

Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas
Facultad de Química y Farmacia
Departamento de Ingeniería Química



TRABAJO DIPLOMA

Título: “Diseño de un sistema para la remoción de H₂S proveniente de la hidrofinación de diesel”

Autor: Yasmani Alba Reyes

Tutores: Dr. Luis Ernesto Arteaga Pérez

Dr. Luis Manuel Peralta Suárez

Consultante: Ing. Rudiesky Reyes

Curso 2009-2010

“Año 52 de la Revolución”

*“Lo que sabemos es una gota de agua;
lo que ignoramos es el océano”.*

“Isaac Newton”

A mi Madre, por el infinito amor que me brinda y por todos los sacrificios.

A mi Padre, por ser mi guía y ejemplo en todo momento.

A mi Hermana, por ser mi referente y mi orgullo.

A TODOS LOS AMO.

Resumen

En el presente trabajo se lleva a cabo el diseño, la evaluación técnica- económica y de seguridad en una instalación para la remoción de sulfuro de hidrógeno procedente de la hidrofinación de diesel con una capacidad de trabajo de alimentación de 11738 kg/h. Se obtiene el diseño total de la instalación utilizando como absorbente la metildietanolamina (MDEA) y se evalúa posteriormente la posibilidad de una mezcla de MDEA, metanolamina (MEA) y dietanolamina (DEA).

Se desarrolla además, una simulación modular secuencial empleando el Software Profesional Hysys 3.2 mediante el cual se obtienen los resultados de los balances de masa y energía en los diferentes puntos críticos del sistema. Además se realizaron varios casos de estudios para explorar el efecto de la mezcla de aminas en el grado de separación de H_2S y la temperatura de alimentación a la despojadora sobre el consumo de energía en este equipo.

Tras evaluar económicamente el proyecto de inversión se encontró que la inversión se recupera en 5,8 años, con un VAN ascendente a 9,69 MM\$/a, una TIR del 29,6 % y un PRD del 85,3 %.

Se llevó a cabo una clasificación de las diferentes sustancias empleadas obteniéndose que la mayoría se pueda clasificar de peligrosas por cuestiones de toxicidad, combustión, irritabilidad e inflamabilidad.

Summary

Presently work is carried out the design, the technical evaluation - economic and of security in an installation for the removal of sulfurate of hydrogen coming from the hidrofining of diesel with a capacity of work of feeding of 11738 kg/h. the total design of the installation is obtained using as absorbent the methyl dietanolamine (MDEA) and it is evaluated the possibility of a mixture of MDEA later on, methanolamine (MEA) and diethanolamine (DEA).

It is also developed, a simulation to modulate sequential using the Professional Software Hysys 3.2 by means of which the results of the balances of mass and energy are obtained in the different critical points of the system. They were also carried out several cases of studies to explore the effect of the amines mixture in the grade of separation of H₂S and the feeding temperature to the stripper on the energy consumption in this equipment.

After evaluating the investment project economically it was found that the investment recovers in 5,8 years, with A VAN up to 9,69 MM\$/a, a TIR of 29,6% and a PRD of 85,3%.

It was carried out a classification of the different used substances being obtained that most you can classify of dangerous for toxicity questions, combustion, irritability and inflammability.

Índice

INDICE	Pág.
Introducción.....	9
Capítulo I. Revisión Bibliográfica.....	11
1.1 Generalidades sobre el procesamiento del petróleo.....	11
1.1.1 Remoción de compuestos ácidos de corrientes gaseosas (endulzamiento)...	13
1.2 Tecnologías para la remoción de componentes ácidos en corrientes gaseosas.....	14
1.2.1 Procesos químicos.....	14
1.2.1.1 Ventajas y desventajas de las aminas.....	15
1.2.2 Comportamiento cinético de las aminas terciarias (MDEA).....	18
1.2.3 Uso de mezclas de aminas en procesos de absorción.....	21
1.3 Procesos físicos.....	22
1.4 Procesos Químicos – Físicos.....	24
1.5 Procesos de permeación.....	25
1.6 Procesos de Conversión Directa.....	26
1.7 Características de los productos (hidrógeno y H ₂ S).....	27
1.7.1 Hidrógeno.....	27
1.7.2 Sulfuro de hidrógeno.....	28
1.8 Procesos de Absorción. Fundamentos teóricos sobre el diseño.....	30
1.8.1 Mecanismo de absorción. Teoría de la doble película.....	30
1.8.2 Absorción con reacción química.....	31
1.8.3 Métodos para el diseño de absorbedores.....	33
1.8.4 Diseño de los sistemas de absorción de gases ácidos.....	34
1.8.5 Selección del Absorbente.....	35
1.9 Métodos para la simulación de procesos petroquímicos.....	36
1.9.1 Clasificación de los simuladores de proceso.....	38
1.9.2 Metodología para la simulación de un proceso químico.....	40
1.9.3 Ventajas y desventajas del simulador Hysys.....	41
1.10 Generalidades sobre riesgos de procesos.....	43
1.10.1 Riesgos de tipo químico.....	43
1.10.2 Regulaciones de seguridad en Cuba.....	45

1.11 Conclusiones parciales.....	47
Capítulo II. Diseño y Simulación de las Etapas del Proceso.....	48
<i>Introducción al Capítulo II.....</i>	48
2.1 Descripción del proceso.....	48
2.1.1 Corriente de alimentación. Composición y condiciones.....	49
2.2 Dimensionamiento de equipos.....	50
2.2.1 Torre de absorción o contactor (T-A).....	50
2.2.2 Diseño de los intercambiadores de calor (HE-R) y (HE-C).....	53
2.1.1 2.2.2 Diseño de la columna de destilación (T-S).....	56
2.2.3 Diseño del tanque de flasheo (S-F).....	59
2.3 Simulación del proceso.....	60
2.3.1 Absorbedor.....	61
2.3.2 Separador flash.....	61
2.3.3 Intercambiadores de calor.....	62
2.3.4 Despojadora.....	63
2.3.5 Operadores lógicos.....	65
2.3.6 Balances de masa y energía.....	65
2.3.6 Casos de estudio.....	66
2.3.6.1 Caso de estudio número 1.....	66
2.3.6.2 Caso de estudio número 2.....	67
2.4 Conclusiones parciales.....	70
Capítulo III. Evaluación Económica y Seguridad.....	72
3.1 Análisis de factibilidad.....	72
3.2 Estimación del Capital Total Invertido (CTI).....	72
3.1.1 Depreciación del Equipamiento.....	72
3.2 Costo Total de Producción.....	74
3.3 Indicadores dinámicos.....	76
3.4 Impacto de factores medioambientales.....	76
3.5 Identificación de peligros en la manipulación y almacenamiento de las sustancias involucradas en el proceso.....	76
3.6 Conclusiones Parciales.....	81
Conclusiones.....	82

Recomendaciones	83
Bibliografía	84
Nomenclatura	89
Anexos	90

Introducción

La contaminación del medio ambiente es uno de los problemas de mayor importancia en el final de la centuria pasada y en la presente. La creación de una conciencia internacional acerca del daño irreparable que se está haciendo a los diferentes ecosistemas y al medio ambiente en general con tal de disminuir las corrientes contaminantes o eliminarlas es un paso de avance en los últimos tiempos.

La industria petroquímica es uno de los focos fundamentales en cuanto a problemas de contaminación ambiental por lo que debe ser una labor prioritaria resolver y considerar el factor ambiental en todas las etapas de diseño, síntesis y análisis de procesos en general, ya sea a través de la cuantificación de componentes contaminantes o a través de técnicas especializadas de análisis de ciclo de vida.

Las corrientes gaseosas con alto contenido de compuestos sulfurados, mercaptanos, dióxido de carbono entre otros conocidos como gases ácidos, son una de las fuentes contaminantes más comunes en procesos que se relacionan con derivados del petróleo. La implementación de tecnologías cada vez más eficientes en cuanto a la remoción de estos componentes ácidos es un objetivo prioritario para los ingenieros de proceso desde los años 40 del pasado siglo.

Es conocido que el sulfuro de hidrógeno es una sustancia de alta toxicidad que al estar en contacto con la humedad de la atmósfera produce ácido sulfúrico diluido el cual es uno de los componentes de las lluvias ácidas. Las regulaciones internacionales han regulado las emisiones de estas sustancias (~ 63 ppm) llevándolas cada vez a menores niveles con el objetivo de hacer las tecnologías más seguras desde el punto de vista medio ambiental.

Mundialmente son conocidas varias tecnologías para separar el sulfuro de hidrógeno de corrientes gaseosas, ya sea con el objetivo de purificar el gas natural o lograr flujos con un alto contenido de hidrógeno para la recirculación a las plantas de hidrocrackeo y/o hidrofinación.

Se pueden incluir en este grupo de tecnologías, las alternativas químicas, las químico-físicas y las físicas siendo las de mayor potencial las primeras donde se utilizan como absorbente alcianoaminas por sus excelentes propiedades selectivas.

La tecnología química con más aplicación actualmente es la que utiliza como solvente la metildietanolamina (MDEA) debido a sus excelentes características en cuanto a la

selectividad, consumo de calor, menor corrosión en las tuberías, fácil recuperación y baja absorción de hidrocarburos.

En Cuba actualmente se cuenta con varias refinerías de petróleo que no presentan sistemas capaces de realizar una remoción eficiente de sulfuro de hidrógeno de las corrientes gaseosas y esto trae consigo altos niveles de contaminación ambiental, corrosión y pérdidas de compuestos con niveles de energía aprovechable.

La refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos” carece de un sistema capaz de remover los gases ácidos que provienen de la hidrofinación de diesel por lo que se hace necesario la implementación y puesta en marcha de un sistema que permita verter a la atmósfera las cantidades de H_2S establecidas por las normas internacionales.

Por lo que se le considera como un **problema científico** de gran importancia el hecho de que la corriente gaseosa proveniente de la hidrofinación del diesel, tiene un contenido de sulfuro de hidrógeno por encima del permitido para su recirculación y no existe un sistema de tratamiento instalado capaz de remover dicho componente hasta los niveles normados para su recirculación.

Planteada la problemática puede establecerse como **hipótesis** de solución de la misma que:

“El uso de un sistema de absorción con aminas permite eliminar el H_2S proveniente de la etapa de hidrofinación de diesel hasta límites aceptables para su recirculación”.

Objetivo general

Diseñar y evaluar un esquema de tratamiento para la remoción del H_2S proveniente de la hidrofinación del diesel.

Objetivos específicos:

1. Realizar un estudio teórico basado en reportes bibliográficos para definir las características de los sistemas de remoción de sulfuro de hidrógeno.
2. Diseñar una alternativa tecnológica para el tratamiento de hidrógeno contaminado con H_2S , basada en el uso de aminas.
3. Modelar y simular la alternativa diseñada para estudiar su comportamiento ante cambios en las variables operacionales.
4. Realizar un análisis de factibilidad económica de la tecnología propuesta.
5. Clasificar las sustancias involucradas en la tecnología de acuerdo a los riesgos que implican su manejo.

Hoy en día, debido a la crisis energética por la que atraviesa el mundo dada por los altos precios del petróleo, el incremento de la demanda y la escasez del crudo de alta calidad (bajo contenido de SO_x y otros), se han estado utilizando crudos de media o baja calidad como materia prima para la industria petroquímica y de refinación en general *Chakravarty, (1985)*

1.1 Generalidades sobre el procesamiento del petróleo

Refinación del petróleo.

