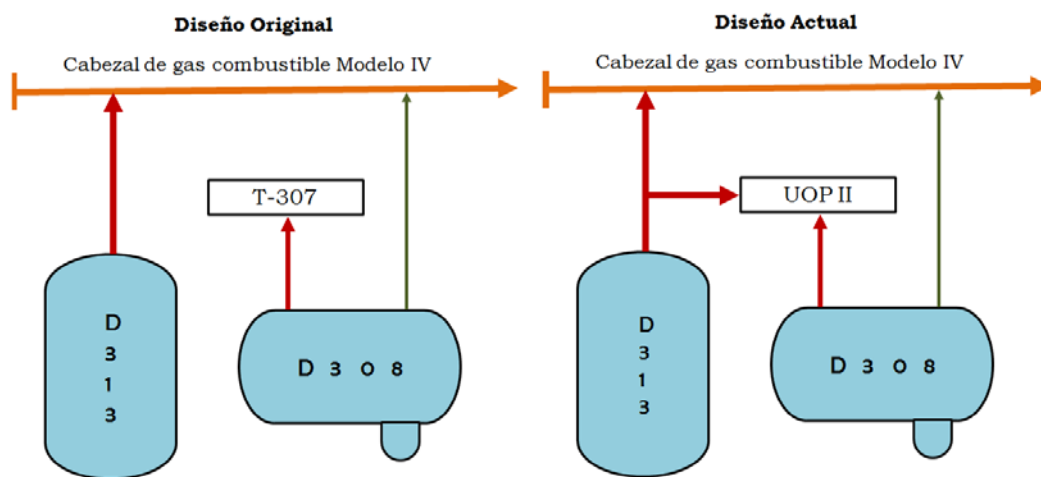


Actualmente, en un seguimiento realizado al tambor D-940, se halló la presencia de H_2S en promedio de 0,33% volumen, lo que advierte de la necesidad de contar con tecnologías de purificación de gases debido a los impactos negativos que se generan y se reflejan en corrosión, impactos ambientales, problemas para garantizar una operación segura y confiable de las plantas, y pérdidas económicas asociadas a una menor integridad de los equipos y por ende mayores costos en reparaciones.

La refinería posee cinco unidades de tratamiento de absorción con amina, tres recuperadoras de azufre, una Planta de Ácido y dos unidades de Aguas Agrias con el objetivo de dar un adecuado manejo al H_2S . Sin embargo, en un panorama realizado a la red de gas combustible entorno al tambor D-940 se identificó aportantes de gas contaminado con H_2S (gas agrio) provenientes de la Unidad de *Cracking* Modelo IV y de la Planta de Parafinas. Además, existe un desvío por eventualidades en la Unidad de *Cracking* UOP II, antes de ingresar a tratamiento con amina, que debe ser tenido en cuenta, puesto que se ha convertido casi en un aportante continuo a la red de gas combustible.

Precisamente, una de las plantas más antiguas de la refinería es la unidad de cracking Modelo IV, que fue diseñada con una carga máxima nominal 17000 BPD de una mezcla gasóleo virgen y crudo reducido Cusiana². Esta unidad contaba en sus inicios con un sistema de tratamiento con amina, que se encargaba de retirar el H₂S por medio de la torre T-307 de los gases del tambor de cima de la estabilizadora D-308, mientras que los gases del tambor de cima de la absorbedora D-313 se dirigían a la red de gas combustible sin previo tratamiento (ver figura 2).

Figura 2. Esquema de Tratamiento de gas combustible en la unidad Modelo IV.



Lamentablemente, este sistema de amina fue desmantelado, argumentándose que para el año 1995 entraría a operar la Unidad de Cracking UOP II, y que se encargaría de recibir todos los gases de Modelo IV (diseño actual). Sin embargo, el sistema de amina de la unidad de cracking UOP II, aunque procesa la totalidad de los gases efluentes del tambor D-308, y una gran parte de los provenientes del tambor D-313, queda un restante de gases contaminados enviados a *fuel gas*, línea que tiene como destino el tambor de gas combustible D-940.

Adicionalmente, la unidad de cracking UOP II también puede recibir carga de la unidad Orthoflow, ya que el lado frío de esta planta salió de servicio debido al mal estado de la tubería y como solución se tiene enviar el gas a la unidad

UOP II por la misma línea que se envía el gas de Modelo IV del tambor D-313, quitándole cupo a este último e incrementando el problema del H₂S en la red de gas combustible.

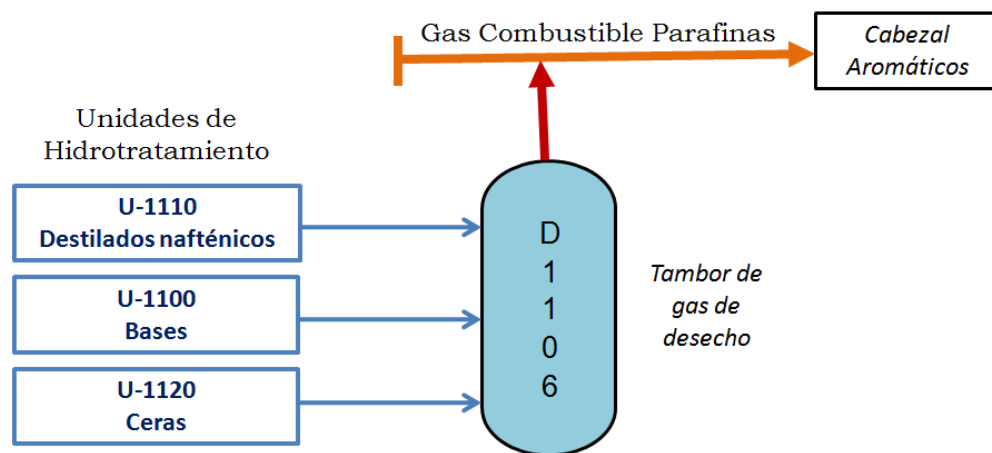
Otro aspecto importante a tener en cuenta es que desde que se puso en marcha la unidad de cracking UOP II, se tiene el plan de dismantelar la unidad Modelo IV, iniciativa que a la fecha de hoy aún no se ha realizado, aunque últimamente ha tomado mucha fuerza el requerimiento de eliminarla, conforme a la proyección de cargas realizada por el Proyecto de Modernización de la Refinería de Barrancabermeja (PMRB). Mientras eso sucede, parte de los gases del tambor D-313 están llegando sin ningún tratamiento directamente a la red de gas combustible con H₂S, ocasionando los problemas ya mencionados anteriormente, además de pérdida de compuestos valiosos presentes como el etano/etileno o propano/propileno.

El otro caso particular de envíos de gas contaminado a la red combustible como ya se mencionó es desde la planta de Parafinas, planta que comenzó a operar en 1967 con la creación de 7 unidades de proceso nuevas y un área de almacenamiento de productos³. El proceso consta en general de cinco plantas que se pueden operar en dos corridas diferentes, parafínica y nafténica, y que son realizadas para obtener ceras y bases. En la corrida nafténica se obtienen bases de dos tipos, Media y Pesada; por otro lado, en la corrida parafínica se producen aceites parafínicos de tres tipos, Brigh Stock, Medio y Liviano, además de ceras Liviana, Media y Microcristalina.

Con el propósito de mejorar la calidad de los productos, específicamente el color y una mayor estabilidad a la oxidación, se reduce la cantidad de azufre y se lleva a cabo una saturación de olefinas, entre otras acciones que también apuntan a disminuir el índice de viscosidad, todo a través de un proceso de hidrogenación no severa, que se realiza con la ayuda de cuatro reactores de hidrotreatmento y con sistemas de gas de reciclaje³.

El problema grave se encuentra identificado en un gas de baja presión que se genera en las unidades de hidrotratamiento y que se recoge en el tambor de gas de desecho D-1106. Este gas de baja presión es rico en H₂S y otros contaminantes que se remueven durante el proceso de hidrogenación, y es evacuado como un gas de desecho dirigido al cabezal de aromáticos, y consecuentemente al tambor D-940, sin tratamiento alguno (ver figura 3).

Figura 3. Esquema de gas combustible en la Planta de Parafinas.



El inconveniente que se encuentra identificado en los envíos continuos de gas contaminado a la red combustible indudablemente afecta la refinería como se pudo constatar con la falla de la caldera B-952. Durante el transcurso del año 2011, ésta presentó dos fallas importantes que provocaron daños y apagones. Si bien se realizaron algunos correctivos, esta situación estalló el 16 de enero de 2012 cuando uno de los manholes de la caldera explotó por punto caliente (alta presión en el hogar). El informe técnico que se presenta en el anexo A, constató que la falla estuvo asociada a la formación de depósitos con alto contenido de azufre, que dañaron la metalurgia del sistema⁴.

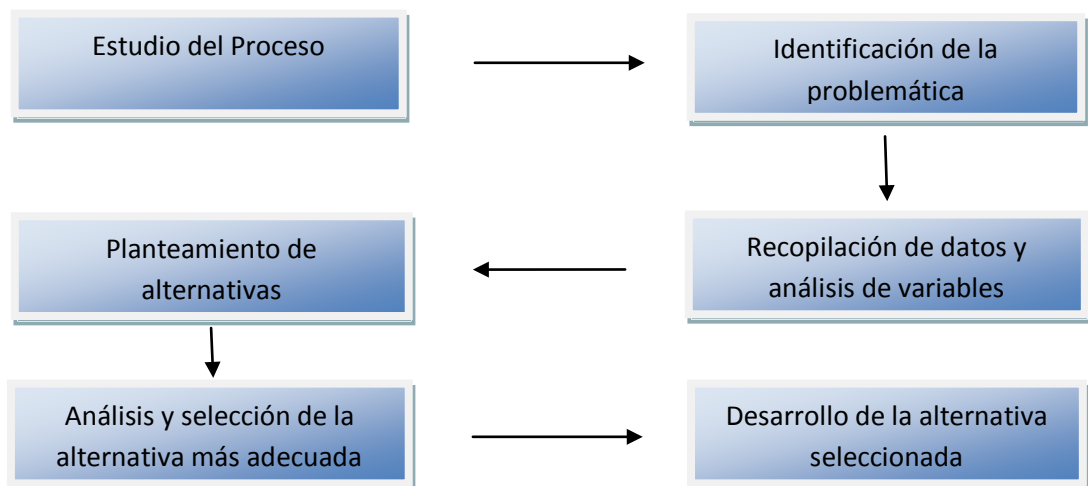
Basado en lo anterior el objetivo principal de esta práctica empresarial consistió en proponer alternativas de manejo de los dos casos puntuales identificados como Gas de Modelo IV D-313 y Gas de Parafinas con objeto de minimizar

impactos ambientales, económicos y de confiabilidad relacionados con la presencia de H₂S en las corrientes residuales.

1. METODOLOGÍA

La figura 4 muestra el esquema de la metodología usada para el desarrollo del presente trabajo.

Figura 4. Esquema desarrollo de la metodología.



1.1 ESTUDIO DEL PROCESO

En primera medida se realizó un estudio para obtener un conocimiento general de la refinería. Se llevó a cabo una lectura de la descripción general del proceso de varias unidades con ayuda de los manuales de operación, y posteriormente se realizaron visitas a gran parte de las plantas con el acompañamiento de los ingenieros de procesos con el objetivo de tener un panorama del funcionamiento de la refinería y cómo se interconectan todas las unidades.

Luego, considerando el tema del proyecto, se revisó el sistema de gas combustible del área refinería. Con la ayuda de mapas de la red se identificaron las líneas, cabezales y tambores más importantes del sistema. Igualmente, se analizaron las rutas origen-destino de las líneas y adicionalmente, tras una recomendación de los ingenieros de proceso, se revisó cuidadosamente el esquema de gas entorno al tambor D-940, por ser el corazón del sistema.

1.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Con el panorama claro referente al funcionamiento de la red de gas combustible, se procedió a identificar los aportantes de gas. Asimismo, se verificó la condición operativa de cada uno y se realizó un seguimiento de la presencia de H₂S en el tiempo. Finalmente, se identificaron dos corrientes que aportan constantemente H₂S a la red de gas combustible, siendo éstas los casos de estudio de este proyecto y que se definen como: **Caso 1:** Gas de Modelo IV D-313 y **Caso 2:** Gas de Parafinas D-1106. En el anexo B se presenta una tabla con los aportantes de gas a la red combustible.

Tras haber identificado que los problemas presentados provienen de la unidad de cracking Modelo IV y de la planta de Parafinas, se revisó más detalladamente los manuales de operación de dichas unidades. Además, se realizaron visitas frecuentes con el propósito de identificar los equipos, la instrumentación y las operaciones unitarias comprendidas en ambos procesos. Especialmente, se estudió el sistema de gas combustible dentro de cada unidad, se comprendió claramente la condición operativa de las corrientes de gas aportantes a la red y se realizaron esquemas que facilitaran su estudio.

1.3 RECOPIACIÓN DE DATOS Y ANÁLISIS DE VARIABLES

Para el **Caso 1** se revisó en la base de datos de la refinería (PI) registros de flujo, presión y temperatura en valores promedios diarios en el período entre el 1 de Enero 2011 a 31 Agosto de 2012. Para el **Caso 2** se revisó en la base de datos *RefineryInformationSystem* (RIS) el flujo en valores diarios durante el periodo del 1 Agosto 2012 hasta el 30 Noviembre 2012, con valores máximo, promedio y mínimo. Por otra parte los valores de presión y temperatura en el **Caso 2** fueron suministrados por los ingenieros de procesos de la unidad.

1.4 PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS

Se presentaron distintas alternativas de manejo para cada uno de los casos presentados. En el **Caso 1** no se tuvieron en cuenta nuevas tecnologías, debido a la proximidad del PMRB y el requerimiento de sacar de servicio la unidad de

cracking Modelo IV, por lo que se decidió hacer una revisión a los sistemas de absorción con amina de la refinería. Se identificaron cinco plantas, tres de ellas asociadas a las unidades cracking UOP I, UOP II y Orthoflow y dos más asociadas a la torre de *fuel gas* en UOP I y a la unidad HDT.

En el **Caso 2**, en primera medida se verificó los sistemas existentes de la refinería, de los cuales se usó los dos asociados a *fuel gas* en las unidades UOP I y HDT. Además, se realizó una revisión bibliográfica de nuevas tecnologías en artículos y otras fuentes de ingeniería y, de esta manera, se presentaron las propuestas.

1.5 ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA MÁS ADECUADA

Después de exponer y analizar la viabilidad de cada una de las alternativas se procedió a escoger la más viable para cada caso.

En el **Caso 1**, se mostró la condición de las plantas de amina y las limitantes que ofrece cada una de ellas, dando un panorama más preciso de la operación y permitiendo elegir la alternativa más viable técnicamente.

Para el **Caso 2**, tras una presentación general de las alternativas, se descartaron aquéllas que no eran viables técnicamente, y posteriormente se realizó una matriz de alternativas, que tuvo en cuenta diferentes factores adecuados para el caso particular que permitieron definir la solución ideal para el problema presentado.

1.6 DESARROLLO DE LA ALTERNATIVA SELECCIONADA

En ambos casos, se presenta un desarrollo de la alternativa seleccionada, aspectos generales a tener en cuenta, esquemas del proceso, recomendaciones a considerar y estudios que avalan y justifican la viabilidad del proyecto.

2. RESULTADOS

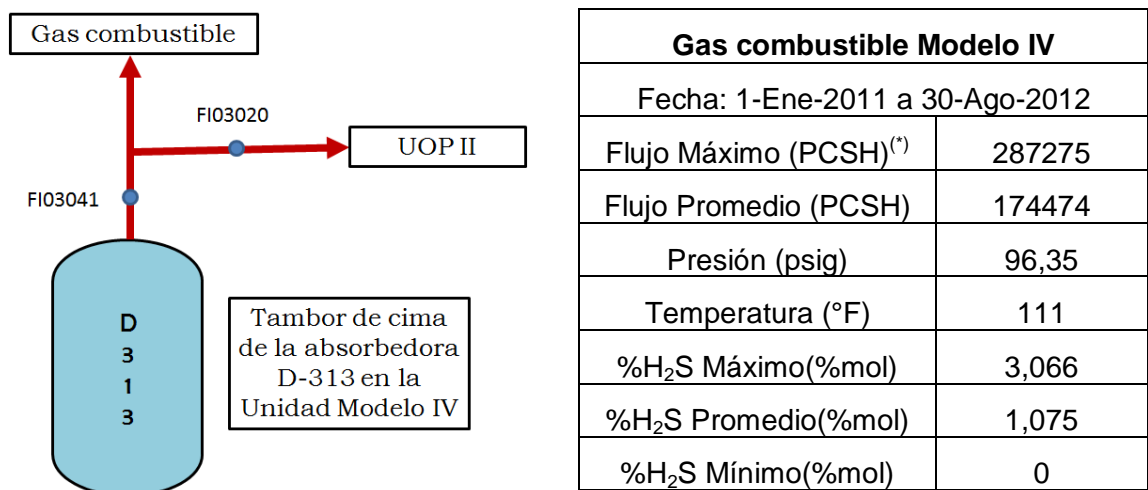
2.1 CASO 1: GAS DEL TAMBOR D-313 DE LA UNIDAD MODELO IV

Actualmente, como ya se mencionó en la introducción, una parte de los gases del tambor de cima de la absorbidora D-313 de la unidad de cracking modelo IV es enviada a *fuel gas*(FG) con presencia de H₂S, de manera que se busca presentar una alternativa que retire el H₂Sy además recupere el etano-etileno,propileno, propano y butanos como productos valiosos.

2.1.1 CUANTIFICACIÓN DE LA CORRIENTE

La tabla 1 presenta características de la corriente de gas de la unidad Modelo IV que se dirige a la red de gas combustible.El flujo fue calculado a partir de un balance de gas al tambor D-313 (ver figura 5) y la presión,como la temperatura fueron tomadas de medidores ubicados en la línea de gas combustible de la unidad. La composición del H₂S en la corriente fueron datos tomados de consultas web del laboratorio industrial (CDLAB) de la refinería (ver anexo C).

Figura 5. Esquema tambor D-313 **Tabla 1. Gas Combustible Modelo IV**



(*) El flujo considerado como diseño será el valor máximo del total de gas del tambor D-313 registrado por el medidor FI03041, y no el flujo hacia gas combustible. Por ende, serán 320000 pies cúbicos estándar hora (PCSH), valor revisado en el periodo entre el 1 Enero de 2011 a 30 Septiembre de 2012.

2.1.2 PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS

Para la remoción de H₂S de la corriente de gas de salida del tambor D-313, se tuvieron en cuenta como alternativas los tres sistemas de tratamiento con amina existentes en la refinería asociados a las unidades de cracking. Estas presentan la ventaja de poder procesar primero los gases en la zona recuperadora de vapores y, posteriormente, purificarlos en el sistema de tratamiento con amina. De este modo, las alternativas planteadas y posteriormente evaluadas fueron:

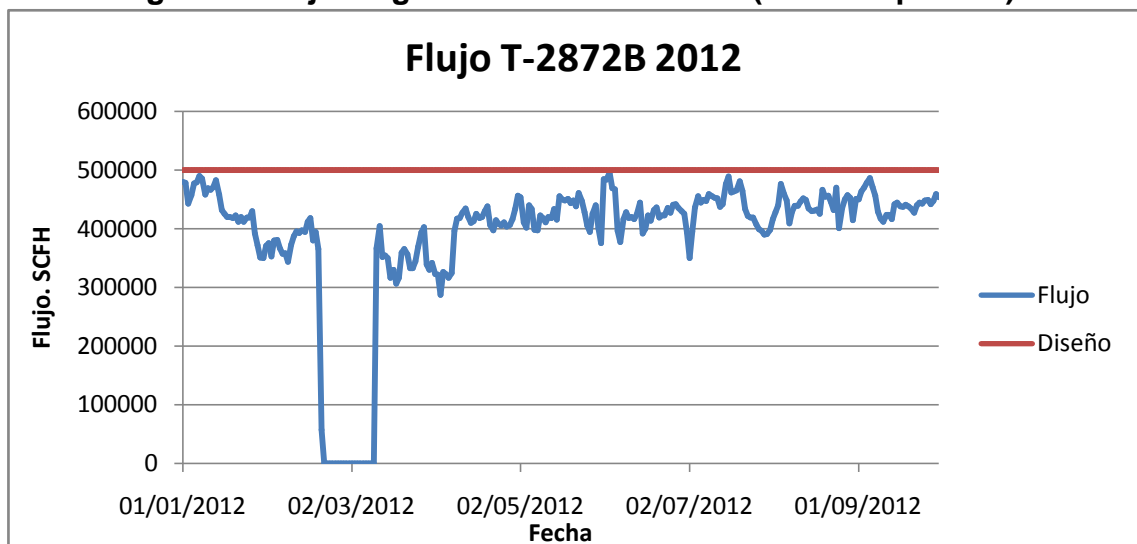
- **Alternativa 1:** Envío de la corriente a la unidad de cracking UOP I.
- **Alternativa 2:** Envío de la corriente a la unidad de cracking Orthoflow.
- **Alternativa 3:** Envío de la corriente a la unidad de cracking UOP II.

2.1.3 ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA

2.1.3 a) Alternativa 1

Para verificar la viabilidad de la unidad de cracking UOP I de recibir gases, se analizó la capacidad de la torre de tratamiento con aminas T-2872B, que procesa el gas esponja proveniente de la unidad. Dicha torre posee una capacidad de procesar 500000 PCSH de gas, según datos reportados por el ingeniero de procesos de la planta(ver anexo D).

Figura 6. Flujo de gas en la torre T-2872B (Ene a Sept 2012).

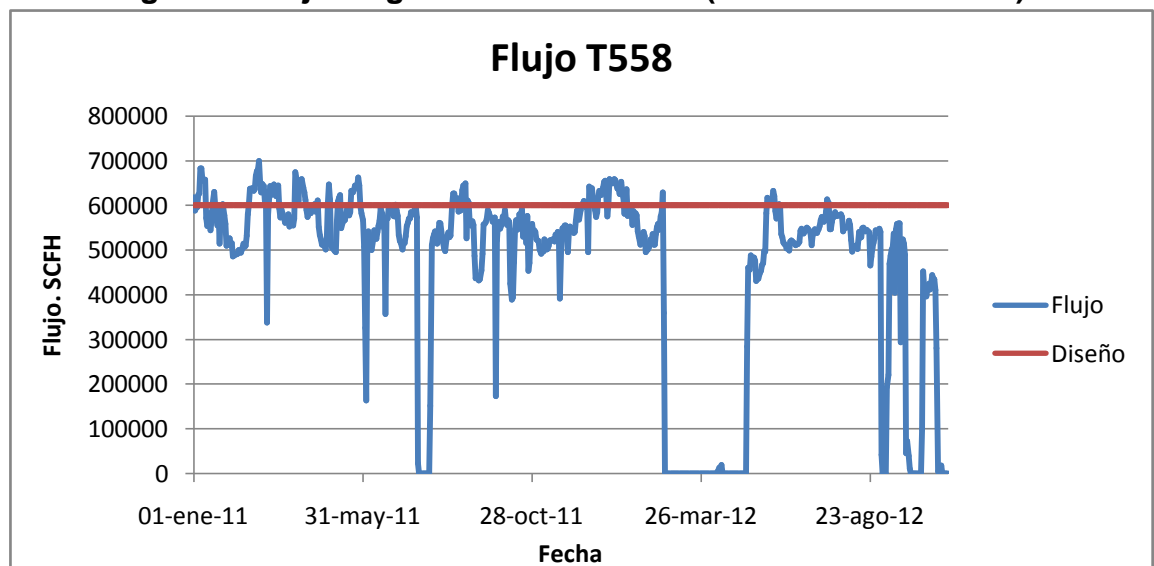


Como se puede inferir de la figura 6, dicha capacidad normalmente se mantuvo cercana al valor de diseño, de manera que la opción de tratar los gases de la unidad Modelo IV en la unidad UOPI sería arriesgada. Además, no existe la infraestructura para enviar los gases a dicha unidad, por lo que finalmente se descartó esta alternativa.

2.1.3 b) Alternativa 2

Se planteó la alternativa de enviar la corriente de gas de la unidad de cracking Modelo IV a la unidad Orthoflow, aprovechando que existe una línea entre ambas unidades. El sistema de tratamiento con amina de la unidad de cracking Orthoflow cuenta con la torre de absorción con aminas T-558, que procesa el gas esponja de la unidad y posee una capacidad de 600000 PCSH, según datos reportados por el ingeniero de procesos de la planta.

Figura 7. Flujo de gas en la torre T-558 (Ene 2011 - Oct 2012).

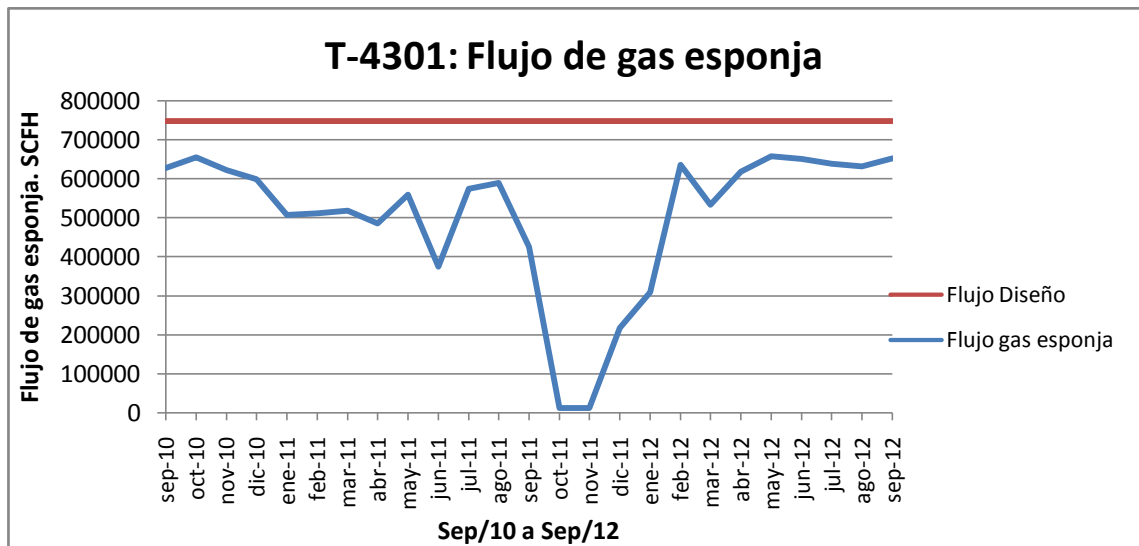


La figura 7 muestra un análisis de los dos últimos años de operación (Ene-2011 a Oct-2012) de la torre de absorción T-558. Se puede observar que el flujo a la torre de absorción también se encuentra oscilando en el límite de diseño, por lo que, a pesar de existir una línea entre ambas unidades de cracking, la recepción de gases del tambor D-313 en la unidad Orthoflow sería poco viable sin un proyecto de ampliación de la sección de tratamiento con amina.