La refinación del petróleo empieza con la destilación o fraccionamiento del petróleo crudo en grupos de hidrocarburos separados. Los productos resultantes están directamente relacionados con las características del crudo procesado. La mayor parte de los productos destilados se convierten posteriormente en otros productos más utilizables modificándoles el tamaño y estructura de las moléculas de sus hidrocarburos originales a través del rompimiento (“cracking”), reformado y otros procesos de conversión. Estos productos convertidos son sujetos a varios tratamientos y procesos de separación como las extracciones, hidrotreamiento y endulzamiento para remover constituyentes indeseables y para mejorar la calidad del producto final. Las refinerías integradas incorporan el proceso de fraccionamiento, tratamiento de conversión y operaciones de mezclado y pueden incluir también el procesamiento de los petroquímicos. *(Kumar et al., (1987).*

Clasificación de las operaciones en la refinación: Los procesos y operaciones de refinación de petróleo pueden separarse en cinco áreas básicas:

- ✓ *Fraccionamiento:* El fraccionamiento (o destilación) es la separación del petróleo crudo usando torres de destilación atmosférica y de vacío en grupos de hidrocarburos de distintos rangos de punto de ebullición llamados fracciones o cortes.
- ✓ *Conversión:* Los procesos de conversión cambian el tamaño y/o estructura de las moléculas de hidrocarburos. Estos procesos incluyen:
 - Descomposición (división) por “cracking” térmico y catalítico.
 - Unificación (combinación): alquilación y polimerización.
 - Alteración (rearrreglo): isomerización y reformado catalítico.

✓ *Tratamiento:* Los procesos de tratamiento buscan preparar las corrientes de hidrocarburos para procesos adicionales y para acondicionar productos finales. El tratamiento puede incluir la remoción o separación de aromáticos y naftenos, así como impurezas y contaminantes indeseables. El tratamiento puede involucrar separaciones físicas o químicas como: disoluciones, absorciones o precipitaciones usando combinaciones de procesos como: desalamiento, secado, hidrodesulfuración, refinación por solventes, endulzamiento, extracción con solventes y eliminación de ceras con solventes (“dewaxing”).

✓ *Formulación y mezclado:* La formulación y mezclado es el proceso de combinar fracciones de hidrocarburos, aditivos y otros componentes para producir productos terminados con propiedades específicas.

✓ *Otras operaciones en la refinación:* Dentro de las otras operaciones que se llevan a cabo en refinerías, se encuentran la recuperación de ligeros, "stripping" de agua ácida, tratamiento de desechos sólidos y de agua, tratamiento y enfriamiento de agua de proceso, almacenamiento, manejo y transportación de productos, producción de hidrógeno, tratamiento de ácidos y “colas”, y recuperación de azufre. *James et al., (2001) (http://www.quiminet.com.mx/ar8/ar_armbcBu-refinacion-del-petroleo.htm)*

El proceso de destilación atmosférica es el primer proceso que aparece en una refinería. El petróleo que se recibe por ductos desde las instalaciones de producción, se almacena en tanques cilíndricos de gran tamaño, de donde se bombea a las instalaciones de este proceso. El petróleo se calienta en equipos especiales y pasa a una columna de destilación que opera a presión atmosférica en la que, aprovechando la diferencia de volatilidad entre los componentes, se logra una separación en diversas fracciones que incluyen gas de refinería, gas licuado de petróleo (GLP), nafta, queroseno, gasóleo, y un residuo que corresponde a los compuestos más pesados que no llegaron a evaporarse.

En una segunda columna de destilación que opera a condiciones de vacío, se logra la vaporización adicional de un producto que se denomina gasóleo de vacío, y se utiliza como materia prima en otros procesos que forman parte de las refinerías para lograr la conversión de este producto pesado en otros ligeros de mayor valor. En este proceso, el petróleo se separa en fracciones que después de procesamientos adicionales, darán

origen a los productos principales que se venden en el mercado: el gas licuado del petróleo (comúnmente utilizado en las estufas domésticas), gasolina para los automóviles, turbosina para los aviones jet, diesel para los vehículos pesados y combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales. Pero estos productos tienen que cumplir con una serie de especificaciones que aseguren su comportamiento satisfactorio. (www.monografias.com, McKetta, (1992)). Una de las fracciones es la destinada a la producción de diesel, el cual es hidrofinado posteriormente con el objetivo de obtener un producto final de calidad (bajo contenido de azufre).

El término “Hidrotratamiento o Hidrofinación” es empleado para referirse al proceso donde toman lugar varias reacciones como la desulfuración, hidrocraqueo y varias hidrogenaciones. Las características de estas operaciones es que el hidrógeno corta los enlaces en los hidrocarburos y se sitúa en estos, obteniéndose un producto de mayor calidad ya que se remueven las impurezas como el H₂S. También este se desarrolla a altas presiones y en presencia de un catalizador de platino-rodio de base alúmina (Pt-Rh/Al₂O₃). *Trambouze, (1999)*

Los gases con alto contenido de H₂S obtenidos de la hidrofinación, regularmente son ricos en hidrógeno por lo que es necesaria una recuperación de este gas con fines económicos, por su necesidad en los procesos de hidrotratamiento y adición en las diferentes plantas, de lo contrario la mayor cantidad de este compuesto tendría que ser proveído por la etapa de reformado o incluso por grandes recipientes presurizados que almacenan hidrógeno electrolítico de alto costo. *Huebner, (1999)*

1.1.1 Remoción de compuestos ácidos de corrientes gaseosas (endulzamiento)

El endulzamiento de gases de refinerías es el proceso utilizado para la remoción de los llamados “ gases ácidos”, que son aquellos que contienen impurezas como el sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono (CO₂), sulfuros de carbonilo (SCO) y mercaptanos (R'SR'). *Hsu, (2006), Robinson, (2006) y <http://www.ipm.mx/petroleo/glosario/g.htm>, glosario del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)*. Estos procesos de remoción de gases ácidos utilizados en las refinerías son realizados con objetivos operacionales para la obtención de hidrógeno y por razones medioambientales (remoción azufre). La Legislación del Aire Limpio que está firmada por gran cantidad de industrias en la

mayoría de los países requiere que los niveles de estos gases ácidos estén a muy bajas concentraciones en los efluentes que se vierten a la atmósfera (~ 0.63 ppm Concentración máxima ambiental permitida por la *Occupation Safety and Health Administration, OSHA*). La quema de H_2S conlleva a la aparición de SO_2 que junto al NO_x provocan las llamadas “lluvias ácidas” que son producidas por la exposición de los compuestos anteriormente citados con al humedad atmosférica mediante la cual se forma ácido sulfúrico diluido, que es el causante de daños tanto a la salud humana como al medio ambiente. Este compuesto también causa excesiva corrosión en los metales y estructuras industriales. *Jones, et al., (2006)*

Entre los problemas que se pueden tener por la presencia de H_2S en un gas se pueden mencionar:

- Toxicidad del H_2S .
- Corrosión por presencia de H_2S .
- En la combustión se puede formar SO_2 que es también altamente tóxico y corrosivo.
- Disminución del poder calorífico del gas.
- Promoción de la formación de hidratos.
- Los compuestos sulfurados (mercaptanos (RSR), sulfuros de carbonilo (SCO) y disulfuro de carbono (CS_2)) tienen olores bastante desagradables y tienden a concentrarse en los líquidos que se obtienen en las plantas de gas; estos compuestos se deben eliminar antes de que los compuestos se puedan usar.

1.2 Tecnologías para la remoción de componentes ácidos en corrientes gaseosas.

Las tecnologías de purificación para la remoción de componentes ácidos en corrientes gaseosas incluye la absorción química con aminas, absorción física, permeación a través de membranas y conversión química. A continuación se desglosan las características fundamentales de cada proceso.

1.2.1 Procesos químicos.

Los procesos con solventes químicos utilizan una solución acuosa de base débil para que se produzca una reacción con compuestos específicos contenidos en la corriente gaseosa. La fuerza impulsora de la absorción es el resultado de la diferencia de la

presión parcial de las fases gaseosas y la concentración en fase líquida. Las reacciones son reversibles y los cambios en la presión o la temperatura del sistema permiten regular su ocurrencia. Por lo tanto, la solución de base acuosa puede ser regenerada y circulada en un ciclo continuo. Normalmente se utilizan soluciones acuosas de aminas para mejorar la velocidad en el proceso de absorción con respecto a la absorción física, por su alta reactividad y bajo costo, facilidad de recuperación, y baja absorción de hidrocarburos *Mandal et al., 2003*. La mayoría de los solventes químicos utilizados son aminas y soluciones de carbonatos.

Solventes químicos:

- Monoetanolamina (MEA)
- Diglicolamina (DEA).
- Trietanolamina (TEA).
- Metildietanolamina (MDEA).
- DIPA/Shell ADIP[®].
- DGA/Fluor Econamine[®].
- Banfield (Carbonato caliente).
- Diamox.
- Dravo/Still.

1.2.1.1 Ventajas y desventajas de las aminas.

MEA (monoetanolamina) concentración típica 15-18 %w

Ventajas:

- Bajo costo.
- Los productos degradados pueden ser removidos por la regeneración y por tanto trabajar en ciclo continuo.

Desventajas:

- No es selectiva en presencia de CO₂.

- CO_2 , COS y CS_2 pueden degradar irreversiblemente la amina.
- Los productos degradados son altamente corrosivos.
- La amina tiene baja capacidad de remoción de gas ácido.
- Alta energía de regeneración.
- Significante pérdida de vaporización debido a la alta presión de vapor.

DGA (diglicolamina) Concentración típica 50 % w

Ventajas:

- Puede lograr bajas especificaciones bajo condiciones críticas.
- Los productos degradados pueden ser removidos por la regeneración

Desventajas:

- Alto costo.
- No selectiva en presencia de CO_2 .
- CO_2 , COS y CS_2 pueden degradar irreversiblemente la amina.
- Los productos degradados pueden ser muy corrosivos.
- Alta solubilidad de los compuestos aromáticos, olefinas e hidrocarburos pesados en DGA.
- Alta energía requerida para su regeneración.

DEA (dietanolamina) Concentración típica 25-30 % w

Ventajas:

- Costo moderado.
- Menor degradación en presencia de CO_2 y COS que la MEA.
- Sus productos son menos corrosivos que los de MEA.
- La purificación puede ser mediante la destilación al vacío.
- Menor energía de regeneración que la MEA.

Desventajas:

- No selectiva en presencia de CO₂.
- CO₂ y COS pueden degradar irreversiblemente la amina.
- La amina degradada tiene baja capacidad de remoción de gas ácido.

DIPA (di-isopropanolamina) Concentración típica 27 %w

Ventajas:

- Alguna selectividad en presencia del CO₂.
- La purificación puede ser mediante la destilación al vacío.
- Energía relativamente moderada requerida para la regeneración.

Desventajas:

- Alto costo.
- CO₂ y COS pueden degradar irreversiblemente la amina.

MDEA (metildietanolamina) Concentración típica 35-50 %w.

Ventajas:

- Alta selectividad en la remoción del H₂S.
- Alta capacidad de remoción de gases ácidos a la concentración de uso.
- No se degrada en presencia de CO₂ o con COS.
- Virtualmente no corrosiva a las concentraciones de uso.
- Baja energía para su degradación.
- Alta estabilidad térmica.

Desventajas:

- Un costo mayor que la MEA, DEA y DIPA.
- Más soluble que la DEA en hidrocarburos líquidos.

Bishop, (2007) y Gonzalez (2007)

Tabla 1.1 Comparación entre las aminas.