2.1.3 c) Alternativa 3

Se planteó la alternativa de recuperar los gases de la unidad Modelo IV en la unidad UOP II aprovechando también la existencia de línea entre ambas unidades. Se analizó el promedio de carga de gas esponja en la torre de absorción de amina T-4301 con una capacidad por diseño de 748020 PCSH.

Figura 8. Promedio de flujo de gas a la torre T-4301 (Sep 2010-Sep 2012).



De acuerdo con la figura 8, existe opción de subir carga de gas esponja a la torre T-4301. Sin embargo, los constantes desvíos de gas sin tratamiento a la red (ver anexo E) están mostrando que existen problemas operacionales que no permiten subir carga. Por esta razón se realizó un estudio que permitiera conocer el estado actual de la unidad, las causas de los desvíos de gas y determinar la posibilidad de recibir gases de la unidad Modelo IV. Para ello se llevó a cabo un balance de masa de la unidad para distintos escenarios de carga (Gasóleo+DMOH) máxima, promedio y mínima de 36000, 32000 y 30000 BPD respectivamente (ver tabla 2). Se tuvieron en cuenta valores típicos de corrientes externas, flujos corregidos por presión y temperatura tomados de la base de datos RIS (ver anexo F) y factores de recuperación de componentes propios de la unidad⁵ (ver anexo G); y el peso molecular del gas esponja de referencia (21 lb/lbmol) (ver anexo H). Es de aclarar que si este valor aumenta,

el volumen de carga de diseño de la torre disminuirá y posiblemente se deba desviar hacia gas combustible un excedente.

Tabla 2. Balance de masa unidad de cracking UOP II.

Carga		Máxima	Promedio	Mínima	Unidades
CARGA	FT-42004	35893,08	32194,33	30018,53	BPD
CORRIENTES EXTERNAS	Gas Topping C-245	78528,19	61414,25	67931,88	PCSH
	Gas D313- Orthoflow	0	158465,82	93743,62	PCSH
	Gas D-308	69609,53	61611,78	63189,61	PCSH
	Butanos Líquidos Topping	3283,36	205,42	207,3	BPD
	Butanos Líquidos Topping	2145,96	1866,82	2800,67	BPD
GAS ESPONJA	Carga T-4301	616105,11	649364,53	643759,56	PCSH
	Desvío a <i>fuel gas</i>	181034,7	100929,89	37614,64	PCSH
	Total	797139,81	750294,42	681374,2	PCSH
	Total Másico	44168,69	41573,04	37755,81	lb/h

A partir del balance realizado se puede concluir que a máxima carga no existe posibilidad de recibir gases procedentes de la unidad Modelo IV, debido a que el total de gas esponja excede la capacidad de la torre T-4301. Asimismo, con carga promedio, sucede el mismo problema anterior. Teniendo en cuenta las condiciones de la unidad tomadas para los balances y considerando que no se reciben gases de Orthoflow, se recomendó disminuir la carga de gas deltambor D-313 hasta 130000 PCSH (ver Tabla 3). Asimismo, con cargas menores a 30000 BPD aún hay capacidad, y por tal motivo se recomendó subir hasta 150000 PCSH los gases procedentes del tambor D-313. El desarrollo más amplio de los cálculos relacionados con estas recomendaciones se muestra en el anexo I. Es de aclarar que dichos valores se recomiendan considerando que la torre T-4301 maneje cargas de gas esponja (gas que se dirige a la sección de amina) de hasta 740000 PCSH lo cual, en realidad, normalmente está alrededor de 650000 PCSH, dejando un excedente de 90000 PCSH que se está desviando a gas combustible y está impactando la red de manera negativa. El anexo J presenta un panorama más amplio del problema encontrado en la unidad UOP II, las limitaciones presentes en la unidad y recomendaciones prácticas que permiten eliminar los desvíos de gas agrio a la red combustible.

Tabla 3. Recomendación de flujo de gas del tambor D-313 que puede recibir la unidad de cracking UOP II.

Carga (BPD)		Gases D-313 (PCSH)	Gas Esponja (PCSH)
Máxima	32000-36000	0	797139,81
Promedio	30000-32000	130000	726201,38
Mínima	< 30000	150000	728788,90

Tras haber realizado el estudio de la capacidad de la unidad de cracking UOP II se concluye que no está en capacidad de manejar todo el volumen de gas del tambor D-313, por lo que no es una solución definitiva al problema y se requieren mejoras a la unidad. A pesar de ello, es la alternativa que brinda más facilidades, menos infraestructura y por ende es la más atractiva para recibir la totalidad de los gases del tambor D-313 de la unidad Modelo IV.

2.1.4 DESARROLLO DE LA ALTERNATIVA SELECCIONADA

Luego de haber seleccionado la alternativa 3 como solución al problema presentado, se propone la ampliación de la sección de amina de la unidad UOP II. Para tal fin, se hará uso de la línea existente entre las unidades y para solventar la falta de capacidad en la sección de amina, se necesitará una nueva torre absorbadora, T-4301B, que alivie carga a la torre T-4301 y maneje el volumen adicional de gas del tambor D-313. También para mejorar el despojo de gases ácidos de la amina rica, entrará nuevamente en servicio la torre T-4282B que estaba parada hasta la fecha (ver Figura 9).

En el análisis del sistema de amina también se consideró la capacidad de la torre de tratamiento de propano/propileno T-4281. El anexo K muestra la situación actual de la torre y permite concluir que aún hay capacidad para subir carga y esta torre no es una limitación para cuando se reciban todos los gases del tambor D-313, los cuales contienen una cantidad máxima de propano/propileno de 597,45 barriles por día (BPD) que serán tratados sin ningún problema por la T-4281.

Figura 9. Esquema de la alternativa seleccionada.

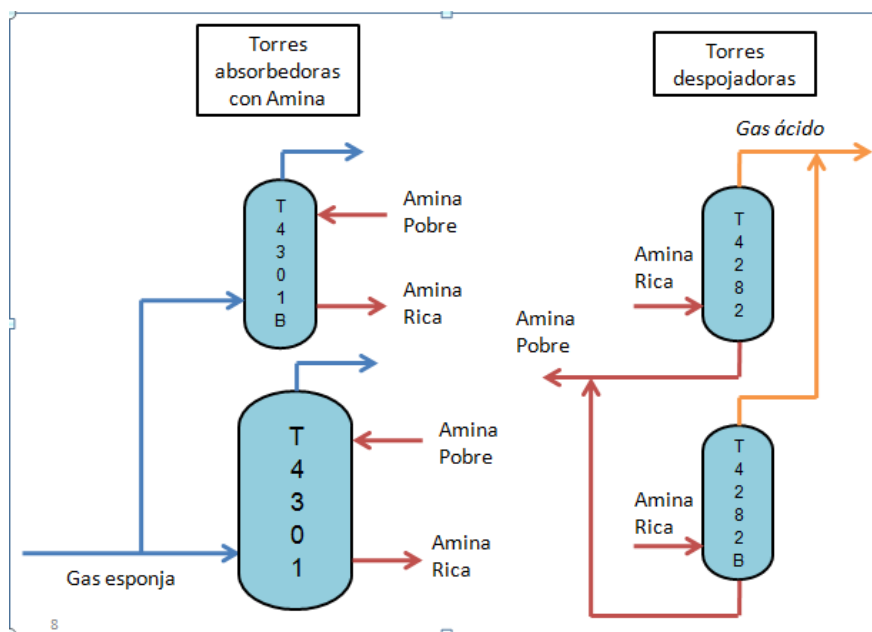


Tabla 4. Balance de masa de unidad de cracking UOP II. Caso diseño.

	Corriente	Flujo	Unidades
CARGA	FT-42004	35893,08	BPD
CORRIENTES EXTERNAS	Gas Topping C-245	78528,19	PCSH
	Gas D-313	320000	PCSH
	Gas D-308	69609,53	PCSH
	Butanos Líquidos Topping	3283,36	BPD
	Butanos Líquido Topping	2145,96	BPD
GAS ESPONJA	Carga T-4301 FI42522	750000	PCSH
	Carga T-4301B (nueva torre)	285244	PCSH
	Desvío a fuel gas FI42523	0	PCSH
	Total	1035244	PCSH

Posteriormente, se realizó el balance de masa para el caso diseño como lo muestra la tabla 4. Se calculó un estimado de 1035244,06 PCSH de gas esponja, que se tratarán en la torre T-4301 con capacidad de 750000 PCSH y una nueva torre absorbedoracon amina para procesar al menos los restantes 285244,06 PCSH. Se realizó además el balance de masa teórico al sistema de tratamiento con amina (ver tabla 5). Se estimaron 984905 PCSH de gas esponja tratado que se dividirá en 720000 PCSH que en teoría puede procesar la unidad de lado frío y un restante de 264905 PCSH que se desviarán a gas

combustible. Además, se producirán alrededor de 54868 PCSH de gas ácido, para lo cual se recomienda realizar un análisis de la distribución del H₂S en la refinería de Barrancabermeja.

Tabla 5. Balance de masa de la unidad de tratamiento con amina de la unidad de cracking UOP II. Caso diseño.

Corriente	Gas agrio	Gas esponja	C3/C3=	C3/C3= producto	Gas ácido
Flujo volumétrico (PCSH)	1035244	984905	5556,69 (BPD)(+)	5498,96 (BPD)	54868
Flujo másico (lb/h)	57361,81	52249,07	43512,2	43060,17	5564,76
Peso Molecular (lb/lbmol)	21	20,11	46,47	46,58	38,37
Componente	% másico(*)				
H ₂	2,071	1,304	0,000	0,000	0,000
H ₂ S	4,172	0,000	0,622	0,000	47,867
CO	2,279	2,589	0,000	0,000	0,066
CO ₂	4,648	0,000	0,417	0,000	51,175
N ₂	4,784	5,641	0,000	0,000	0,892
O ₂	0,091	0,200	0,000	0,000	0,000
CH ₄	24,396	26,963	0,000	0,000	0,000
C ₂ H ₆	21,794	23,541	0,008	0,008	0,000
C ₂ H ₄	15,838	17,290	0,000	0,000	0,000
C ₃ H ₈	4,185	4,846	32,006	32,342	0,000
C ₃ H ₆	12,407	14,430	50,300	50,828	0,000
iC ₄ H ₁₀	0,296	0,295	0,707	0,715	0,000
nC ₄ H ₁₀	0,686	0,608	0,311	0,314	0,000
C ₄ H ₈	1,093	0,999	0,311	0,314	0,000
C ₄ H ₆	0,010	0,010	0,005	0,005	0,000
C ₅ +	1,044	1,039	0,921	0,931	0,000
C ₆ +	0,205	0,246	14,392	14,543	0,000

(*) Las composiciones de gas agrio y propano/propileno producto se tomaron del programa Compac a fecha del 28/09/2012, las otras se obtuvieron de un balance.

(+) El flujo de propano/propileno es la suma de un valor típico de carga de 4959,24 más 597,45 BPD adicionales de los gases del tambor D-313 de la unidad Modelo IV.

2.2 CASO 2: GAS DEL TAMBOR D-1106 DE LA PLANTADE PARAFINAS

Como se describió en la introducción el otro problema que se identificó en el panorama del H₂S en la red de gas combustible está relacionado con la Planta

de Parafinas. En esta sección se planteará una solución que permita remover el H₂S y, si es posible, aprovechar la corriente purificada en otro proceso.

2.2.1 CUANTIFICACIÓN DE LA CORRIENTE

El gas procedente del tambor de gas de desecho D-1106 en la Planta de Parafinas presenta las siguientes características mostradas por la tabla 6.

Tabla 6. Gas del tambor D-1106.

Gas del tambor D-1106	
Flujo Máximo (PCSH)	46569,03
Flujo promedio (PCSH)	25964,8
Presión (psig)	60-64
Temperatura (°F)	90
% H ₂ S Máximo	4,674
Peso Molecular	3,817
Flujo Másico Máximo (lb/h)	468,99

Como la planta no posee un medidor de flujo de gas combustible, se calculó el flujo volumétrico a partir de valores calculados por RIS en el periodo del 1 de agosto de 2012 hasta el 30 de noviembre de 2012. Además, el porcentaje de H₂S se determinó a partir de dos análisis cromatográficos realizados los días 25 y 26 de octubre de 2012, los cuales representan el peor escenario en cuestión de H₂S (ver anexo L).

2.2.2 PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS

Teniendo en cuenta las características de la corriente a tratar se presentan una serie de alternativas con el objetivo de remover el H₂S y si es posible recuperar el hidrógeno para ser usado en otro proceso.

Alternativa 1: Purificar la corriente en la torre T-2871 de la unidad UOP I.

Alternativa 2: Purificar la corriente en la torre T-4703 en la Unidad HDT.

Alternativa 3: Instalación de un sistema de Absorción Química.

Alternativa 4: Instalación de un sistema de Absorción Física.

Alternativa 5: Instalación de un sistema "Scavengers".

Alternativa 6: Instalación de un sistema membranario.

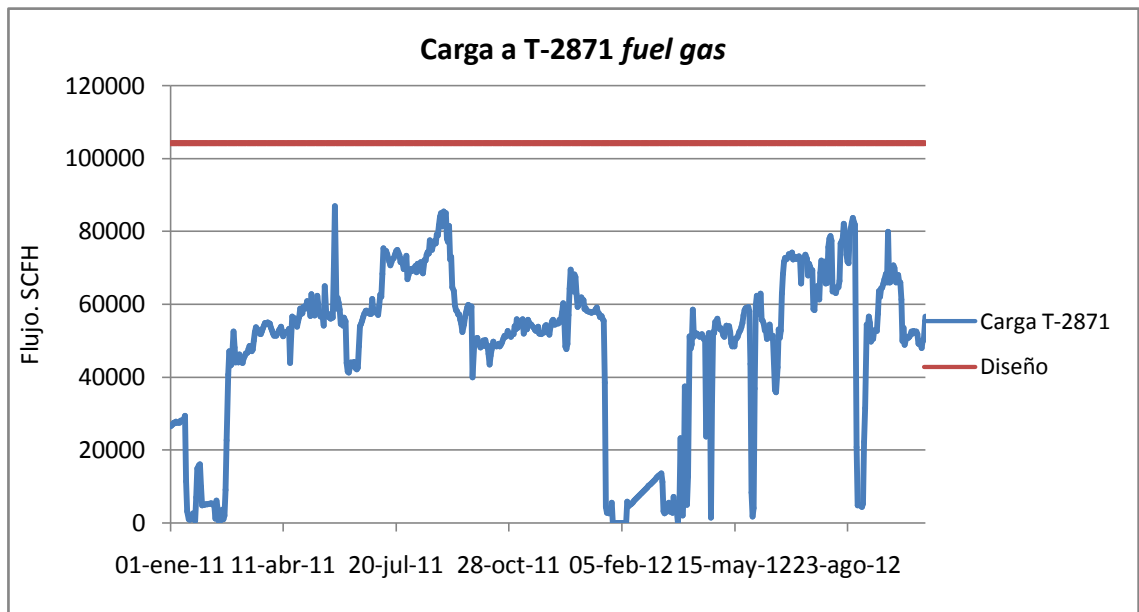
Alternativa 7: Instalación de un sistemaredox-líquido Lo-Cat II.

2.2.3 ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE ALTERNATIVA

2.2.3 a) Alternativa 1

Con el fin de conocer la viabilidad de recibir gases deltambor D-1106 en la torre T-2871 ubicada en el área balance, se realizó un análisis de la carga actual presentado en la figura 10, comparándolo con los datos de diseño (ver anexoM). Para el flujo de entrada se tomó el escenario con mayor carga, que es teniendo en cuenta los gases de las unidades de Viscorreductora II (D-2804) y de Unibón(D-2655, D-2659, D-2656).

Figura 10. Flujo de gas en la torre T-2871



Aunque la torre T-2871 aún tiene cierta capacidad, para mayor seguridad se procedió a tomar el máximo histórico de carga registrado en el periodo de 1 de enero de 2011 a octubre de 2012, y se calculó el nuevo flujo de entrada a la torre sumándole el gas de parafinas. La tabla 7 permite concluir que el nuevo flujo de entrada a la torre T-2871 será más liviano y sobrepasará el valor de diseño ($133322,98 > 104166,6$ PCSH). Además, no existe una facilidad para transportar los gases, y el gas de parafinas se encuentra a menor presión comparada con la operación de la torre, necesitando el uso de un compresor.

Tabla 7. Análisis nueva carga T-2871.

Carga Máxima T2871		Parafinas		Nueva Carga T2871		Unidades
Flujo (PCSH)	86905,00	Flujo (PCSH)	46569,03	Flujo (PCSH)	<u>133322,98</u>	PCSH
Peso Molecular⁶	10,03	Peso Molecular	3,82	Nuevo Peso Molecular	7,87	lb/lbmol
Flujo Másico	2299,89	Flujo Másico	468,99	Flujo Másico	2768,87	lb/h

2.2.3 b) Alternativa 2

Se contempló la posibilidad de enviar los gases residuales de la Planta Parafinas a la torre absorbidora con amina de baja presión T-4703 en la unidad de HDT. El figura 11 se muestra los flujos registrados en la torre con objeto de verificar la opción de recibir los gases en comparación con el flujo establecido en función de las variables de diseño de dicha torre (ver anexo N).

Figura 11. Flujo de gas en la torre T-4703.



Como se puede inferir de la figura 11, existe suficiente capacidad para tratar los gases de Parafinas, por lo que habría que hacer una nueva línea desde el tambor D-1106 hasta la entrada de la torre. Sin embargo, por la diferencia de presiones entre la corriente residual y la de operación de la torre, se requeriría un compresor que elimine esta limitación. El anexo O muestra que, en caso de seleccionarse esta alternativa como solución, y considerando las condiciones expuestas anteriormente, se recomienda el uso de un compresor de tornillo.

2.2.3 c) Alternativa 3⁷

La remoción de gases ácidos de fluidos se puede realizar con el uso de solventes químicos como las aminas, capaces de remover selectivamente el CO₂ y el H₂S, siendo ampliamente utilizadas en la industria petroquímica. Estas soluciones reaccionan reversiblemente con los gases ácidos, formando una solución inestable, que posteriormente tras la aplicación de calor hace que se desorban los gases, haciendo un proceso regenerativo, cíclico y continuo.

Las aminas han sido ampliamente usadas debido a su buena capacidad de absorción, bajo costo y flexibilidad en el diseño y operación, pueden ser primarias, secundarias y terciarias, y las más usadas son la monoetanolamina (MEA), DEA y TEA, entre otras. Los procesos con aminas tienen afinidad por los compuestos azufrados, y se recomienda usarlos a bajas presiones parciales de los gases ácidos, cuando se requieren bajas concentraciones de gases ácidos en el gas de salida, y para grandes cantidades de azufre a remover.

La solución de MEA (15%) tiene la reactividad más alta, menor peso molecular, es estable químicamente, y remueve también CO₂, como desventajas tiene altas pérdidas por vaporización y que reacciona irreversiblemente con algunos compuestos de azufre y carbono. Por otra parte, la DEA (20-30%) no es tan reactiva y puede no alcanzar la especificación del gas endulzado, pero sí mejora las pérdidas solución, ya que no son tan altas, y es menos corrosiva. La TEA, últimamente ha reemplazado la MEA y DEA.

El proceso se describe como el ingreso del gas agrio por la parte inferior de una columna, donde entra en contracorriente con la solución de amina pobre que cae, generándose la remoción del H₂S y el CO₂ a bajas temperaturas y altas presiones. El gas purificado sale por el tope, mientras que los gases ácidos reaccionan con la amina y salen por el fondo de la torre con destino a un tanque flash, donde después la amina rica se precalienta con amina pobre que viene del regenerador y procede a entrar a un regenerador, donde por acción de alta temperatura y baja presión se desorben los gases ácidos por la cima y

la amina pobre regresa al absorbedor, pasando primero por un sistema de filtros adecuado. En general, las soluciones acuosas de alcanolaminas son mejores que los solventes físicos cuando se manejan bajas presiones⁸, y son recomendables para sistemas con más de 20 Ton/día de azufre⁹ y para altos volúmenes de gas.

2.2.3 d) Alternativa 4

Los procesos con solventes físicos se fundamentan en la solubilidad de los gases ácidos en el soluto a presiones elevadas y bajas temperaturas, mientras que la desorción se realiza disminuyendo la presión y con la aplicación de bajas cantidades de calor. En general, son una buena opción por su bajo consumo de energía, menor corrosión y su alta selectividad por el sulfuro de hidrógeno, pero se debe tener en cuenta que se necesitan altas presiones y bajas cantidades de hidrocarburos pesados. Por otra parte, son más costosos que los solventes químicos, y técnicamente viables para altos volúmenes de gas. Sin embargo, si la concentración de hidrocarburos pesados es alta los solventes físicos no son una buena opción¹⁰, debido a la alta afinidad que presentan, ya que estos se perderían con el gas ácido.

2.2.3 e) Alternativa 5⁹

Los *Scavengers* o secuestradores son sustancias químicas que reaccionan con el sulfuro de hidrógeno y otros componentes azufrados⁷. Pueden ser sólidos o líquidos y operar en modo batch o continuo. Los de tipo sólido son generalmente basados en materiales de hierro, y son aplicables en batch, mientras que los secuestrantes líquidos se pueden usar de ambos modos, siendo el modo batch en ambos casos más eficiente pero con mayores costos de capital. El diseño de estos sistemas depende en gran medida de los volúmenes de gas y de las concentraciones de sulfuro de hidrógeno.

El montaje operacional puede ser con un solo reactor, con dos, o con una configuración lead-lag, dependiendo de las necesidades de cada caso particular. Además, si el sistema está correctamente dispuesto, se requieren 5

libras de material gastado y 3,50 dólares por libra de H₂S removido. El desecho que se genera se considera como no peligroso y finalmente es desechado en el vertedero más cercano, situación que debe revisarse según las regulaciones de cada país.

Los de tipo líquido, usan comúnmente la triazina en estado acuoso, la cual reacciona con el ácido sulfhídrico y que en casi todas las aplicaciones genera un desecho soluble en agua, de baja toxicidad y biodegradable. El proceso puede configurarse en 2 esquemas, uno implica agregar directamente el secuestrante al gas amargo, siempre y cuando se le hayan retirado primero los hidrocarburos y el agua, o puede realizarse tipo batch, en donde el gas atraviesa el líquido contenido en un reactor, siendo más eficiente y con menores costos de capital cuando se añade directamente.

El uso de scavengers líquidos en el esquema directo debe tener en cuenta el equipo de contacto, la velocidad del gas y el tiempo de residencia, y bajo cualquier configuración se debe incluir un plan de manejo de los residuos que se generan acorde a las normas locales e igualmente considerarse un costo entre 5-15 dólares por libra de H₂S removido. Como ventajas no requiere gran demanda por parte del operador y cualquier variación en el flujo o concentración no afecta en gran medida el sistema. Para ejemplos relacionados con tecnologías de este tipo ver anexo P.

2.2.3 f) Alternativa 6¹¹

La purificación de gas es a través de membranas aplicable para altas presiones de gas y altas concentraciones de gases ácidos¹⁰, siendo ésta una opción muy atractiva debido a menores costos de capital y proceso, simplicidad en la operación, alta confiabilidad, mejor eficiencia espacial, adaptabilidad al proceso y que es ambientalmente amigable. La principal desventaja es que posteriormente a ser purificado el gas por la membrana se recomienda pasar a otra unidad de remoción de sulfuro de hidrógeno para rectificarlo.

Si bien las membranas han sido ampliamente usadas en la remoción del CO₂, últimamente han empezado a usarse con mayor afinidad por el ácido sulfhídrico. Este proceso consiste en finas barreras semipermeables que permiten la separación de compuestos, específicamente para el caso del H₂S. La compañía UOP ha diseñado membranas de acetato de celulosa, aplicables para condiciones extremas de presiones parciales de sulfuro de hidrogeno, además de incluir un pre tratamiento del gas de entrada, para lo cual se implementaría un filtro, y considerar variables operacionales como presión gas entrada: 500-1300 psig, presión permeado: 32 psig, temperatura: 72-140 °F y composiciones de CO₂ de 4,8-9,5% y H₂S de 7,6-18,9%. En el anexo Q se muestra otro diseño ofrecido por otra compañía.