Propiedades	MEA	DGA	DEA	DIPA	MDEA	UM
Peso molecular	61,1	105,1	105,1	133,2	119,2	g/mol
Concentración típica	15-20	45-50	25-30	30-32	35-50	%w/w
Carga típica pobre	0,04	0,05	0,07	0,05	0,01	mol/mol
Carga típica de líquido rico	0,15	0,15	0,15	0,15	0,12	mol/mol
Carga típica de gas rico	0,35	0,4	0,4	0,4	0,45	mol/mol
Típico uso del vapor	1,5	1,5	1,2	1,1	1	Gal _A /Gal _V
Precio relativo de amina pura	0,5	0,95	0,5	0,95	1	\$/ \$
Calor de reacción con H ₂ S	820	674	511	475	455	BTU/lb
Concentración de trabajo	20	50	30	32	50	%
Velocidad de circulación requerida,	407	240	425	476	217	US GPM
Requerimientos estimados de Vapor	36700	21600	30800	31400	13000	BTU/hr

De todas estas aminas la más utilizada es la MDEA como solvente para la absorción de gases ácidos pese a su alto costo comparado con las otras alcanolaminas posee características como la alta selectividad para el H₂S, gran capacidad de absorción, baja energía de regeneración, baja degradación por calor, bajo ataque por cuenta de la corrosión, reduce la formación de espuma y la pérdida de solvente. *Weiland et al., (2003); Goar, (1980), Johnson et al., (1978); Cornelissen,(1980) y Weiland, et al., (2003)*

1.2.2 Comportamiento cinético de las aminas terciarias MDEA

Las aminas se dividen en primarias (monoetanolamina, MEA; diglicolamina, DGA, la más reactiva de las aminas), secundarias (dietanolamina, DEA y DIPA, diisopropanolamina) y terciarias (metildietanolamina MDEA y trietanolamina TEA) dependiendo del número de sustituciones que se hagan sobre el nitrógeno.

Las aminas se han convertido en sustancias químicas muy importantes ya que son empleadas como solventes en los procesos de endulzamiento de gas natural y de gases provenientes de corrientes en las refinerías. En un inicio la monoetanolamina (MEA) era la más utilizada en cualquier aplicación de endulzamiento. *Kohl et al., (1950)*, después fue sustituida por la dietanolamina (DEA) ya que daba mejores resultados en cuanto a la eficiencia de la separación, aspectos concernientes a la selectividad, consumo de energía por concepto de separación y problemas de corrosión. En los últimos años el

uso de metildietanolamina (MDEA) así como mezclas de aminas ha ganado en espacio de acuerdo a su utilización por sus cualidades tales como: su selectividad como absorbente, disminución permisible de la corrosión y su utilización en concentraciones altas. *Weiland et al., (2003)*

Tabla 1.2 Propiedades físicas y químicas de la MDEA.

Nombre del compuesto	Metildietanolamina
Nombre en inglés:	N-methyldiethanolamine
Fórmula general	$C_5H_{13}NO_2$
Fórmula desarrollada	$CH_3N(C_2H_4OH)_2$

- Líquido incoloro
- Olor ligeramente amoniacal
- Miscible con benceno y agua
- Peso molecular: 119,16 g/mol
- Densidad experimental: 1,037 g/cm³
- Peso específico: 1,0418 a 293 °K
- Punto de ebullición: 520,2 °K a 101,325 kPa
- Punto de congelación: 252 °K
- Poco tóxico.
- Provoca irritación en los ojos; evitar el contacto con la piel.
- Usos: intermedio, para la absorción de gases ácidos, catalizador para espumas de poliuretano, agente de control de pH. www.e-organicchemicals.com,2001)

Las Reacciones de Aminas Terciarias

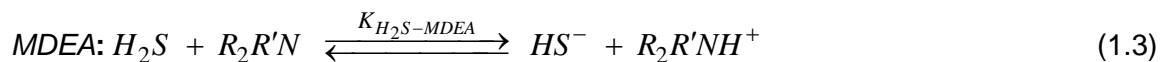
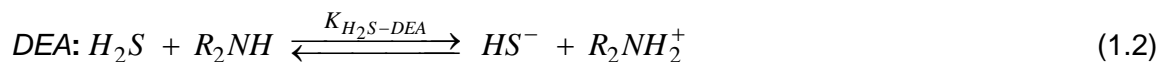
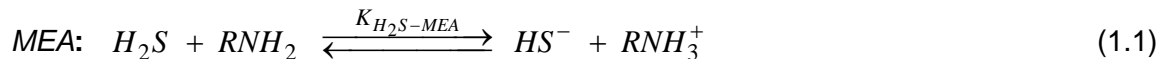
Las aminas terciarias son selectivas en la remoción de H₂S, y durante su reacción no forman carbonatos. Además pueden degradarse en dos tipos de productos: *Iónicos* y *No iónicos*. Los productos iónicos poseen carga eléctrica y son comúnmente encontrados en las soluciones de aminas, estos son el resultado de dos procesos diferentes:

La degradación de la Amina forma aniones tales como los acetatos, formaldehídos y oxalatos y reacciones químicas del H₂S con el oxígeno que forman sulfatos y tiosulfatos. Los productos iónicos formados reaccionan inmediatamente con la Amina muchos de la misma manera que lo hace el gas ácido, pero provocando enlaces mucho más fuertes. Las Aminas que presenta en su composición sales estables al calor (sales formadas y sus compuestos no son regenerables con el calor como el H₂S) está imposibilitada de reaccionar con los gases ácidos y su capacidad de endulzamiento se reduce por este concepto.

Los compuestos de degradación no iónicos con una carga eléctrica no asociada son también comúnmente encontrados en soluciones de Aminas. Al contrario de los compuestos iónicos, los productos de degradación no iónicos no forman sales estables con la Amina, sino que vienen básicamente de la degradación de la misma Amina debido a medios termales o a las reacciones con el O₂ y compuestos orgánicos sulfurosos como el COS, CS₂ a temperaturas relativamente altas. *Pacheco, (2002)*

Mecanismo y Cinética del H₂S en la reacción con aminas.

El H₂S reacciona con la MEA, DEA o la MDEA para formar HS⁻ y una amina protonada acorde a las siguientes reacciones:



El mecanismo de cada una de estas reacciones involucra solo una transferencia protónica. Por lo tanto, todas estas reacciones son consideradas instantáneas con una velocidad de reacción infinita y la constante de equilibrio de la concentración de la película líquida de los reactantes y productos están dados según *Gioia et al., (1967)* por la ecuación:

$$K_{H_2S-Am} = \frac{C_{AmH^+} C_{HS^-}}{C_{Am} C_{H_2S}} \quad (1.4)$$

Donde Am se refiere a la MEA, DEA o la MDEA. Las constantes de equilibrio K_{H_2S-Am} se definen por:

$$MEA: K_{H_2S-Am} \equiv K_{H_2S-MEA} = \frac{K_{HS^-}}{K_{MEA H^+}} \quad (1.5)$$

$$DEA: K_{H_2S-Am} \equiv K_{H_2S-DEA} = \frac{K_{HS^-}}{K_{DEA H^+}} \quad (1.6)$$

$$MDEA: K_{H_2S-Am} \equiv K_{H_2S-MDEA} = \frac{K_{HS^-}}{K_{MDEA H^+}} \quad (1.7)$$

1.2.3 Uso de mezclas de aminas en procesos de absorción.

Desde mediados de los 80 del siglo XX se ha intentado la mezcla de alcanolaminas sobre la MDEA. Estas mezclas son MDEA-MEA, MDEA-DEA, MDEA-DIPA, MDEA-DGA, y MDEA-AMP (2-amino-2-metil-1-propanol), etc. *Pacheco et al., (2000) Mandal et al., (2001), Guha et al., (2001), Xia et al., (2003) y Rinker, (1997)*. La ventaja de la mezcla de aminas involucra la alta velocidad de reacción y gran capacidad de equilibrio, lo que resulta en una disminución sustancial de la velocidad de recirculación de solvente comparado con un solvente simple. *Aroonwilas et al., (2004)*. Económicamente una baja velocidad de circulación, disminuye el consumo de energía por medio de bombeo, también reduce la energía de regeneración requerida. Recientemente EXXON Research y Engineering Company han desarrollado el proceso llamado "Amina sin esterificar" basado en el proceso de absorción de gases de H_2S con amina. Estas aminas tienen como ventajas su gran capacidad de carga, alta velocidad de absorción y baja velocidad de regeneración. *Haghtalab, (2010)*

Este proceso ha tenido gran impacto económico en cuanto a su aplicación. Las anteriores compañías validaron este proceso alegando que tendría gran potencial en el reemplazo de procesos existentes selectivos de remoción de H_2S incluyendo los basados en MDEA y procesos de conversión directa. El proceso de "Aminas sin esterificar" pertenece a los compuestos con gran contenido de grupos alquilo,

especialmente del tipo no lineal, enlazados por el átomo N del grupo amino de la molécula de amina. Por ejemplo, AMP; isopropilaminoetanol, (IPAE); 2-tertiarilbutilamonoatanol, (TBE); 2-tertiarilbutilamino-2-atoxietanol, (TBEE) y N-tertiaributilglicina, (TBG). Los grupos con gran contenido de grupos alquilo tienen un efecto de “Amina sin esterificar” de aumentar la activación química en el grupo amino. Los estudios del proceso de “Amina sin esterificar” han ido en aumento desde la introducción de este como absorbente en los procesos de endulzamiento de gases ácidos. *Sartori, (1983), Sartori et al., (1987)*

1.2.3.1 Mecanismo de Absorción de H₂S en aminas.

La absorción química de H₂S en soluciones acuosas alcalinas ocurre acorde a un mecanismo que en algunos aspectos difiere a como ocurre para otros gases ácidos. La diferencia se debe al hecho que el H₂S puede transformarse en el ion HS⁻ por una simple reacción de transferencia de un protón y puede ser considerada instantánea respecto a la transferencia de masa (Ecuación 1.3) *Coqueleta et al., (2010)*.

La velocidad de absorción del H₂S en soluciones acuosas que contienen una amina simple puede ser determinada analíticamente. Se utiliza la teoría de las dos películas para llegar a una expresión analítica del factor de aumento para comprender una simple reacción química instantánea. Para sistemas con mezclas de aminas, las aminas compiten para absorber el H₂S. Las ecuaciones diferenciales que describen el sistema son muy complicadas para ser resueltas analíticamente. La constante de equilibrio de la reacción de formación de sulfuro es muy pequeña para afectar la concentración del disulfuro en la película líquida. Por lo tanto, ignorando esta reacción en la película líquida casi no afecta los cálculos de la velocidad de absorción.

1.3 Procesos físicos.

Desde 1960 se han utilizado los procesos de absorción física. *Swain, (1970)*. Los sistemas con solventes físicos son muy similares a los sistemas con solventes químicos, pero están basados en la solubilidad del gas en el solvente en lugar de la reacción química como controladora de la transferencia. La absorción física depende de la presión parcial del contaminante y estos procesos son aplicables cuando la presión del gas es alta y las concentraciones de gases contaminantes son elevadas también. Los solventes se regeneran con disminución de presión y aplicación baja o moderada de

calor o uso de pequeñas cantidades de gas de despojamiento. En estos procesos el solvente absorbe el contaminante como gas en solución y sin que se presenten reacciones químicas; obviamente que mientras más alta sea la presión y la cantidad de gas es la posibilidad de que se disuelva el gas en la solución.

Los procesos físicos tienen alta afinidad por los hidrocarburos pesados. Si el gas a tratar tiene un alto contenido de propano y compuestos más pesados el uso de un solvente físico puede implicar una pérdida grande de los componentes más pesados del gas, debido a que estos componentes son liberados del solvente con los gases ácidos y luego su separación no es económicamente viable

Varios solventes orgánicos son utilizados para la absorción de gases ácidos basados en la presión parcial. La regeneración de los solventes se logra por el flasheo a bajas temperaturas, con el uso de vapor y/o la despojação con vapor de solvente o gas inerte.

Solventes físicos:

- Selexol[®].
- Rectisol.
- Purisol.
- Spasolv.
- Carbonato de propileno.
- Estasolven.
- Alkasid.