2.2.3 g) Alternativa 7

Los procesos redox líquido usan soluciones básicas acuosas que contienen iones metálicos, usualmente el hierro, que es capaz de transferir electrones en reacciones reducción-oxidación y convertir el H₂S directamente en azufre. Todas estas reacciones dan lugar en fase líquida y alcanzan eficiencias de remoción de hasta el 99,9%. El sistema *Lo-Cat II*, diseñado por la empresa Merichem, puede manejarse bajo tres esquemas: Anaeróbico, aeróbico y auto circulación, además de utilizar un catalizador de quelato de hierro no tóxico para acelerar la reacción entre el H₂S y el O₂, y convertir el ácido sulfhídrico en una torta de azufre elemental e inocuo, que puede ser usado como fertilizante agrícola. Algunas ventajas que ofrece el sistema es que es aplicable a todos los tipos de flujos de gas. Además, usa un catalizador líquido ambientalmente seguro y regenerable que se adapta fácilmente a las variaciones en el flujo y concentración y también es un proceso que no usa productos químicos tóxicos y no produce subproductos peligrosos. Esta tecnología ha sido enlistada por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) como la tecnología de máximo control alcanzable (MACT)⁷ y considerando los costos de operación e instalación, el montaje resulta económicamente atractivo para el manejo de 0,15 Ton/d hasta 20 Ton/d de H₂S.

2.2.3 h) Selección de Alternativas:

El gas residual de la Planta Parafinas del tambor D-1106 alcanza cantidades de 4697,51 Lb/día (2,13 Ton/día), siendo éste un parámetro importante para la búsqueda de una alternativa que elimine el H₂S de la red de gas combustible. Como primer filtro se descartó la alternativa 1 debido a que no hay capacidad suficiente en la torre T-2871, y también la alternativa 5ya que las tecnologías presentadas de scavengers se contemplan sólo para bajos volúmenes de gas¹² y sistemas donde el nivel de H₂S<500 ppm, pues resultan económicamente favorables¹³ o para remociones menores a 400-600 H₂S Lb/día¹².

Ahora bien, teniendo en cuenta las características de las restantes alternativas descritas en la sección anterior, se realizó una matriz comparativa con relación a diferentes factores definidos como **Factor 1:** costos;**Factor 2:** disposición del H₂S;**Factor 3:** condiciones de proceso; y **Factor 4:** especificación del gas purificado, con objeto de proponer la alternativa más adecuada para este proceso. A partir de la tabla 8 se concluye que la alternativa elegida es la 7, que consiste en un sistema redox-líquido Lo-Cat II.

Tabla 8. Matriz de Alternativas para el tratamiento del gas de Parafinas.

Alternativa/Factor	1	2	3	4
2	++	+++	++	+++
3	+	+++	+	+++
4	-	+++	+	+++
6	++	+++	++	+
7	+++	+++	+++	+++

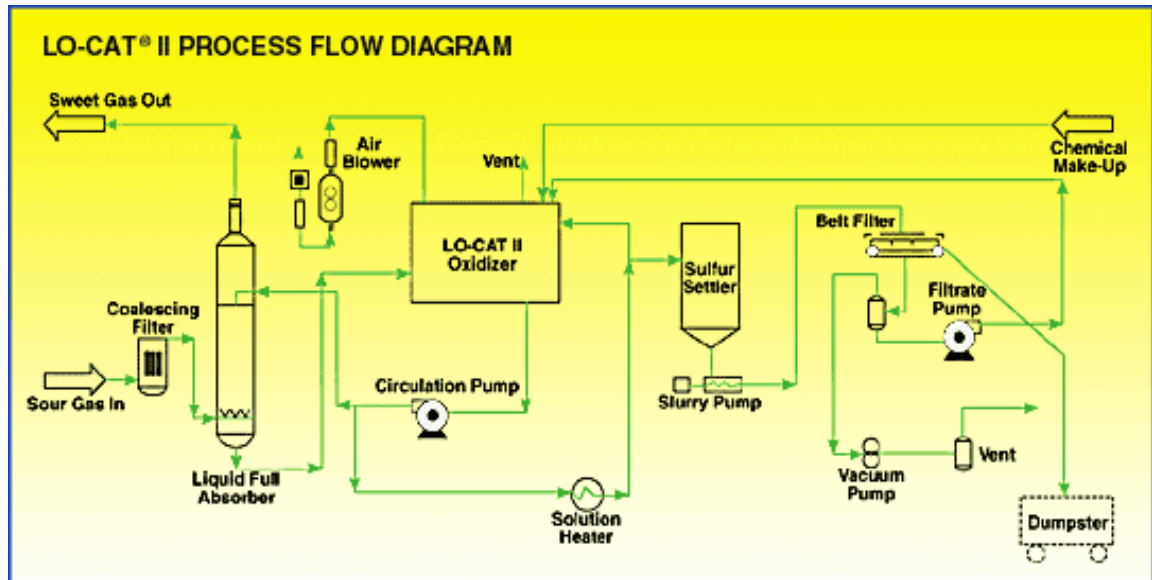
(-) Desfavorable, (+) Aceptable, (++) Recomendable, (+++) Muy Recomendable.

2.2.4 DESARROLLO DE LA ALTERNATIVA SELECCIONADA

La alternativa seleccionada es un sistema Lo-Cat II modo anaeróbico, que logra recuperar el compuesto valioso y es económicamente favorable para volúmenes bajos. El proceso se diseñaría para temperaturas cercanas al ambiente y presiones bajas (60 psig), y se produciría azufre como un sólido removido en forma de una torta filtrada (65% azufre y 35% agua), la cual puede

ser usada en la industria de fertilizantes. Este proceso se destaca por su facilidad de operación, estabilidad y que sólo requiere de un seguimiento y monitoreo en el uso de los químicos^{10S7}. La figura 12 presenta un diagrama de flujo del proceso.

Figura 12. Esquema proceso Lo-Cat II.



El proceso consta de varias etapas^{10S7}:

2.2.4 a) Etapa de Filtro Coalescente

En la primera etapa del proceso, se pasa el gas agrio a través de un filtro de coalescencia, que es un contenedor que acelera la unión o la cohesión de dos o más partículas dispersas para formar partículas más grandes¹⁴ y así cumplir la función de evitar que ingresen líquidos al sistema y prevenir la formación de espuma y flotación de azufre causada por la excesiva presencia de hidrocarburos líquidos.

2.2.4 b) Etapa de Absorción

La absorción se realiza en una torre donde se hace el contacto con una solución Lo-Cat acuosa y ligeramente alcalina, que remueve el H₂S, generando un gas limpio (H₂S < 10ppm) que en este caso será H₂ de alta pureza que puede ser usado en otro proceso. La solución usada en este proceso contiene un catalizador de hierro, que se mantiene en solución por agentes orgánicos

quelantes que se envuelven alrededor del ion de hierro en forma de garra, previniendo la precipitación de ningún de sulfuro de hierro (FeS) o hidróxido de hierro (Fe(OH)₃), haciéndolo más estable. Es muy importante controlar el pH de la solución, puesto que cualquier variación puede afectar a la absorción del H₂S. De este modo, se recomienda añadir KOH o NaOH como buffer.

2.2.4 c) Etapa de Oxidación

En la unidad de oxidación se procede a regenerar el agente redox, en este caso la solución acuosa de quelato de hierro, a través del contacto con aire, y así quedar nuevamente disponible para la sección de absorción. El oxígeno atmosférico es absorbido en la solución de Lo-Cat y el hierro ferroso es reoxidado a hierro férrico, regenerando el catalizador. Finalmente, el lodo de azufre se deposita en el fondo cónico de la unidad, y luego es bombeado a un filtro. Esta etapa es clave para asegurar el correcto funcionamiento de la unidad, reponer catalizador y los quelatos que se degradan con el tiempo.

2.2.4 d) Etapa de Filtración

Para las unidades que producen menos de 1000 libras de azufre por día, un sistema de bolsa filtrante es usado, lo que produce un 30% en peso de azufre. Para las grandes unidades, como en el caso particular a tratar con el gas de Parafinas, un sistema de filtro de banda es utilizado, produciendo un 60% en peso de azufre. El filtro cumple la función de remover el agua y los químicos, resultando en una mezcla con 60% de azufre que puede ser empleado como fertilizante en la agricultura, puesto que el hierro y los quelatos remanentes en el azufre actúan como nutrientes o como fungicidas¹⁵.

3 CONCLUSIONES

- De un estudio realizado a la red de gas combustible se encontró que existen dos corrientes aportantes de gas contaminado con ácido sulfhídrico (H_2S) que provienen del tambor de cima de la absorbidora D-313 de la unidad de cracking Modelo IV y del tambor de gas de desecho D-1106 de la Planta de Parafinas, que impactan negativamente la red causando problemas de confiabilidad, económicos y ambientales para la GRB.
- Para eliminar el problema del H_2S en la red de gas combustible proveniente de la unidad Modelo IV se seleccionó la alternativa de ampliar el sistema de tratamiento con amina de la unidad de cracking UOP Ily, de esta manera, remover los gases ácidos de la corriente y recuperar compuestos valiosos para la refinería.
- Para el problema identificado con la corriente de gas de la Planta de Parafinas se seleccionó la alternativa de introducir la nueva tecnología consistente en un sistema Lo-Cat II, diseñado por la empresa Merichem, que permite remover H_2S de la corriente, generar un gas limpio de hidrógeno de alta pureza que puede ser usado en otro proceso y producir una torta de azufre que puede usarse como insumo en la industria de los fertilizantes.

RECOMENDACIONES

- Se debe continuar con una segunda fase del proyecto de ampliación de la sección de amina de la Unidad de Cracking UOP II, en la cual se realicen análisis que permitan verificar la capacidad de otros equipos de la unidad que se verían afectados por el aumento de gases del tambor D-313 de la Unidad de Cracking Modelo IV.
- Realizar una evaluación económica de la alternativa seleccionada en el caso 1 de ampliar la sección de amina de la Cracking UOP II.
- Instalar un medidor de flujo de gas combustible en la Planta de Parafinas que permita tener datos reales para facilitar los estudios pertinentes.
- Realizar una evaluación económica de las alternativas más adecuadas para el tratamiento de gas de la Planta de Parafinas, a saber la opción de enviar el gas a la torre T-4703 en la Unidad de HDT y la instalación de un sistema redox-líquido Lo-Cat II ofrecido por la compañía Merichem.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Marco Estratégico Grupo Empresarial Ecopetrol 2012-2020.
2. Ecopetrol S.A. Manual de descripción de procesos de la Unidad de Craqueo Catalítico Modelo IV.
3. Ecopetrol S.A. Manual de descripción de procesos de la Unidad de tratamientos con Hidrógeno.
4. Heidy Martínez. (Lección Aprendida) Apagada de Emergencia de la caldera B-952.(2012).
5. Ecopetrol S.A. Manual de Operación U-4250. Unidad de concentración de gases UOP II. 1995.
6. ICP. Ingeniería conceptual (Proceso) para aseguramiento y optimización del tratamiento de Amina en UOP I de la refinería Barrancabermeja. 2009.
7. Milagros del Pilar Estrella Maldonado. Evaluación de procesos para endulzamiento del gas de producción. (trabajo de grado). Perú: Universidad Nacional de Ingeniería. 2010.
8. Pedro Jerónimo López. Tratamiento con solventes para el proceso de endulzamiento de gas natural. (trabajo de grado). Universidad Veracruzana. 2011.
9. Small Capacity Sulfur Recovery. Gary J. Nagl. Merichem. (sitio en internet) Disponible en:
http://www.merichem.com/resources/technical_papers/small_capacity/index.php. Acceso en 2012.
10. Barry Burr and Lili Lyddon. A comparison of physical solvents for acid gas removal. Bryan Research & Engineering, Inc. Texas, U.S.A.
11. Tom Cnop, David Dortmund and Mark Schott. Continued development of gas separation membranes for highly sour service.
12. Rosa Nadales. Estudio comparativo de tecnologías convencionales para la remoción de gases ácidos en la industria del gas, con fracciones provenientes del aloe vera. (trabajo de grado). Venezuela: Universidad Central de Venezuela. 2007.

13. Hydrogen Sulfide Scavengers. Nalco. (sitio en internet). Disponible en: <http://www.nalco.com/applications/hydrogen-sulfide-scarvengers.htm>. Acceso en 2012.
14. Coalescencia: Filtros coalescedores pdf. Fundación Chile. Gobierno de Chile CONAMA.
15. Ferrell Neeley, Doug Heguy, Jess Karr. Sulfur: At the crossroads of energy, the environment, and agriculture.
16. Margarita Gomez Moreno, Alexis Lizcano Meza. ICP. Informe de actividades desarrolladas en U2870. 2008.
17. Ernest E. Ludwig. Applied Process Design for chemical and petrochemical plants. Volume 3. Third Edition.
18. Karl Kolmetz. Practical engineering guidelines for processing plant solutions. Compressor selection and sizing. KLM Technology group. 2011
19. Stanley M. Walas. Chemical Process Equipment, Selection and Design. Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Kansas. 1990.
20. Hydrocat Industries. Reactive Fixed Bed Technology. Technical Data Sheet Hydro CatTM- G1025. (2012).
21. Tecnología de lecho reactivo fijo para la remoción de H₂S of HYDROCAT-S. Francisco Morales. Prezi. (sitio en internet). Disponible en: <http://prezi.com/dflbk2vfampl/tecnologia-de-lecho-reactivo-fijo-para-la-remocion-de-h2s-of-hydrocat-s/>. Acceso en 2012.
22. H₂S removal. GENERON Membrane Technology. IGS.

BIBLIOGRAFÍA

- Barry Burr and LiliLyddon. A comparison of physical solvents for acid gas removal. Bryan Research & Engineering, Inc. Texas, U.S.A.
- Coalescencia: Filtros coalescedores pdf. Fundación Chile. Gobierno de Chile CONAMA.
- Ecopetrol S.A. Manual de descripción de procesos de la Unidad de Craqueo Catalítico Modelo IV.
- Ecopetrol S.A. Manual de descripción de procesos de la Unidad de tratamientos con Hidrógeno.
- Ecopetrol S.A. Manual de Operación U-4250. Unidad de concentración de gases UOP II. 1995.
- Ernest E. Ludwig. Applied Process Design for chemical and petrochemical plants. Volume 3. Third Edition.
- Ferrell Neeley, Doug Heguy, Jess Karr. Sulfur: At the crossroads of energy, the environment, and agriculture.
- H₂S removal. GENERON Membrane Technology. IGS.
- Heidi Martínez. (Lección Aprendida) Apagada de Emergencia de la caldera B-952. (2012).
http://www.merichem.com/resources/technical_papers/small_capacity/index.php. Acceso en 2012.
- Hydrocat Industries. Reactive Fixed Bed Technology. Technical Data Sheet Hydro Cat™- G1025. (2012).
- Hydrogen Sulfide Scavengers. Nalco. (sitio en internet). Disponible en: <http://www.nalco.com/applications/hydrogen-sulfide-savengers.htm>. Acceso en 2012.
- ICP. Ingeniería conceptual (Proceso) para aseguramiento y optimización del tratamiento de Amina en UOP I de la refinería Barrancabermeja. 2009.
- Karl Kolmetz. Practical engineering guidelines for processing plant solutions. Compressor selection and sizing. KLM Technology group. 2011

- Marco Estratégico Grupo Empresarial Ecopetrol 2012-2020.
- Margarita Gomez Moreno, Alexis Lizcano Meza. ICP. Informe de actividades desarrolladas en U2870. 2008.
- Milagros del Pilar Estrella Maldonado. Evaluación de procesos para endulzamiento del gas de producción. (trabajo de grado). Perú: Universidad Nacional de Ingeniería. 2010.
- Pedro Jerónimo López. Tratamiento con solventes para el proceso de endulzamiento de gas natural. (trabajo de grado). Universidad Veracruzana. 2011.
- Rosa Nadales. Estudio comparativo de tecnologías convencionales para la remoción de gases ácidos en la industria del gas, con fracciones provenientes del aloe vera. (trabajo de grado). Venezuela: Universidad Central de Venezuela. 2007.
- Small Capacity Sulfur Recovery. Gary J. Nagl. Merichem. (sitio en internet) Disponible en:
- Stanley M. Walas. Chemical Process Equipment, Selection and Design. Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Kansas. 1990.
- Tecnología de lecho reactivo fijo para la remoción de H₂S of HYDROCAT-S. Francisco Morales. Prezi. (sitio en internet). Disponible en: <http://prezi.com/dflbk2vfampl/tecnologia-de-lecho-reactivo-fijo-para-la-remocion-de-h2s-of-hydrocat-s/>. Acceso en 2012.
- Tom Cnop, David Dortmund and Mark Schott. Continued development of gas separation membranes for highly sour service.

ANEXO A⁴

Apagada de emergencia de la Caldera B-952 por punto caliente

¿Qué pasó?

El 16 de enero durante el turno B, el operador reporta apertura del manhole por punto caliente (alta presión en el hogar). No se presentaron daños a personas ni otras facilidades. La caldera se apagó de emergencia y se tomó la decisión de inspeccionar tanto el hogar como los tambores de vapor y agua, para verificar estados de limpieza y realizar las correcciones pertinentes.

Durante la inspección se encuentra el manhole del costado occidental completamente deteriorado así como la lámina del casing alrededor del manhole. En la tubería del hogar también se identificó un tubo roto en la pared pantalla, entre el quemador 1 y 2. Este tubo no presentó indicio de sobrecalentamiento pero si se observaba que todos los tubos del hogar presentaban altos depósitos.

¿Por qué pasó?

La caldera B 952 con capacidad de generación de vapor de 400 psig a razón de 120 Klb/h, empezó a disminuir su producción por presencia de alta temperatura en puntos específicos, posible daño en el precalentador (taconamiento del mismo) y altas temperaturas de vapor producto situación que no permitía la operación confiable de la caldera y su producción estuviese disminuida en un 40 %, impactando la disponibilidad de vapor en la refinería.

Durante el año 2011 la caldera B 952 presentó dos fallas importantes que provocaron apagada y daños en su estructura. La caldera venía presentando falla en el tubo de la chimenea y el 05 de septiembre de 2011 se realizó una recomendación por parte del Ingeniero de la especialidad de integridad y confiabilidad donde mencionaba que se habían encontrado los anillos 1 al 10 con picadura generalizada, más acentuada en la zona sur de los anillos donde los espesores de ese lado eran inferiores en un 50 % a los necesarios para la operación confiable.

Adicional a esto se encontraron láminas completamente deterioradas tanto en la sección inferior como en la sección media de la chimenea. Con análisis termográficos se demostró que la chimenea tenía una temperatura de 217°F en la sección inferior, 206° F en la sección media y 189 °F en la sección superior, temperatura que se encuentra muy por debajo de la temperatura de rocío del ácido sulfúrico en los gases de combustión. Cabe anotar que la cantidad de H₂S en el gas combustible ha incrementado sustancialmente los últimos años. Así mismo se elaboraron los alcances para corregir la falla en las hoyas de los quemadores que consistía en instalar un

mortero refractario plástico 70% alúmina reforzados con gachos tipo UOP para asegurar el anclaje.

Por los antecedentes mencionados, la primera falla de la caldera se presentó en el ducto de la chimenea y en la hoya del quemador No. 1. La caldera se sometió a mantenimiento para corrección de esta falla desde el 29 de septiembre de 2011 hasta el 9 de diciembre de 2011. Durante esta intervención quedó pendiente el cambio de los 11 primeros anillos de la chimenea, corrección de los puntos calientes desmantelando los refractarios existentes y reemplazarlos por nuevos.

El 18 de Diciembre de 2011 falla el precalentador de la caldera. La caldera continuó operando bajo los mismos parámetros según reporte de operaciones. Durante este tiempo no se realizaron ajustes para corregir esta nueva condición, situación que se mantuvo hasta el 16 de enero cuando uno de los manholes de la caldera explotó, aparentemente por alta presión en el hogar lo que generó una apagada de emergencia disminuyendo la disponibilidad de vapor de la refinería.

Durante la inspección se identificó un tubo roto en la pared pantalla ubicado en el tubo No. 36, contado de Occidente a Oriente y gran cantidad de incrustaciones en la parte exterior de la tubería. Se tomaron muestras de estos depósitos y se realizaron análisis por medio del laboratorio de la GRB (análisis elemental) de compuestos dando como resultado un material con alto contenido de azufre y Sodio en todas las muestras.

Con el objetivo de saber qué tipo de componente se presentaba en estos depósitos, se solicitó una análisis más detallado al ICP para comprobar la cantidad de compuestos y sus porcentajes en la muestras, de esta forma se podría determinar el tipo de ensuciamiento y el posible aportante de la contaminación.

A todas las muestras se le realizaron los siguientes análisis:

- ✓ Morfología y número atómico mediante microscopía electrónica
- ✓ Análisis DRX para identificación de componentes.

Todas las muestras tomadas en el Hogar y SH de la caldera presentan como compuesto mayoritario el Sulfato de Sodio en dos fases cristalinas, los sulfatos se forman a temperaturas menores a 400°F durante las apagadas de la caldera en presencia de oxígeno, lo que no es normal es que se forme "sulfato de sodio" en lugar de "sulfatos de hierro", debido a lo que tenemos: "S" del gas, "O2" del aire y "Fe" de los tubos.

Los análisis de elementos muestran contenidos de "Sodio" y los análisis de compuestos contenidos de "sulfatos de sodio" solo en las muestras del hogar y SH; en

las muestras de chimenea y gases al precalentador, no muestran estos elementos/compuestos ó su contenido es muy bajo. Los compuestos aquí formados son propios de la combustión y sus gases, es decir normales (C, S, O₂, Fe). Esto descarta que la fuente del sodio sea el refractario de la caldera.

Durante esta misma inspección se revisaron los tambores de vapor y lodos así como la tubería a nivel interno y se recomendó limpieza química a la caldera. En las siguientes fotografías se muestra el grado de ensuciamiento interno que se presentaba producto de la baja frecuencia de purgas por líneas y válvulas obstruidas. Para corregir el daño de la chumacera del precalentador, fue necesario bajarlo para realizar las reparaciones correspondientes al equipo rotativo.

Como se puede apreciar en el registro fotográfico, el precalentador estaba 100 % obstruido con depósitos azufrados producto del alto contenido de azufre en el gas. Esto se pudo también confirmar con el resultado dado por el ICP en los análisis realizados al material encontrado en la chimenea. También se observó el grado de corrosión de las láminas y en algunas partes estas láminas perforadas.

La lección para aprender es:

Durante aproximadamente 8 meses se detectaron fallas en la caldera que anunciaban un incidente y colocaba en riesgo la operación y las personas. Sin embargo, pese a todas las alarmas tempranas detectadas, no se tomó la decisión de intervenir el equipo a tiempo y realizar los trabajos de mantenimiento requeridos para evitar el daño del mismo.

La calidad del combustible también fue un factor importante en esta falla. El combustible utilizado contiene grandes cantidades de azufre que posteriormente se convierte en ácido dañando la metalurgia del sistema.

Revisando archivos no se encontraron planos actualizados del precalentador. Indagando con el personal de mayor antigüedad esta pieza fue modificada al instalarse láminas intermedias para favorecer la transferencia de calor. Sin embargo este cambio no fue documentado y al dañarse el equipo no se cuenta con planos para su construcción. Como lección aprendida es importante asegurar el control de cambios en las modificaciones de los equipos.

Otra lección aprendida de debe al control de los químicos, la rotura del tubo evidenció un exceso de soda que reaccionó posteriormente con el azufre que contenía el gas y produjo un compuesto que se depositó en los tubos generando ensuciamiento y pérdida de producción.

ANEXO B

Principales desvíos de gas a la red combustible			
Planta	Origen	Destino	Observaciones
<i>Parafinas</i>	D-1106	Red de gas combustible	Purga continua de gas contaminado
	D-1107	PSA ROG HDT/Red de gas combustible	Purga continua a la PSA y desvío a FG para controlar Presión.
Unibón	T-2651 FIC26508	Red de gas combustible	Purga continua a Fuel Gas sin H2S en condiciones normales
U-4700	D-4710	Red de gas combustible	Purga continua a Fuel Gas sin H2S en condiciones normales
U-4750	T-4752	FugHeader/D-4709	Purga gas tratado
<i>Modelo IV</i>	D-308	Amina UOP II/Red gas combustible	Todo el gas agrio se trata en la Unidad de cracking UOP II
	D-309	Red de gas combustible/D-305	Normalmente hacia el tambor D-305
	D-313	Amina UOP II/Red gas combustible	Parte del gas agrio es enviado a FG
Orthoflow	D-554	Red de gas combustible	Normalmente cerrada
	D-581	Red de gas combustible	Desvío primero hacia el tambor D-562
	D-555	Red de gas combustible	Se usa en principio de operación
	D-557	Red de gas combustible	Normalmente cerrada
	X-551	Red de gas combustible	Purga gas tratado
	D-562	Red de gas combustible	Purga gas tratado
UOP II	Otros	Red de gas combustible	Gases tratados
	Gas esponja del D-4254	Red de gas combustible	Desvío a Fuel Gas en eventualidades
UOP I	Bypass de T-2871	Red de gas combustible	Solo en eventualidades
	T-2755	Red de gas combustible	Gas tratado
	D-2758	Red de gas combustible	Purga gas tratado
	D-2763	Red de gas combustible	Purga gas tratado
	D-2755	Red de gas combustible	Desvío a Fuel Gas en eventualidades

ANEXO C

Tabla 2. Caracterización gas D-313.

Componente	% mol	% peso
H2	31,736	3,219
H2S	1,251	2,141
CO	1,620	2,278
CO2	1,173	2,593
N2	3,920	5,514
O2	0,082	0,131
CH4	29,323	23,621
C2H6	7,655	11,560
C2H4	5,863	8,258
C3H8	5,466	12,105
C3H6	8,152	17,228
iC4H10	2,593	7,570
nC4H10	0,607	1,771
C4H8	0,000	0,000
C4H6	0,000	0,000
C5+	0,559	2,011
C6+	0,000	0,000
Total	100,00	100,00
Peso Molecular (Lb/Lbmol)		19,91

Fuente: CDLAB. 14-Agosto-2012.