En un proceso típico aparecen las etapas que se muestran en la Figura 1.1 (Esquema típico de flujo de un proceso físico). Esta tecnología consta de un absorbedor a contracorriente que puede ser de platos o empacado. El solvente rico proveniente del fondo del absorbedor es flasheado en diferentes etapas por su diferencia de presión hasta llegar a la presión atmosférica. Esto causa la disminución de la presión parcial del gas ácido, pasando a fase vapor y así removido. El solvente regenerado es bombeado hacia el absorbedor.

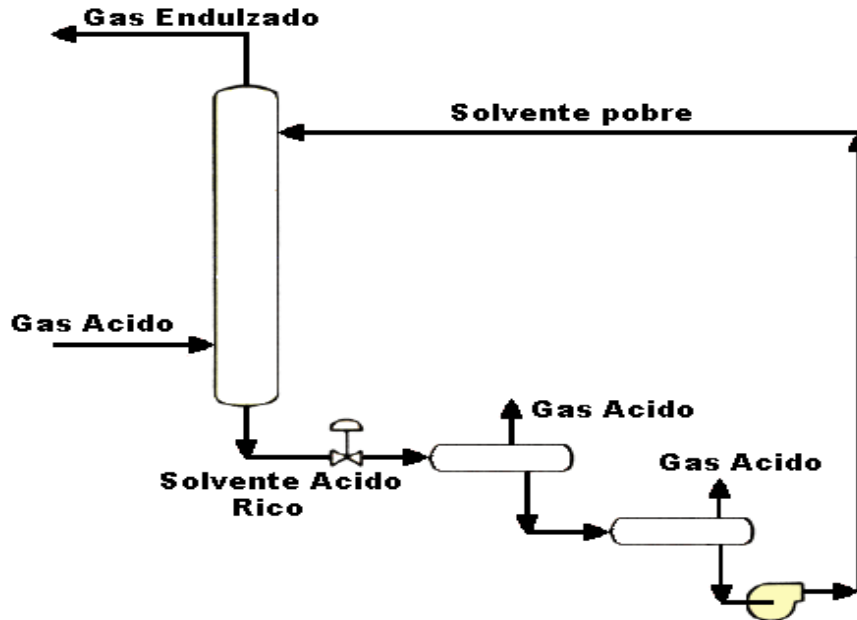


Figura 1.1. Esquema típico de tratamiento físico.

1.4 Procesos Químicos – Físicos.

Los procesos químicos – físicos presentan un intento por aprovechar las ventajas de los procesos químicos, alta capacidad de absorción y por tanto de reducir los niveles de los contaminantes, especialmente H_2S , a valores bajos, y de los procesos físicos en lo relativo a bajos niveles de energía en la regeneración.

El proceso híbrido más usado es el Sulfinol (Figura 1.2) que usa un solvente físico, sulfolano (dióxido de tetrahidrotiofeno), un solvente químico di-isopropanolamina (DIPA) y agua. Una composición típica del solvente es 40- 40-20 (w/w) de sulfolano, DIPA y agua respectivamente. La composición del solvente varía dependiendo de los requerimientos del proceso de endulzamiento especialmente con respecto a la remoción de COS, RSR y la presión de operación.

Los efectos de la DIPA y el sulfolano para mejorar la eficiencia del proceso son diferentes. La DIPA tiende a ayudar en la reducción de la concentración de gases ácidos a niveles bajos, el factor dominante en la parte superior de la torre contactora, y el sulfolano tiende a aumentar la capacidad global de remoción, el factor dominante en el fondo de la contactora. Como los solventes físicos tienden a reducir los requerimientos de calor en la regeneración, la presencia del sulfolano en este proceso

reduce los requerimientos de calor a niveles menores que los requeridos en procesos con aminas. El diagrama de flujo del proceso sulfinol es muy similar al de los procesos químicos.

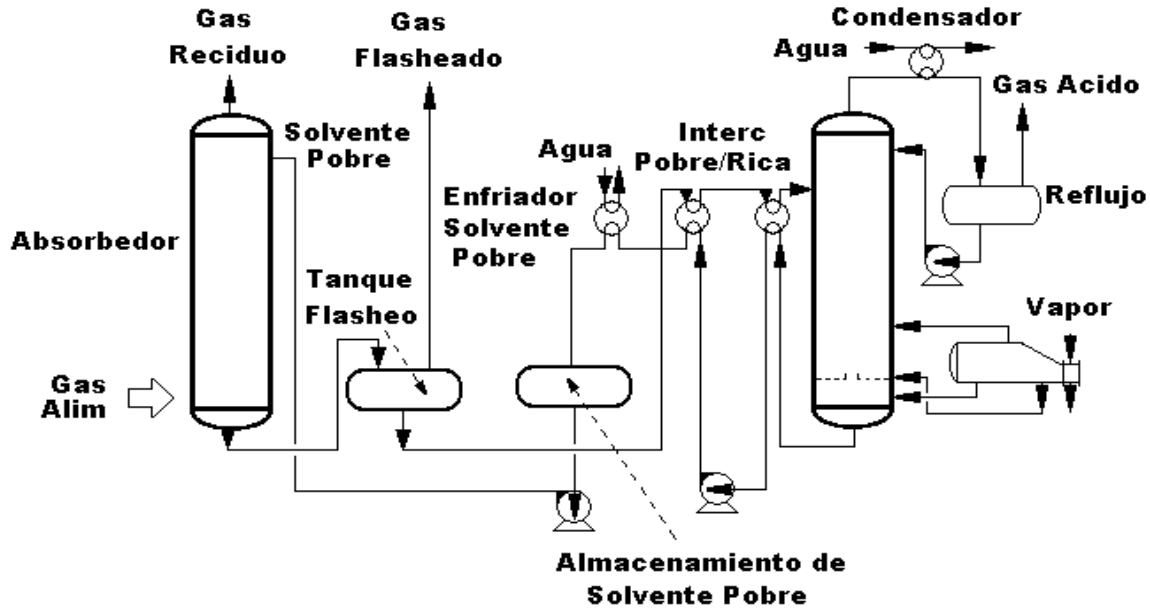


Figura 1.2. Esquema típico de tratamiento químico – físico.

1.5 Procesos de permeación.

Este proceso es de utilización reciente. Consiste en hacer pasar por entre una barrera polimérica permeable, el flujo de gas conteniendo los compuestos ácidos (H_2S , CO_2 , COS). El material más utilizado por su permeabilidad es el polifosfaseno (Figura 1.3) que tiene una alta permeabilidad *Orme et al., (2001)*. Estos sistemas de permeado tiene en particular, un considerable ahorro por concepto de equipos, espacio y operación, la buena calidad del producto; pero también tienen en contra el bajo flujo a tratar, las altas temperaturas y el alto costo de mantenimiento. *Orme, (2005)*

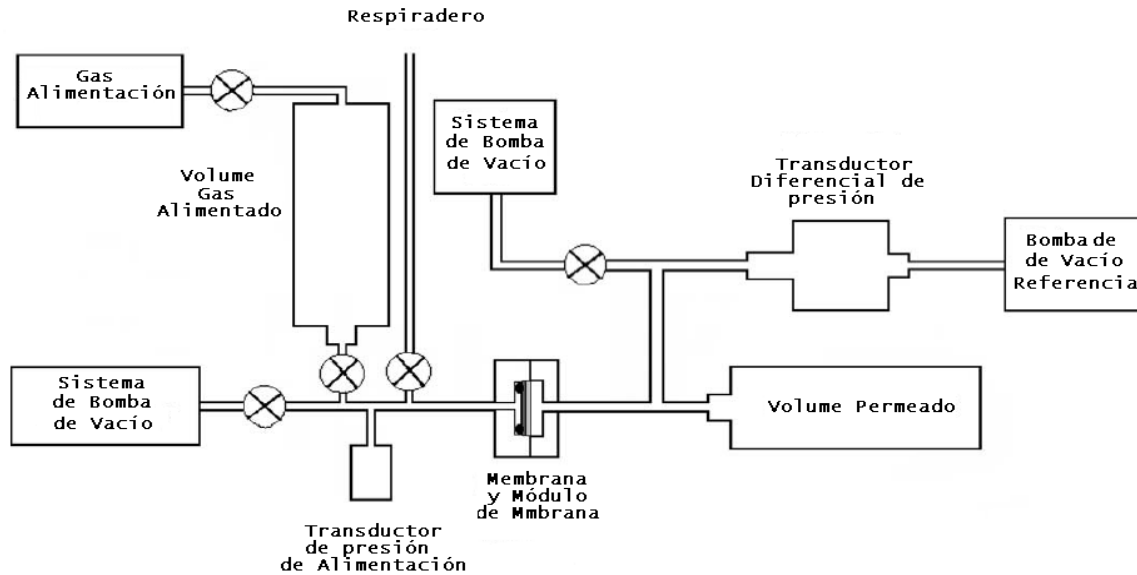


Figura 1.3 Esquema típico de procesos de permeación. (Christopher et al., (2005)

1.6 Procesos de Conversión Directa

Estos procesos remueven el H_2S y lo convierten directamente a azufre elemental sin necesidad de una unidad recuperadora de azufre. Utilizan reacciones de oxidación – reducción que involucra la absorción de H_2S en una solución alcalina. Las reacciones que ocurren tienen como producto agua y azufre. Estos procesos están bajo licencia y traen consigo catalizadores y solventes especializados. Entre estos métodos está el proceso Stretford y el proceso de Hierro Esponja.

En la Figura 1.4 se muestra el diagrama simplificado del proceso Stretford. Este es un ejemplo de procesos utilizando O_2 para oxidificar H_2S el cual es licenciado por la British Petroleum. En este proceso la corriente gaseosa es lavada con una solución de carbonato de sodio, vanadato de sodio y ácido de antraquinona disulfónica.

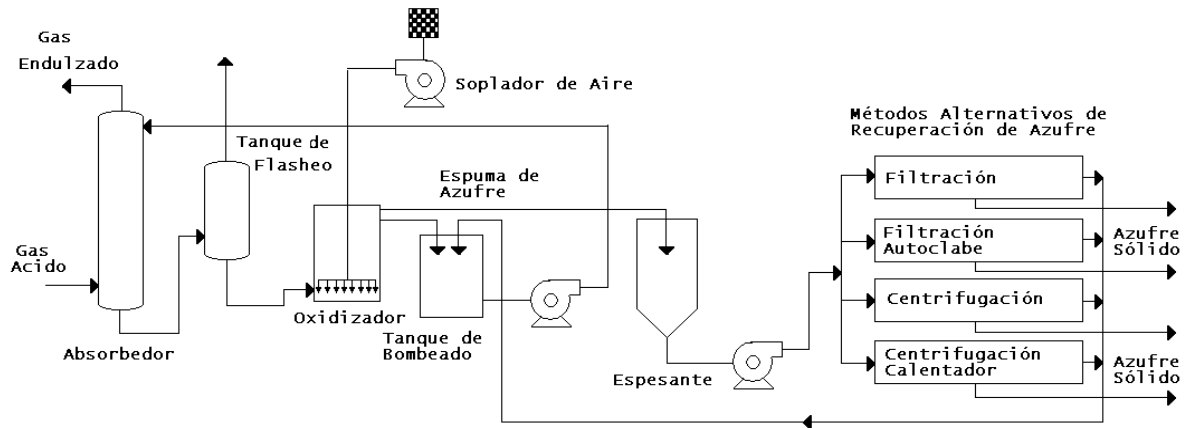


Figura 1.4. Proceso Strefford.

En la refinería “Camilo Cienfuegos” la corriente rica en hidrógeno actualmente se elimina por combustión en su sistema de chimeneas (flare) y enviando los gases productos de esta combustión hacia la atmósfera. Este procedimiento provoca problemas medioambientales debidos a la inclusión de SO_x , CO_x y reducción de la eficiencia operacional por cuanto el hidrógeno que se elimina no es aprovechado en las etapas anteriores las cuales generalmente operan con hidrógeno electrolítico y producido por reformado de nafta. Se deriva de lo anteriormente planteado la necesidad de instalar un sistema de tratamiento de endulzamiento del gas ácido con alcanolaminas, usando como base solvente la metildietanolamina (MDEA).