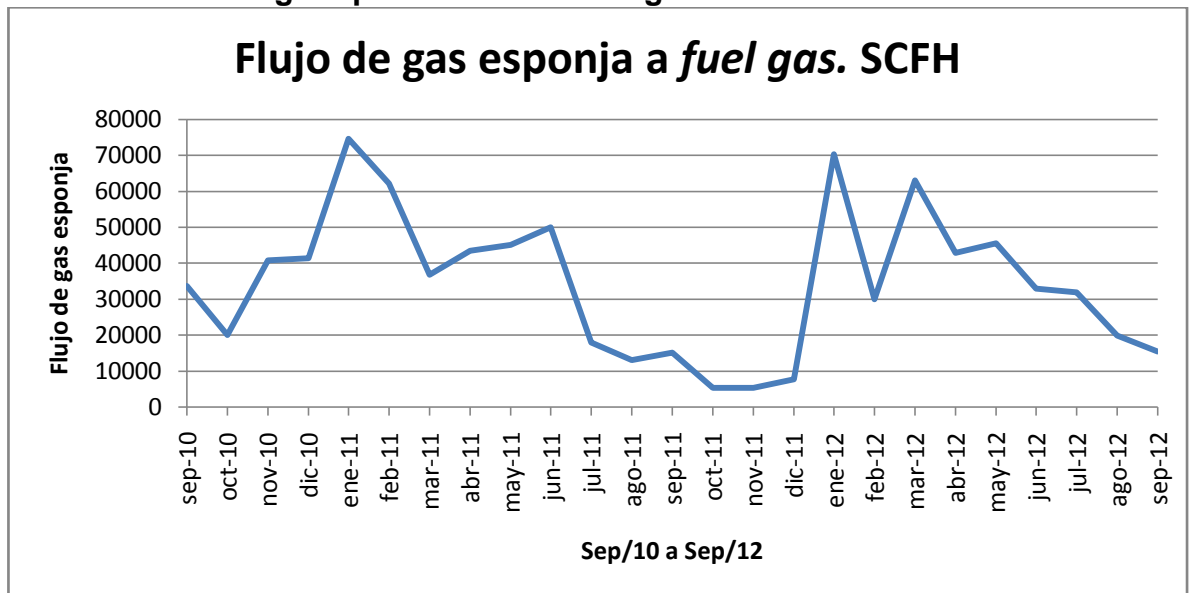
ANEXO D

Tabla Diseño T-2872B

Torre de absorción con amina T-2872B	
Diseño	
Flujo (SCFH)	500000
Temperatura (°F)	115
Presión (psig)	190

ANEXO E

Figura promedio desvío a gas combustible.



ANEXO F

Tabla Valores típicos corrientes externas.

Corrientes externas		
Gas Topping C-245	60000-80000	PCSH
D-308	60000-70000	PCSH
Butanos líquidos Topping	200-6000	BPD

ANEXO G⁵

Tabla Factores de recuperación.

Factor recuperación C2/C2=	0,9993
Factor recuperación C3=	0,805
Factor recuperación Butilenos (C4H8)	0,912
Factor recuperación Propano ⁵	0,935
Factor recuperación Butano ⁵	0,975
Factor recuperación demás componentes	1

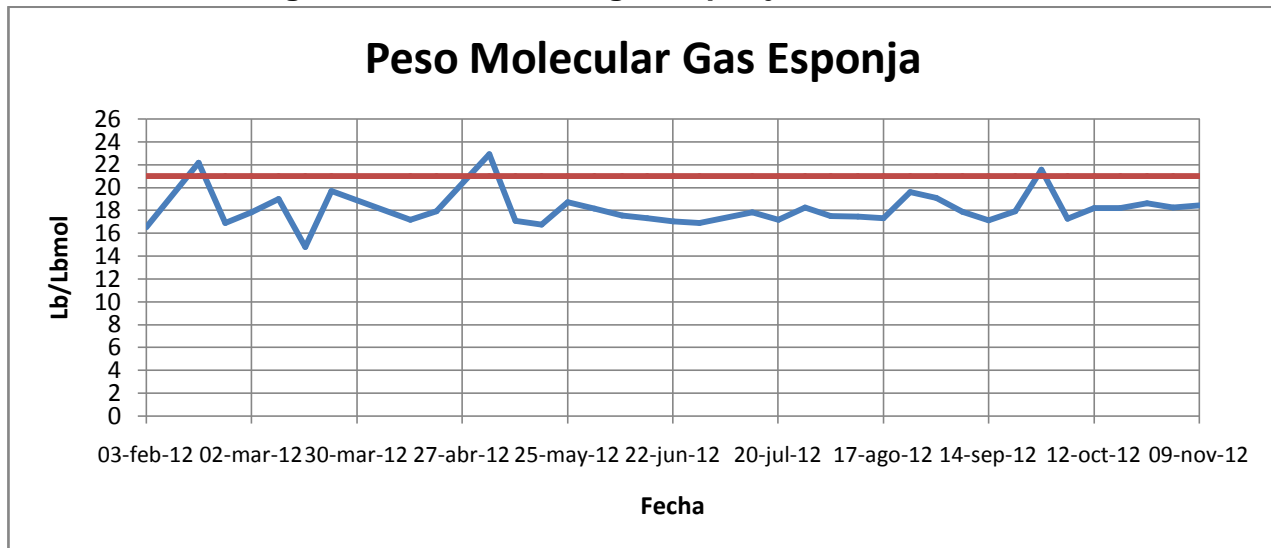
Fuente: Programa Compac y autor

ANEXO H

Tabla Gas esponja

Caracterización Gas Esponja		
Componente	% mol	% peso
H2	21,527	2,071
H2S	2,571	4,172
CO	1,709	2,279
CO2	2,218	4,648
N2	3,587	4,784
O2	0,060	0,091
CH4	31,941	24,396
C2H6	15,221	21,794
C2H4	11,858	15,838
C3H8	1,993	4,185
C3H6	6,192	12,407
iC4H10	0,107	0,296
nC4H10	0,248	0,686
C4H8	0,409	1,093
C4H6	0,004	0,010
C5+	0,306	1,044
C6+	0,050	0,205
Total	100,00	100,000
Peso Molecular (Kg/kmol)		21

Figura Peso molecular gas esponja UOP II



ANEXO I

Tabla Análisis nueva carga gas esponja en *Carga promedio*

Gas esponja		Disminución del gas D-313		Nuevo Gas esponja	
Volumen (PCSH)	750294,42	Volumen (PCSH)	28465,82	Flujo Másico (Lb/h)	40622,51
Peso Molecular	21,00	Flujo másico (Lb/h)	952,416	Nuevo Peso Molecular	21,20
Flujo Másico (Lb/h)	41574,92			Volumen (PCSH)	726201,38

Tabla Análisis nueva carga gas esponja en *Carga mínima*

Gas esponja		Aumento del gas D-313		Nuevo Gas esponja	
Volumen (PCSH)	681374,20	Volumen (PCSH)	56256,38	Flujo Másico (Lb/h)	39614,79
Peso Molecular	21,00	Flujo másico (Lb/h)	1858,98	Nuevo Peso Molecular	20,60
Flujo Másico (Lb/h)	37755,80			Volumen (PCSH)	728788,90

ANEXO J

Por otra parte, en el marco del estudio desarrollado en la Cracking UOP II se comprobó que el desvío a gas combustible antes de ingresar a la Unidad de Amina por el FI42523, se está convirtiendo en un serio problema como lo mostró la gráfica 1 y corroborado por la base de datos (PI) en el periodo del 1-Ene-2012 al 30-Sept-2012 que muestra un promedio de 39241,93 PCSH de gas esponja sin tratamiento a la red de gas combustible.

Para empezar se encontró que la torre T-4301 maneja normalmente 650000 PCSH, un valor muy inferior a la capacidad de diseño de la torre, capaz de manejar hasta 748020 PCSH como se mostró anteriormente, por lo que para poder subir la carga de gas esponja a tratamiento, se necesita tener en cuenta otros aspectos que pueden afectar el sistema, como la capacidad de lado frío, que puede verse limitada por problemas de operación, pero que finalmente no sería un problema puesto que se desviaría a la red combustible el excedente por facilidad existente (PIC43005) antes de ingresar a lado frío.

Otro aspecto que puede limitar la carga de gas esponja es el destino del gas ácido, que por diseño se dirige a la planta de Azufre III, la cual tiene una capacidad de diseño de 56000 PCSH y probada de 49000 PCSH, aunque por diversas razones está limitada a menos de 40000 PCSH, por lo que un aumento volumétrico de gas ácido derivado de subir carga de gas esponja a tratamiento, podría necesitar el uso de otra unidad ambiental de la refinería para no limitar la carga.

Adicionalmente, se presentan problemas de inundación de la torre T-4301, el diferencial de presión de la torre se descontrola, y aparenta ser insuficiente para manejar la carga de gas esponja, de manera que se recomienda revisar la hidráulica del sistema¹⁶, la relación carga gas esponja-amina pobre, con el objetivo de subir carga y evitar los desvíos de gas antes de tratamiento.

Conforme a las limitaciones que se presentan, se propone primero que todo verificar la estabilidad del diferencial de presión de la torre, y posteriormente subir la carga de gas esponja hasta 740000 PCSH, corrida en la cual se

esperaría obtener los siguientes resultados, calculados a partir de un balance teórico de la unidad.

Tabla 19. Balance de masa.

Balance de masa teórico Unidad de Amina UOP II					
Corriente	Gas agrio	Gas esponja	C3/C3=	C3/C3= producto	Gas ácido
Flujo volumétrico (PCSH)	740000	704017	4959,24 (BPD)	4925,02 (BPD)	40032
Flujo másico (Lb/h)	41002,64	37348,019	38833,79	38430,365	4058,044
Peso Molecular	21	20,11	46,47	46,58	38,42
Componente	% másico (*)				
H2	2,071	1,304	0,000	0,000	0,000
H2S	4,172	0,000	0,622	0,000	48,104
CO	2,279	2,589	0,000	0,000	0,065
CO2	4,648	0,000	0,417	0,000	50,957
N2	4,784	5,641	0,000	0,000	0,874
O2	0,091	0,200	0,000	0,000	0,000
CH4	24,396	26,963	0,000	0,000	0,000
C2H6	21,794	23,541	0,008	0,008	0,000
C2H4	15,838	17,290	0,000	0,000	0,000
C3H8	4,185	4,846	32,006	32,342	0,000
C3H6	12,407	14,430	50,300	50,828	0,000
iC4H10	0,296	0,295	0,707	0,715	0,000
nC4H10	0,686	0,608	0,311	0,314	0,000
C4H8	1,093	0,999	0,311	0,314	0,000
C4H6	0,010	0,010	0,005	0,005	0,000
C5+	1,044	1,039	0,921	0,931	0,000
C6+	0,205	0,246	14,392	14,543	0,000

(*) Las composiciones de gas agrio y propano/propileno producto se tomaron de información encontrada en Compac, fecha del 28/09/2012, mientras que las demás composiciones fueron calculadas a partir de un balance.

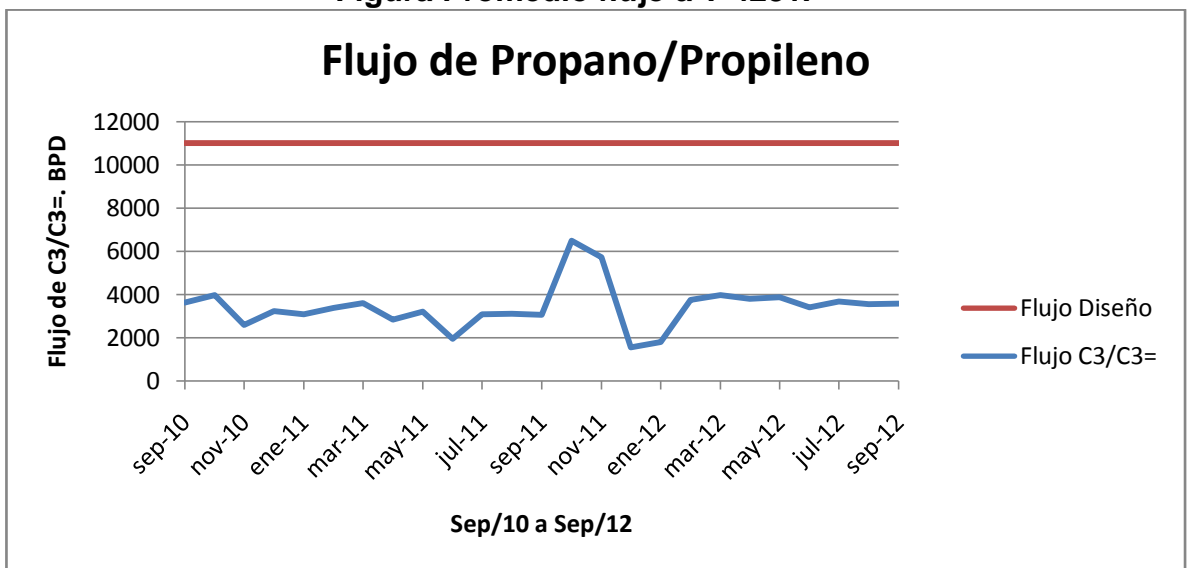
Finalmente, en base a los resultados obtenidos se esperaría que el flujo de gas esponja que se dirige a lado frío sea de 704017 PCSH, cantidad que puede ser procesada por la unidad, que tiene una capacidad máxima de 720000 PCSH [+], pero que sin embargo puede verse limitada por el peso molecular y la relación hidrógeno/metano del gas esponja, por lo que en caso de ser así, se usaría el PIC43005 y se desviaría un excedente a gas combustible. Por otro

lado, se estima que se producirán 40032 PCSH de gas ácido, los cuales irían en primera medida a Azufre III, pero por motivos de algunas limitaciones en esta unidad ambiental, se recomienda coordinar el envío de una parte del gas a Planta de Ácido y así evitar una emergencia provocada por el H₂S.