1.7 Características de los productos (hidrógeno y H_2S).

Por el tope de la torre contactora se extrae una corriente la cual contiene una serie de componentes con una composición aproximada en mole de H_2S de entre 10^{-6} y 10^{-7} , de MDEA debe ser de entre 0,00267 y 0,0027, el hidrógeno entre 0,65 y 0,7, de hidrocarburos de 1 hasta 5 átomos de carbono de 0,25 a 0,30 y de agua de 0,0026 a 0,0028.

1.7.1 Hidrógeno.

El producto que se requiere recuperar en la planta utilizando MDEA como solvente será el hidrógeno, el cual es un gas biatómico, que condensa a $20^{\circ}K$, difícil de transportar, licuar y manipular con seguridad. Es el más abundante en el universo pero se encuentra unido a otros átomos, en particular al carbono en los hidrocarburos y al oxígeno en el

agua; por consiguiente se debe consumir energía para separarlo. En la tabla 1 de los anexos se detallan las propiedades del compuesto.

En comparación con el gas natural y la nafta, tiene una elevada densidad energética en base másica (120 MJ/kg) y una baja densidad energética en base volumétrica (10,37 MJ/Nm³). Debido a su alto contenido energético (en base másica) ha sido considerado como un vector energético alternativo con importantes ventajas medio – ambientales y de disponibilidad por sobre los combustibles fósiles tradicionales. Tiene gran uso en las tecnologías del petróleo ya que es indispensable en la hidrofinación o hidrotratamiento de corrientes como la de nafta y diesel.

1.7.2 Sulfuro de hidrógeno.

El otro producto considerado como final en la planta es el H₂S que a su vez es el elemento químico con mayor peligro que circula por el sistema. En la Tabla 2 de los Anexos se detallan las propiedades físico – químicas de este compuesto.

Condiciones a evitar

Debe evitarse que el gas entre en contacto con materiales incompatibles. La exposición a calor, chispas u otras fuentes de ignición. Exponer los cilindros a temperaturas altas o llamas directas porque pueden romperse o estallar.

Reactividad

- a) Productos de descomposición: Agua y dióxido de azufre.
- b) Polimerización peligrosa: No ocurrirá.

Resumen de emergencia

El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, inflamable, con olor a huevo podrido, de sabor dulce y perceptible a concentraciones de 0,002 mg/L. Sin embargo, en concentraciones mayores de 500 ppm afecta la capacidad de percepción del nervio olfativo y con ello, impide su detección a través de este sentido, haciéndolo más peligroso. Es muy tóxico por lo que una exposición prolongada a este gas puede generar efectos adversos a la salud. Es considerado tan tóxico como el HCN, sin embargo su olor tan desagradable permite que sea percibido a muy bajas concentraciones.

Carcinogenicidad: El sulfuro de hidrógeno está listado por la NTP, OSHA, o IARC.

Información toxicológica.

Datos de toxicidad

LCLo (inhalación en humanos): 600 ppm/ 30 min y 800 ppm/ 5 h

LDLo (inhalación en humanos): 5,7 mg/ Kg; efectos en el sistema nervioso central.

LCLo (inhalación en humanos) = 800 ppm/5 minutos

LC50 (inhalación en ratas): 444 ppm

TCLo (inhalación en ratas) = 20 ppm (hembra, 6-22 días después), efectos reproductivos.

LC50 (inhalación en ratones) = 634 ppm/1 hora

LCLo (inhalación en mamíferos) = 800 ppm/5 minutos

Capacidad irritante del material: El sulfuro de hidrógeno es severamente irritante para los ojos y puede ser moderadamente irritante para la piel.

Sensitización a materiales: No se conoce que este producto cause sensitización en humanos.

Efectos al sistema reproductivo

Mutagenicidad: Ningún efecto mutagénico ha sido descrito para el sulfuro de hidrógeno.

Embriotoxicidad: Ningún efecto embriotóxico ha sido descrito para sulfuro de hidrógeno en humanos.

Teratogenicidad: Ningún efecto teratogénico ha sido descrito para el sulfuro de hidrógeno.

Toxicidad Reproductiva: Ningún efecto de toxicidad reproductiva ha sido descrito para el sulfuro de hidrógeno en humanos.

Información ecológica.

Algunos efectos en animales son los relacionados con ambientes deficientes de oxígeno, daños en el sistema respiratorio, y efectos en el sistema nerviosos central. El

sulfuro de hidrógeno es soluble en agua y es tóxico para la vida terrestre. Puede causar cambios en el pH de los sistemas acuáticos. Pone en peligro el agua potable.

1.8 Procesos de Absorción. Fundamentos teóricos sobre el diseño.

La absorción es el proceso de disolución selectiva de uno o más componentes de una mezcla gaseosa, conocidos como absorbatos, solutos o componentes, en un líquido conocido como absorbente, o simplemente solvente, en el cual el gas es más o menos soluble. La operación es un caso típico de transferencia o transporte de masa, donde entran o juegan una fase gaseosa y una líquida, ocurriendo el transporte de la fase gaseosa a la líquida. *Kasatkin, (1987), Norman, (1961), Ramm, (1968) y Treybal, (1981)*. La remoción de uno o más componentes de una mezcla de gases mediante la absorción en un líquido adecuado, es una de las operaciones unitarias más utilizadas en la Ingeniería Química, la cual está basada en la transferencia de masa interfacial controlada por la velocidad de difusión. La absorción de un gas en un líquido puede ser tomada como un proceso físico cuando no ocurre reacción química o es tan rápida con respecto a la transferencia de masa que se puede tomar como despreciable. *Coulson et al., (2002)*

1.8.1 Mecanismo de absorción. Teoría de la doble película.

La descripción más útil del proceso de absorción, desde el punto de vista conceptual, es probablemente la teoría de dos películas debida a Whitman. De acuerdo con esta teoría, la materia se transfiere en el seno de las fases de un sistema bifásico, como el mostrado en la Figura 1.5, por convección. Las diferencias de concentraciones se consideran despreciables excepto en la proximidad de la interfase. Se supone que a cada lado de esta interfase las corrientes de convección se interrumpen y existen sendas películas de fluido en las que la materia se transfiere por difusión molecular. Estas películas deben tener un espesor ligeramente superior que el de la capa sublaminar, ya que ofrecen una resistencia equivalente al total de la capa límite. De acuerdo con la ley de Fick, la velocidad de transferencia por difusión es proporcional al gradiente de concentración y al área de la interfase en la que está ocurriendo la difusión. La dirección de la transferencia de materia a través de la interfase no depende en sí de la diferencia de concentraciones entre las fases, sino de las relaciones de equilibrio y de la diferencia de concentraciones de las fases respecto a las de equilibrio. Se supone que en la interfase no hay resistencia a la transferencia de materia y el

equilibrio se alcanza instantáneamente. El factor controlante será la resistencia opuesta por las dos películas, tanto la líquida como la gaseosa. El cambio de concentración de un componente se muestra de forma esquemática en la Figura 1.5 en función de la distancia a la interfase. P_G representa la presión parcial del componente en la fase gas y P_i la presión parcial en la interfase, en equilibrio con C_i , concentración del componente en cuestión en la fase líquida, donde la concentración es C_L . Evidentemente, si se trabajase con actividades no habría discontinuidad en la interfase, ahora bien, es más frecuente trabajar con concentraciones y por tanto, todo el tratamiento se desarrollará en concentraciones.

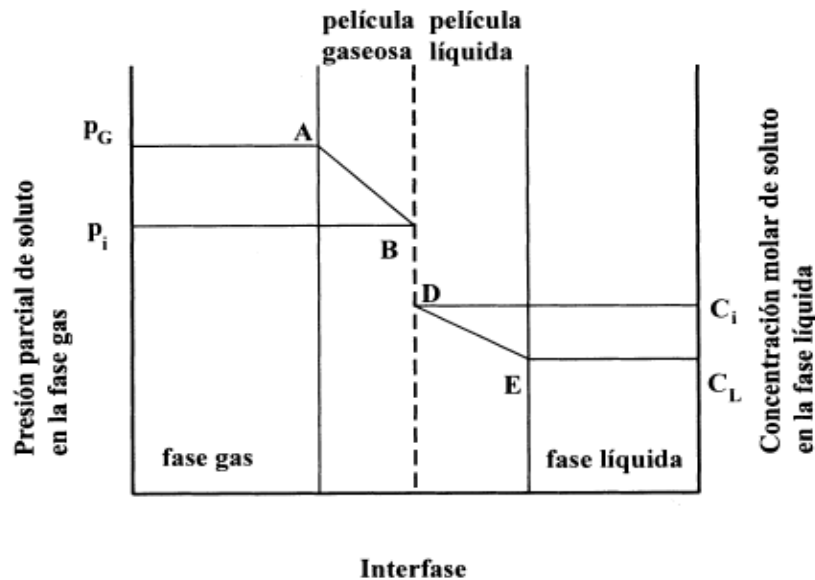


Figura 1.5 Representación gráfica de la teoría de la doble película de Whitman. *Marcilla, (1999)*

1.8.2 Absorción con reacción química

Muchos procesos industriales de absorción van acompañados de una reacción química. Es especialmente común la reacción en el líquido del componente absorbido y de un reactivo en el líquido absorbente. Algunas veces, tanto el reactivo como el producto de la reacción son solubles, como en la absorción del sulfuro de hidrógeno en una solución acuosa de etanolaminas u otras soluciones alcalinas. *Kohl et al., (1974)* refieren ejemplos importantes de procesos donde se lleva a cabo absorción con reacción química. La reacción entre el soluto absorbido y un reactivo produce dos hechos favorables a la rapidez de absorción:

(1) La destrucción del soluto absorbido al formar un compuesto reduce la presión parcial en el equilibrio del soluto y, en consecuencia, aumenta la diferencia de concentración entre el gas y la interfase; aumenta también la rapidez de absorción,

(2) El coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida aumenta en magnitud, lo cual también contribuye a incrementar la rapidez de absorción. Estos efectos se han analizado bastante desde el punto de vista teórico (*Astarita et al., (1966), Danckwerts, (1970). Sherwood et al., (1993)*), pero se han verificado poco experimentalmente.

Ahora bien, la expresión global de la velocidad ha de tener en cuenta la resistencia al transporte de materia (para poner en contacto los reactantes entre sí) y la resistencia de la etapa de reacción química. Como el valor relativo de estas dos resistencias puede variar ampliamente existe una inmensa gama de posibilidades que se muestran a continuación con sus respectivas ecuaciones requiriendo un análisis en particular y así identificar los regímenes cinéticos para el ajuste al caso en particular. De acuerdo con la teoría de la doble capa de Lewis y Whitman (*Lewis et al., (1924)*) en la Tabla 1.3 se representan los distintos casos que pueden presentarse cuando el valor relativo de las velocidades de transporte de materia y de reacción química varían de un extremo al otro.

Se tomará por comodidad las dos fases, fase líquida y fase gaseosa: o sea A, al reactante en fase gaseosa y B el reactante en fase líquida.

Tabla 1.3 Regímenes cinéticos para el transporte de materia en la reacción.

Caso	Ecuación de velocidad
Caso A: Reacción instantánea con respecto al transporte de material.	$-r_A'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\frac{D_{B1} C_B}{D_{A1} b} + \frac{p_A}{H_A}}{\frac{1}{H_A k_{Ag}} + \frac{1}{k_{A1}}} \quad (1.8)$
Caso B: Reacción instantánea; concentración de B alta.	$-r_A'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = K_{Ag} p_A \quad (1.9)$
Caso C: Reacción rápida; cinética de segundo orden.	$-r_A'' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{A1} E}} p_A \quad (1.10)$

Caso D: Reacción rápida; concentración de B alta, por lo tanto la cinética es de 2do orden

$$-r_A'' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{\sqrt{D_{Al} k C_B}}} p_A \quad (1.11)$$

Caso E y F: Velocidad intermedia con respecto al transporte de materia.

$$a_l = \frac{S}{V_e} \quad (1.12)$$

Caso G: Reacción lenta con respecto al transporte de materia.

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ap}} + \frac{H_A}{k_{Al}} + \frac{H_A a_l}{k C_B}} p_A \quad (1.12)$$

Caso H: Reacción infinitamente lenta

$$-r_A'' = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B \quad (1.13)$$

Donde C_A y C_B son las concentraciones de A y de B respectivamente, $-r_A''$ es la velocidad de la reacción, k_{Ag} , k_{Al} y k_{Bl} son los coeficientes de transporte de materia en las fases gaseosa y líquida. También S es la superficie, H es el coeficiente de distribución entre las fases, p_A es la presión parcial del sistema, N_A es los moles del componente A, D es el coeficiente de difusión molecular, a_l es el área de la interfase por unidad de volumen de líquido y V es el volumen. *(Levenspiel, (1966))*

1.8.3 Métodos para el diseño de absorbedores.

Los tres pasos fundamentales incluidos en el diseño de una torre de absorción son:

1. Los datos de las relaciones de equilibrio vapor-líquido del sistema se utilizan para determinar:

- a) La cantidad de líquido necesaria para absorber la cantidad requerida de los componentes solubles del gas,
- b) La cantidad de gas necesaria para separar la cantidad requerida de los componentes volátiles de un líquido.

2. Los datos sobre la capacidad de manejo del vapor y líquido del equipo considerado se utilizan para determinar el área de sección transversal requerida y el diámetro del equipo a través del cual van a fluir las corrientes de gas y líquido. La consideración de

los factores económicos incluidos muestra que es deseable fijar las velocidades de los fluidos muy por debajo de los valores máximos que se pueden utilizar.

3. Los datos de equilibrio y los balances de materia se utilizan para determinar el número de etapas de equilibrio (platos teóricos o unidades de transferencia) requeridas para la separación deseada. La dificultad de la separación depende del nivel de recuperación que sea más deseable desde el punto de vista económico. El tiempo de contacto requerido entre las corrientes que fluyen o la altura necesaria de la torre se pueden calcular si se cuenta con datos para la velocidad específica de transferencia de materia entre las fases líquidas y gaseosa, expresada en términos de eficiencia del plato o como la altura de una unidad de transferencia.

1.8.4 Diseño de los sistemas de absorción de gases ácidos.

Por lo general, para que el proceso de absorción cumpla con las especificaciones es necesario la determinación de:

- El mejor disolvente.
- La velocidad óptima del gas a través del absorbedor o bien el diámetro del recipiente.
- La altura del recipiente y sus miembros internos, es decir, la profundidad y el tipo de empaque o el número de platos.
- La velocidad óptima de circulación del disolvente a través del absorbedor.
- Las temperaturas de las corrientes que entran y salen del absorbedor, así como la cantidad de calor a extraer, tomando en cuenta los efectos térmicos.
- Las presiones de operación.
- Diseño mecánico de las torres.

El problema que se presenta al diseñar un absorbedor de gases, por lo general especifica los siguientes datos:

1. Velocidad del flujo del gas.
2. Composición del gas, al menos la relación del componente que se va a absorber.
3. La presión de operación y caída de presión dentro del absorbedor.

4. Grado mínimo de recuperación de uno o más solutos y, posiblemente.
5. El disolvente a utilizar.

Los puntos 3, 4 y 5 se dejan en ocasiones al diseñador, puesto que estos pueden estar sujetos a consideraciones económicas. Para determinar el número de variables a especificar, se puede emplear el método de la regla de las fases, con la finalidad de fijar una solución única para el diseño del absorbedor.

Lo más común que se requiera la recuperación del disolvente, ya sea por medios químicos o más frecuentemente por destilación. En estos casos, el sistema de recuperación se considera como parte integral del sistema de absorción.

1.8.5 Selección del Absorbente.

Si el propósito principal de la operación de absorción es producir una solución específica, el disolvente queda definido por la naturaleza del producto. Si el propósito principal es eliminar algún componente del gas, casi siempre existe la posibilidad de elección. Cuando es posible seleccionar, al disolvente, se le otorga la preferencia a aquellos líquidos con altas solubilidades del soluto, lo que provoca la reducción de la cantidad de disolvente a recircular. Muy a menudo se utiliza agua o disoluciones de esta, por su abundancia y bajo costo, aunque en gran cantidad de casos se necesitan otros tipos de sustancias para lograr el objetivo. Las siguientes propiedades también deben tenerse en cuenta:

1. *Solubilidad del gas*: la solubilidad del gas debe ser elevada, a fin de aumentar la rapidez de la absorción y reducir al mínimo la cantidad de solvente a utilizar. En general, los disolventes de naturaleza química, similar a la del soluto que se va a absorber, proporcionan una buena solubilidad. Con frecuencia, la reacción química entre el soluto y el disolvente eleva la solubilidad del gas. Sin embargo, si se desea recuperar el disolvente la reacción debe ser reversible.
2. *Volatilidad*: El disolvente debe tener una baja presión de vapor, debido a que el gas saliente en una operación de absorción generalmente está saturado con el disolvente y en consecuencia, puede perderse gran cantidad.
3. *Corrosividad*. La corrosividad del disolvente debe ser tal que no implique materiales de construcción especiales o muy caros.

4. *Costo*: El disolvente debe ser barato, de fácil producción, de tal forma que las pérdidas tengan el menor impacto posible sobre la economía del proceso.
5. *Viscosidad*: Se prefiere una viscosidad baja debido a que favorece la rapidez de la absorción, mejora las características de la inundación de las torres, reduce las caídas de presión en el bombeo e incrementa la transferencia de calor.
6. *Estabilidad química*: El disolvente debe ser químicamente estable, y de preferencia no inflamable.
7. *Toxicidad*. El disolvente, siempre que sea posible, no debe ser tóxico o inflamable, debe ser estable químicamente
8. *Bajo punto de congelamiento*: Ya que toda la solidificación del disolvente dentro de la columna se hace inoperable a determinadas condiciones ambientales.

Existen gran cantidad de métodos para el cálculo del número de platos teóricos en un contactor que utilice aminas como solvente. Entre ellos el método gráfico de McCabe - Thiele y el método descrito en *Jones et al., (2006)* son los más utilizados. Este método de cálculo es considerado por muchos como el más exacto. A continuación se describe la metodología de cálculo:

Paso 1: Definir la expresión para calcular el número de etapas teóricas (N).

Paso 2: Calcular la relación H₂S ligero/H₂S alimentado.

Paso 3: Determinar la presión parcial de H₂S absorbido en la amina. Para esto debe considerarse la separación y el contenido de H₂S que acompaña a la amina que se alimenta al contactor. En este caso es importante contar con datos experimentales del sistema bajo análisis.

Paso 4: Determinar el factor de absorción A.

Paso 5: Sustituir A en la ecuación de N y dividir el resultado por la eficiencia de una etapa (usualmente oscila entre 15 – 25%).

Paso 6: Determinar el área, diámetro, altura y la velocidad de inundamiento para el absorbedor. En este sentido se seleccionó un espaciado de 0,762 m para las bandejas para evitar el efecto de la formación de neblina.

1.9 Métodos para la simulación de procesos petroquímicos.

La industria química se diferencia de otras industrias fundamentalmente porque sus procesos son de estructura compleja, conformada por muchas etapas cada una de las cuales contiene varios componentes. Esto hace que las ecuaciones que describen las relaciones entre las variables de importancia en el proceso puedan ser desde muy simples hasta muy complejas. Por otra parte, en general se trabajan grandes flujos y cuando estos tienen un alto valor económico cualquier pequeño cambio en las características del diseño o la operación puede tener una importancia considerable. Otra característica es que en ocasiones las propiedades de los componentes que se procesan no son perfectamente conocidas. Todo lo anterior hace que el ingeniero no deba solamente basarse en la teoría para la ejecución de sus dos tareas más importantes: la operación de las instalaciones existentes y el diseño de nuevas plantas o modificaciones importantes a las existentes; sino que para ser efectiva su labor debe conducir un análisis de carácter complejo el cual se manifiesta por la multiplicidad y diversidad de las variables y sus relaciones y a la vez realizarlo de forma tal, que esa complejidad no impida llegar a conclusiones claras. *Vicente, (2008).*

Estos análisis actualmente se realizan a través del uso conjunto de modelos matemáticos y herramientas de simulación, usualmente distribuidas por grandes compañías (Aspen Co.). La simulación modular secuencial como herramienta para la intensificación y desarrollo de nuevos procesos en la industria petroquímica brinda ventajas al respecto. *Chung, (2004)* y *Scenna, (1999).*

El término de Simulación tiene una amplia gama de interpretaciones; matemáticamente la simulación se puede dividir en dos grandes grupos. Los procesos estacionarios y dinámicos.

La simulación en estado estacionario y la simulación en estado dinámico, ambas se enmarcan dentro de la simulación cuantitativa. La simulación cuantitativa, es aquella que describe numéricamente el comportamiento de un proceso, a través de un modelo matemático del mismo. Para ello se procede a la resolución de los balances de materia, energía y cantidad de movimiento, junto a las ecuaciones de restricción que imponen aspectos funcionales y operacionales del sistema.

La solución de los balances en los sistemas estacionarios no involucra la variable temporal, todo lo contrario al sistema dinámico donde se tiene una dependencia total

con el tiempo, en este caso, el modelo matemático estará constituido por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias cuya variable diferencial es el tiempo.

La utilización de programas de simulación permite ensayar cambios que se deseen introducir a un proceso ya existente, sin necesidad de realizar corridas de prueba en la planta industrial real. Esto ahorra tiempo de productividad y los ensayos en el simulador son de menor costo, pudiendo realizarse un gran número de pruebas. *Arteaga, (2006)*.

En general las ventajas del uso de las herramientas apropiadas de la simulación en el desarrollo de procesos son según *Herbert, (2005)*:

1. Mejor entendimiento de los procesos (incluyendo los aspectos de seguridad)
2. Ahorro de tiempo.
3. Incremento del factor de escalado.
4. Reducción de los costos debido a menor número de pruebas a escala piloto.
5. Optimización de los procesos de control.

1.9.1 Clasificación de los simuladores de proceso

Los simuladores de procesos pueden dividirse en los siguientes tipos:

- Simuladores modulares secuenciales,
- Simuladores globales u orientados a ecuaciones.

En los *simuladores modulares secuenciales*, el método de cálculo se programa como una estrategia de diagrama de simulación. Los beneficios y limitaciones de su aplicación son los siguientes:

Ventajas.

1. Se pueden preparar grandes diagramas de flujo debido a que las unidades son calculadas de forma individual,
2. La simulación puede ser comprendida por ingenieros "no especialistas en simulación",
3. Métodos de convergencia robustos (Sustitución Directa, Wegstein, etc.),
4. La información ingresada por el usuario es fácil de interpretar y chequear.

Desventajas:

1. Problemas de convergencia en los diagramas de flujo con muchas corrientes de recirculación,
2. Lento para grandes diagramas de flujo con muchas corrientes de recirculación y con especificaciones de diseño complejas.