[+] Dato suministrado por los ingenieros de procesos de la unidad.

ANEXO K

Figura Promedio flujo a T-4281.



ANEXO L

Tabla Gas Parafinas

Componentes	% mol	% peso
Hidrógeno	94,026	49,964
Oxígeno	0,000	0,000
Nitrógeno	0,025	0,187
Monóxido de Carbono	0,003	0,023
Dióxido de Carbono	0,007	0,077
Metano	0,284	1,197
Etano	0,188	1,484
Etileno	0,000	0,000
Propano	0,212	2,456
Propileno	0,000	0,000
Iso-Butano	0,038	0,586
N-Butano	0,139	2,122
Iso-Pentano	0,000	0,000
Total Olefinas	0,000	0,000
H ₂ S	4,674	41,904
Peso Molecular (Lb/Lbmol)	3,817	

ANEXO M

La cromatografía del gas de carga a la torre T-2871 *fuel gasse* tomaron datos de corrida hecha por el ICP el 11 de Diciembre de 2009⁶.

Tabla Carga T-2871

Componente	% peso
H2	13,97
N2	0
CO	0
O2	0
CH4	25,52
C2H6	10,49
C2H4	0
CO2	0
H2S	17,42
C3H8	12
C3H6	0
iC4H10	6,37
nC4H10	4,23
iC5	3,74
C5	2,3
C6	3,95
Peso Molecular	10,03

Tabla Diseño T-2871 *fuel gas*:

Torre de absorción con amina T-2871	
<i>Diseño</i>	
Flujo (SCFH)	104166,7
Temperatura (°F)	126
Presión (psig)	75

ANEXO N

Tabla Diseño T-4703:

Torre de absorción con amina T-4703	
<i>Diseño</i>	
Flujo (Lb/h)	5440
Temperatura (°F)	100
Presión (psig)	78

ANEXO O

Especificaciones compresor

Puesto que la torre de absorción con amina de baja presión de HDT tiene capacidad suficiente para tratar el gas de Parafinas D-1106, se analizará la alternativa de disponer de un compresor de gases para elevar la presión del gas y transportarlo desde la unidad de Parafinas hacia HDT, contemplando un sobrediseño del 20% en el caudal y 40% en la presión de descarga respecto a la de operación de la T-4703.

Flujo: 46569 SCFH

Presión entrada: 64 psig o 78,7 psia.

Temperatura entrada: 90 °F o 550 °R.

Peso Molecular: 3,817 Lb/Lbmol.

Flujo Másico: 7,8165 Lb/min.

Caudal:

$$Q = V_1 * m \text{ donde } m [=] \text{Lb}/\text{min}$$

$$V_1 = \frac{Z * R * T}{144 * P} \text{ donde } R = \frac{1544}{PM}, \quad T [=] \text{°R}, \quad P [=] \text{psia}$$

Asumiendo Z=1:

$$V_1 = \frac{1 * 404,51 * 550}{144 * 78,7} = 19,6313 \text{ ft}^3/\text{Lb}$$

$$Q = 19,6313 * 7,8165 = 153,45 \text{ ft}^3/\text{min}$$

Presión descarga: La operación de la torre T-4703 es de 75 psig, y el gas de Parafinas se encuentra a 64 psig, por lo que el compresor tendrá el propósito de elevar la presión hasta un 40% adicional a la de operación de la torre con aminas, previendo caídas de presión en líneas y válvulas.

Considerando un sobrediseño del 20 y 40% respectivamente, tenemos que:

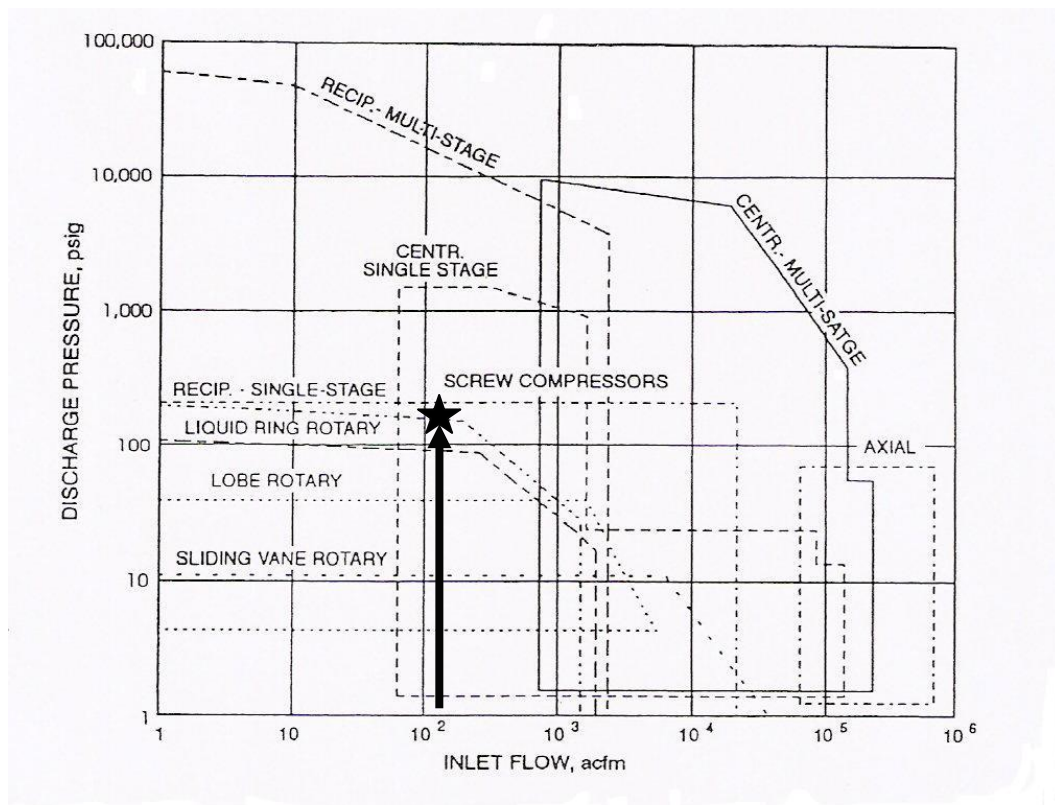
$$Q = 1,2 * 153,45 = 184,15 \text{ ft}^3/\text{min}$$

$$P_{descarga} = 1,4 * 75 = 105 \text{ psig}$$

Con el propósito de elegir el compresor adecuado, se tiene en cuenta que estos se clasifican en dinámicos y de desplazamiento positivo. Los primeros pueden ser eyectores, de flujo axial y centrífugo (radial), mientras que por otra parte los de desplazamiento positivo son rotatorios oreciprocantes.

Como normas generales en la escogencia de compresores debe tenerse en cuenta las propiedades del fluido, la compresibilidad, corrosión, humedad y algunas condiciones especiales de cada proceso. En relación a las especificaciones de caudal y presiones definidas para el proceso, se procede a determinar el tipo de compresor necesario.¹⁷

Figura Selección del compresor adecuado.



Fuente: Curso compresores. Capítulo 01. Diapositiva 58.

Acorde a la guía de selección del compresor, podría considerarse el uso de un centrífugo de una etapa, uno de tornillo o uno reciprocante de una etapa. El uso de uno de tipo reciprocante generalmente se usa para altas cabezas de presión y bajos flujos, además conlleva altos costos de mantenimiento, potenciales problemas de vibraciones, y ocupa bastante espacio físico¹⁸, lo cual lo hace menos favorable. Por otra parte, uno de tipo tornillo puede impulsar presiones entre 60-100 psig, y con capacidad desde flujos muy bajos (<100) hasta 12000ACFM¹⁹, lo cual es interesante debido a que las unidades de hidrotratamiento en Parafinas presentan días en que no operan o hay baja carga, siendo esta una ventaja comparativa entre uno de tipo tornillo respecto a uno centrífugo de 1 etapa, que maneja flujos entre 100-150000 ACFM¹⁸, y por ende podría ser inadecuado para el flujo promedio de gas a procesar, que es menor a 100 ACFM.

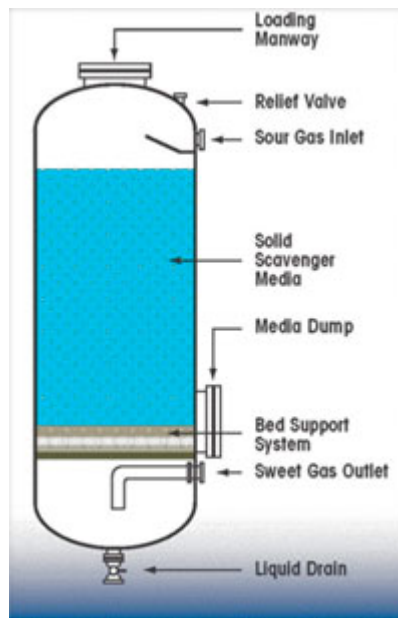
Las ventajas de usar un compresor de tipo rotatorio en general son facilidad de instalación y diseño, bajos a medianos costos de capital y mantenimiento, contrario a los altos costos de capital para uno centrífugo, mientras que como desventajas ha de considerarse la baja eficiencia para diseños con una sola etapa, alta velocidad rotacional y menor esperanza de vida¹⁸. Otro factor a tener en cuenta es que se va a comprimir un gas agrio, por lo que se debe brindar esta información al fabricante.

ANEXO P

Sulfur-rite[®]

Es una tecnología para la remoción del H₂S desarrollada por Merichem, y que consiste en un material seco granular de óxido de hierro impregnado en una base cerámica, con adición de químicos que promueven la reacción.

Figura Reactor Sulfur-rite



Typical solid bed/sacrificial Media arrangement

El proceso presenta baja caída de presión, mínima atención por parte de los operadores, material fresco y usado considerado como no peligroso, y es bastante flexible a las condiciones que se presenten, y está diseñado para un máximo de 500 Lb/día de H₂S⁸.

HydroCat-G1025

Este producto patentado por Hydrocat industries es un material poroso, granular, a base de óxido de hierro, diseñado para remover largas cantidades de H₂S de corrientes gaseosas, en presencia o ausencia de oxígeno y sin la necesidad de agregar agua al proceso²⁰.

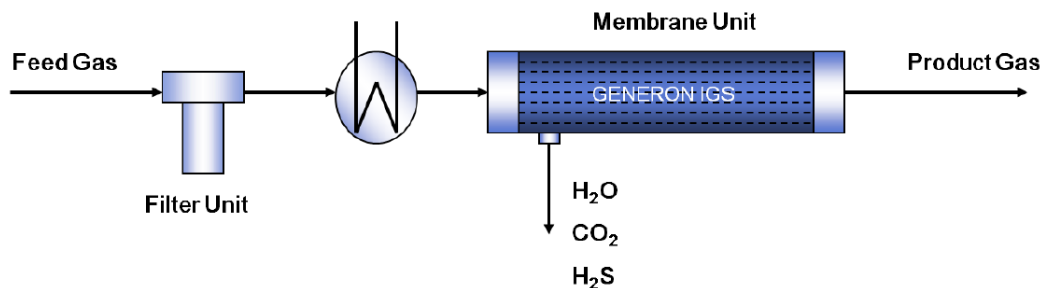
Aplicable para remociones de H₂S entre 800 Lb/día en forma continua y hasta 2,5 ton/día en batch, estable a cualquier condición de flujo, mínima caída de presión, no es peligroso, capaz de remover compuestos azufrados, baja inversión de capital, no corrosivo, además el material usado puede ser reciclado o dispuesto en rellenos sanitarios, relleno en vías, uso agrícola, entre otros²¹.

ANEXO Q

*GENERON Membrane Technology*²²

Como parte de la misma alternativa se encontró que la empresa IGS ofrece una opción para remover el H₂S denominada GENERON MembraneTechnology, la cual puede remover hasta un 90-99% de sulfuro de hidrógeno, aunque también está en capacidad de remover CO₂ y agua. El proceso descrito por IGS contempla un filtro, un módulo membranario y un intercambiador de calor para adecuar a la temperatura deseada, la cual no es suministrada.

Figura Esquema sistema membranario.



Como variables de diseño se plantean:

Presión gas entrada: superior a 2000 psig.

Contenido H₂S entrada: 10 ppm < %H₂S < 5%.

Flujo gas entrada: 600-21000000 SCFH.