Las operaciones unitarias individuales se calculan sobre la base de las corrientes de salida que le preceden. La secuencia del cálculo corresponde aproximadamente con la dirección del flujo en la planta. *Herbert, (2005)*

Simulación global u orientada a ecuaciones:

La simulación global u orientada a ecuaciones, plantea el modelo matemático que representa al proceso construyendo un gran sistema de ecuaciones algebraicas, por lo general no lineales. Como ejemplo puede citarse que en problemas típicos de simulación de columnas de destilación por métodos rigurosos, el sistema de ecuaciones puede llegar a contener más de mil variables. De ello se desprende la magnitud del sistema que represente el modelo de una planta completa.

Ventajas:

1. Óptima convergencia en diagramas de flujo con muchas corrientes de reciclo,
2. Comportamiento seguro en la convergencia.

Desventajas:

1. Requiere grandes espacios de almacenamiento,
2. Presenta dificultad para encontrar los errores,
3. Es necesario especificar valores iniciales,
4. A mayor complejidad, menor confiabilidad en los resultados y más problemas de convergencia (soluciones sin sentido físico).

Existen numerosos programas para tratar con los problemas de los diagramas de flujo, los cuales están disponibles en las universidades, industria, etc. (Ver Tablas 1.4 y 1.5) *Herbert, (2005)*

Tabla 1.4 Programas de Simulación para Sistemas Estacionarios.

Nombre	Referencia
ASPEN PLUS	Aspen Technology Inc. Combridge (MA). USA
CHEMASIN	BASF AG Ludwigshafen, Germany
CHEMCAD	Chemsations Gmbh Engeneering Software www.chestations.de [Chemcad 1996]
DESIGN II	Chemshare.
FLOWPACK	ICI
HYSYS	HYPROTECH Dusseldorf, Germany www.software.aeat.com
VTPLAN (CONTI)	BAYERN AG Leverkusen, Germany

Tabla 1.5 Programas de Simulación para Sistemas Dinámicos

Nombre	Referencia
CHEMAD YN	BASF AG Ludwigshafen, Germany
DIVA	Prof. Gilles Sttuttgart university
SIMUSOLV	DOW Company Midland (MI), USA.
ASPEN Custom Model	Prosys technology Ltd.

1.9.2 Metodología para la simulación de un proceso químico.

Cuando se desarrolla la simulación de un equipo, sección de proceso o planta completa, se recomienda seguir la siguiente metodología según *Herbert, (2005)*:

Formulación del problema.

1. Seleccionar el Software,
2. Seleccionar el Hardware,
3. Especificar la información esencial,
4. Desarrollar el diagrama de flujo,
5. Definir los componentes Químicos,

6. Seleccionar de los modelos termodinámicos,
7. Calcular o completar los datos de las mezclas binarias,
8. Brindar los datos fisicoquímicos de las sustancias puras,
9. Especificar las corrientes,
10. Especificar las operaciones unitarias (unidades),
11. Establecer relación entre las corrientes y unidades.

Entre los simuladores modulares secuenciales los de mayor uso e importancia para la industria de procesos son los siguientes:

- Aspen Plus (Aspen Technology, USA),
- Hysys (Hyprotech, Canadá),
- CHEMCAD (Chemstations, USA),
- Pro II (Simulations Sciences, USA),
- DESIGN II (Advanced Engineering Software),
- SuperPro Designar (Intelligent INC).

Específicamente el Hysys ha sido extensivamente empleado en el desarrollo de plantas de endulzamiento de gases ácidos. *Sohbi et. al., (2007)* El volumen de información, el carácter modular secuencial y los modelos termodinámicos utilizados por estos programas, permiten al ingeniero obtener una gran cantidad de datos sobre el proceso y realizar la síntesis del mismo con un alto grado de confianza.

En el presente proyecto se conjugan las ventajas del Hysys 3.2, para desarrollar, integrar y optimizar el proceso de endulzamiento de gases ácidos.

1.9.3 Ventajas y desventajas del simulador Hysys.

A continuación se discuten las características del simulador Hysys, presentando un paquete útil para llevar a cabo la Integración de Procesos. Este software ha venido siendo y es, junto con ASPEN, uno de los dos mayores programas de Simulación en Ingeniería Química.

Características:

- Presenta una enorme base de datos de propiedades de sustancias.
- Contiene una enorme base de datos de modelos termodinámicos, incluyendo parámetros para muchas mezclas.
- Gran cantidad de operaciones disponibles. Numerosos parámetros disponibles.
- Se incluye un optimizador.
- Módulos adicionales disponibles (Economix, Distil, Optimización RTO, etc...).
- Integración progresiva en el estándar CAPE.
- Filosofía de cálculo con propagación de variables hacia delante y atrás.

Pero como todo software también presenta ventajas y desventajas.

Ventajas:

- Es utilizado en las grandes compañías, sobre todo en la Industria del Petróleo, para la que dispone de potentes módulos. Considerado como un simulador "serio".
- Más económico que ASPEN (Aproximadamente la mitad).
- El método de cálculo de propagación hacia delante y hacia atrás de variables permite ir conociendo el estado de cálculo y los posibles problemas de convergencia de algunas unidades antes de completar el diagrama de flujo.

Desventajas:

- Optimizador menos depurado y eficaz que ASPEN.
- Filosofía de cálculo distinta a la del resto de los simuladores. El método de propagación de variables causa a veces problemas de convergencia si no se apaga el motor de cálculo cuando se está completando el diagrama de flujo. Esto obliga a llevar un control sobre los grados de libertad disponibles.
- Presenta menos módulos disponibles que el ASPEN.
- Necesidad definir las corrientes de corte y reciclos.
- Interfaz menos amigable que ASPEN.
- Entorno de trabajo sensiblemente peor organizado que en ASPEN.

- No está desarrollando la Resolución Orientada a Ecuaciones (EO – Equation Oriented).
- Futuro a corto - medio plazo desconocido. Direcciones de interés.
- Módulos disponibles para el programa:

Datos generales:

- Nombre del programa: HYSYS
- Versión actual: 3.2
- Tipo de programa: Simulador Ingeniería Química.
- Coste aproximado: Aprox. 30000 € una licencia de 5 años. (Abril 2008).
- Fabricante: Aspen Tech.
- Página WEB: www.hyprotech.com

1.10 Generalidades sobre riesgos de procesos.

1.10.1 Riesgos de tipo químico

Los diferentes riesgos de tipos químico pueden ser la fuga o vertido incontrolado de sustancias tóxicas o contaminantes.

Los fenómenos peligrosos de origen químico proceden de las características de toxicidad de las sustancias peligrosas cuando se produce una fuga o derrame incontrolado de este tipo de sustancias. Estas sustancias químicas, directa o indirectamente, a través de reacciones secundarias inmediatas o diferidas, fueron clasificadas en <http://www.unizar.es/guiar>: como

1. Muy tóxicos o tóxicos para el hombre y otros organismos.
2. Irritantes, narcóticas u otras patologías asociadas.
3. Cancerígenas, mutagénicas y teratogénicas.
4. Bioacumulables (alteración de la cadena trófica)
5. Corrosivas.
6. Peligrosas para el medio ambiente, perjudiciales para los valores paisajísticos y el patrimonio histórico-artístico del entorno.

Según la clasificación de sustancias peligrosas usada en <http://www.unizar.es/guiar> son consideradas sustancias peligrosas aquellas que son explosivas, comburentes, extremadamente inflamables, fácilmente inflamables, inflamables, muy tóxicas, tóxicas, nocivas, corrosivas, irritantes, sensibilizantes, carcinogénicas, mutagénicas, tóxicas para la reproducción y las peligrosas para el medio ambiente, lo que en opinión del autor esta clasificación es la que debemos considerar por ser más explícita.

Clayton, (1985) reconoce que la fuga de sustancias peligrosas, y más concretamente aquellas que puedan afectar a la salud humana por su carácter tóxico, es una de las mayores preocupaciones entre la población residente próxima a industrias químicas, ya que puede afectar a un mayor número de personas que se encuentren fuera de la instalación

Si bien esta preocupación no está del todo justificada es porque, a pesar de que existe un gran riesgo, la característica esencial de estas sustancias consiste en que para producir una serie de consecuencias peligrosas para las personas o el medio ambiente, deben difundirse a través de un medio (normalmente aire, suelo o agua), lo que requiere que transcurra un determinado tiempo y, en ocasiones, permite la aplicación de medidas de protección más fácilmente que para los fenómenos térmicos y mecánicos.

<http://www.unizar.es/guiar>

Johnston et al., (1992) plantean que los datos necesarios para tomar medidas preventivas y correctivas en estos casos son:

1. Características físico-químicas y toxicológicas de las sustancias: Realizando un inventario exhaustivo de las sustancias tóxicas existentes en una determinada área. Pueden clasificarse por su grado de toxicidad, cantidad almacenada y condiciones de almacenamiento, evaluando el riesgo de provocar un accidente mayor. Así la intervención se realizará de una manera más rápida, efectiva y segura.
2. Cantidad de la sustancia emitida: Este dato debe ser aportado por los responsables de la empresa con el fin de conocer, el posible daño que puede provocar en dependencia de su concentración.
3. Demografía y principales vías de comunicación de la zona: Este dato servirá para conocer la población afectada y organizar, si así se considera necesario, una eventual evacuación de la población de una manera ordenada y rápida.

4. Recursos existentes en la zona, tanto materiales como personales: Es importante conocer la localización y operatividad de los bomberos, ambulancias, fuerzas de seguridad y personal sanitario que pueda ser movilizado para que su actuación sea lo más rápida posible.

Condiciones meteorológicas: Las condiciones meteorológicas existentes en la zona de la fuga pueden hacer que ésta pase desapercibida para la población o que cause una auténtica catástrofe. Todos los factores meteorológicos (nubosidad, proximidad al mar, gradiente de temperaturas en la atmósfera) van a influir en la dispersión de la nube tóxica, pero uno de los más importantes va a ser el viento. Su dirección determinará el desplazamiento del tóxico, y a más velocidad éste irá más rápido

De acuerdo con la continuidad de la emisión, estas se pueden clasificar como:

- *Emisiones instantáneas*: Son aquellas en las que el tiempo necesario para que el material emitido alcance a un receptor situado a una distancia determinada, es mucho mayor que el tiempo requerido para la descarga de todo el material.
- *Emisiones continuas*: El tiempo de emisión es mucho más largo que el tiempo para alcanzar un receptor ubicado. Generalmente, se considera que el sistema está en estado estacionario.
- *Emisiones discontinuas*: Corresponde a una situación en que existen emisiones intermitentes o continuas con cambios drásticos en la concentración, o en el caudal o en las condiciones atmosféricas. Clayton, (1985).

1.10.2 Regulaciones de seguridad en Cuba

Después de clasificar las diferentes sustancias en la planta de absorción de H₂S, es preciso estudiar en detalles los aspectos relacionados con las legislaciones vigentes en el entorno nacional, en materia de seguridad. En Cuba la protección e higiene del trabajo es una responsabilidad estatal regida por: el Comité Estatal de Trabajo y Seguridad Social, el Ministerio de Salud Pública y el Ministerio del Interior y vinculada al esfuerzo nacional que se realiza en el campo de la salud, la educación, la investigación y la organización del trabajo, en sus tareas participan, con diferentes y delimitados derechos y obligaciones, los dirigentes administrativos, trabajadores, su organización sindical y los organismos rectores en la materia.

Según plantea el *INMT, (1990)* y *Robaina, (1995)* en Cuba, los accidentes ocupan el cuarto lugar entre las primeras causas de mortalidad general y en estudios de morbilidad laboral se han encontrado entre las primeras 5 causas de incapacidad. En los últimos años, los sectores de la economía más afectados han sido, la industria, la construcción y el transporte de acuerdo con lo planteado por el Anuario Estadístico Nacional, (1995)

Teniendo en cuenta lo estudiado se puede plantear que la protección e higiene del trabajo tiene como objetivo, garantizar condiciones laborales seguras y adecuadas, prevenir accidentes del trabajo y contribuir también a la prevención de las enfermedades profesionales, mediante la investigación, estudio, diseño, establecimiento y control de sistemas, métodos, medios técnico organizativos y las disposiciones legales normativas.

Desde 1977 existe la Ley N° 13 de protección e Higiene del Trabajo, la cual es aplicable a todos los trabajadores y a las entidades a que los mismos se encuentran laboralmente vinculados. Esta ley en su artículo 11 establece que las empresas y unidades presupuestadas tienen la responsabilidad de elaborar el plan de medidas a corto, mediano y largo plazo, y de contemplar en sus planes económicos los recursos materiales y financieros correspondientes para asegurar las condiciones adecuadas de protección e higiene del trabajo.

Según el criterio de *Primelles, (2004)* debido a que existieron dificultades en el desempeño de las funciones señaladas en esta ley, se elaboró en 1993 un procedimiento para la identificación, evaluación y control de los riesgos laborales. Los resultados sobre su aplicación, no fueron satisfactorios, se reflejó desconocimiento del material y la no existencia de un plan de medidas sobre los riesgos detectados. Por todo esto, se aprueba y pone en vigor a partir del año 1997 la Resolución N° 23 que recogía la “metodología para la identificación, evaluación y gestión de la prevención de los riesgos que afectan la seguridad y salud de los trabajadores” donde se definen una serie de aspectos acerca del análisis de riesgo, esta resolución fue derogada por la Resolución No 37 del 15 de octubre del 2001, la cual a su vez fue derogada por la Resolución No 31 del 2002 todo esto con el objetivo de perfeccionar los procedimientos para la evaluación de los riesgos en las entidades, las cuales están obligadas a identificar, evaluar y controlar los factores de riesgo presentes en las áreas y puestos de

trabajo que afectan o puedan afectar la seguridad o la salud de los trabajadores de acuerdo con lo que se plantea en la Resolución N°. 31/2002-10-09

En opinión del autor con esta resolución se especifica claramente como los jefes máximos de las entidades son los responsables de exigir que se cumpla, en cada una de ellas, con la evaluación de riesgos y la elaboración de un programa para su prevención, con el objetivo de contribuir a las buenas prácticas de la gestión en Protección, Seguridad e Higiene en el Trabajo.

En esta resolución aparecen los “procedimientos prácticos generales para la identificación, evaluación y control de los factores de riesgo en el trabajo”, los que consideramos que aún son muy generales, por lo que es preciso que la identificación y evaluación de riesgos se apoye en otros métodos de análisis de riesgo reportados en la literatura. *Rodríguez, (2007)*.

1.11 Conclusiones parciales.

1. El nivel de H₂S e hidrocarburos proveniente de la corriente de hidrofinación de diesel y que actualmente se quema en el sistema flare de la refinería “Camilo Cienfuegos” hace necesaria la instalación de un sistema de remoción de H₂S y recuperación de H₂.
2. Los sistemas de absorción con aminas permiten obtener los niveles necesarios de H₂S para recircular el hidrógeno a la etapa de hidrofinación y remover el H₂S de la corriente gaseosa para su disposición final.
3. Es factible utilizar mezclas de aminas para operar los sistemas de absorción de gases ácidos.
4. Los riesgos involucrados en el manejo de las sustancias en plantas de absorción de gases ácidos deben considerarse en la etapa de diseño.
5. Mediante técnicas de modelación y simulación pueden evaluarse varias alternativas de procesos y encontrar las mejores condiciones operacionales para el sistema de purificación propuesto.

Introducción al Capítulo II

En el presente capítulo se describen de forma detallada los procedimientos empleados para diseñar un sistema de absorción con aminas para la remoción de componentes ácidos en corrientes gaseosas. Además, se lleva a cabo la simulación estacionaria de una planta prototipo (caso base) empleando técnicas de simulación modular secuencial.

Son considerados los aspectos de la transferencia de calor y masa; para obtener un diseño acertado en todas las etapas del proceso y son evaluadas alternativas de mezclas de aminas con el objetivo de estudiar a profundidad esta posibilidad operacional.

2.1 Descripción del proceso.

A continuación se describe brevemente el diagrama de flujo de la instalación representada en la Figura 2.1, la cual se diseña con el objetivo de recuperar el ~90% del H_2S contenido en el gas ácido y producir una corriente rica en hidrógeno para su reutilización en la etapa de hidrofinación.

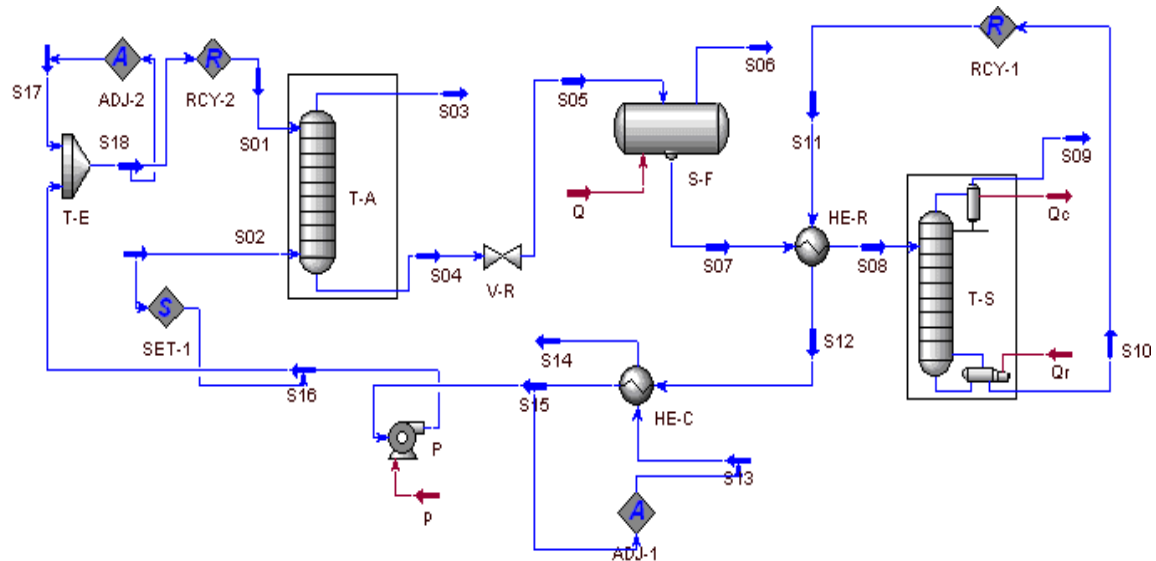


Figura 2.1 Diagrama de flujo del proceso.

El absorbedor (T-A) opera a contracorriente; la amina ligera alimentada por el tope se pone en contacto con el gas ácido que entra en los platos inferiores para enriquecerse en el componente H_2S . El gas que se obtiene por el tope de este equipo contiene menos de 60ppm de H_2S y puede recircularse a la mezcla para hidrofinación. La amina rica en sulfuro de hidrógeno debe ser enviada a una unidad de recuperación del solvente (T-S) para recircularse al sistema y así continuar el ciclo de purificación.

La concentración de amina MDEA en la alimentación puede ser de 40%w/w pues su incidencia en la corrosión es mucho menor que las aminas primarias. Para la simulación se analiza el efecto de un contenido fijo de amina (40% w/w) de MDEA y se utilizan diferentes proporciones de MEA/MDEA y DEA/MDEA para estudiar el grado de separación alcanzado.

La corriente de amina rica que sale del contactor se acondiciona para lograr la separación deseada. Primeramente se reduce la presión mediante una válvula reductora (V-R) y luego se alimenta a un separador flash horizontal (S-F) (limita la formación de espuma), del cual la corriente ligera (rica en hidrocarburos y con bajo contenido de H₂S) es enviada al sistema de antorchas. El intercambiador de calor a la entrada de la recuperadora (HE-R) tiene como objetivo conservar parte del contenido térmico de la amina ligera poniéndola en contacto con el líquido proveniente del separador flash, ajustando la temperatura de la amina rica por debajo de los 383K, de manera que no se produzcan separaciones instantáneas de H₂S en las tuberías.

La torre despojadora trabaja a la menor presión de cabeza permisible (186,2 kPa), reduciendo por este concepto la cantidad de energía requerida para lograr el contenido de H₂S deseado en el tope de la columna. Este equipo consta de un condensador (utiliza agua como fluido de intercambio) y un rehervidor que opera con vapor saturado a 343 kPa; posee además un acumulador de reflujo para el agua y los gases ácidos generados serán enviados a una unidad de recuperación de azufre.

La amina recuperada en el fondo luego de pasar por el recuperador térmico se enfría con agua a contracorriente en el intercambiador HE-C antes de estabilizar su composición (T-E) y reenviarse a la torre de absorción (contactora) para dar comienzo al ciclo.

2.1.1 Corriente de alimentación. Composición y condiciones.

La composición del gas ácido proveniente de la hidrofinación de diesel se corresponde con los datos reportados en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Características del gas ácido de alimentación

Compuesto	Composición	U/M
<i>Metano</i>	0,45	w/w
<i>Etano</i>	0,22	w/w
<i>Propano</i>	0,07	w/w
<i>Butanos</i>	0,01	w/w

Pentanos	0,01	w/w
Sulfuro de hidrógeno	0,05	w/w
MDEAmina	0	w/w
Agua	0	w/w
Hidrógeno	0,19	w/w

En el presente trabajo se utiliza como referencia una corriente proveniente de la hidrofinación de diesel, la cual tiene una temperatura de 341 K y presión 3285 kPa; cuyo flujo de entrada de gas ácido proveniente de la hidrofinación de diesel es de 11738 kg/h.

2.1.2 Modelo termodinámico.

El modelo termodinámico utilizado para estimar las propiedades de los fluidos involucrados es el AminPckg contenido en la librería de Hysys 3.2. Este paquete de propiedades se utiliza para sistemas amina-hidrocarburos-agua. La solubilidad de equilibrio se calcula utilizando las aproximaciones de Kent y Eisenberg (*Sohbi et al., (2007)*) y la de los compuestos inertes (hidrocarburos) se modela utilizando la constante de Henry ajustada para efectos iónicos fuertes.

Los coeficientes de fugacidad para las especies se determinan por la ecuación de Peng Robinson (ec.2.1):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.1)$$

La dependencia con la temperatura viene dada por la siguiente expresión:

$$\alpha^{1/2} = 1 + \alpha_1(1 - \sqrt{Tr}) + \alpha_2(1 + Tr)(0.7 - Tr) \quad (2.2)$$

Cuando se trabaja con mezclas de sustancias los parámetros a y b se calculan por las siguientes reglas de mezclado:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.3)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (2.4)$$

2.2 Dimensionamiento de equipos

2.2.1 Torre de absorción o contactor (T-A)

La relación de recirculación de amina (MDEA) es tal que la concentración de esta en la alimentación sea aproximadamente 40% peso y no haya en dicha corriente más de 0.002 mol de H₂S/mol MDEA.

Cálculo del número de etapas en el absorbedor: Existen varios métodos para el cálculo del número de etapas en un absorbedor. Entre los más acertados está el gráfico de McCabe y Thiele y el descrito por *Jones et al., (2006)* el cual fue seleccionado para este trabajo, a continuación se detallan las ecuaciones y los resultados obtenidos de su aplicación al sistema bajo análisis:

Metodología *Jones et al., (2006)*:

Paso 1: Definir la expresión para calcular el número de etapas teóricas.

$$N = \frac{\text{Log}\left(\frac{1}{q}(A-1)\right)}{\text{Log}(A)} - 1 \quad (2.5)$$

Paso 2: Calcular la relación H₂S ligero/H₂S alimentado.

$$q = \frac{H_2S_s}{H_2S_o} \quad (2.6)$$

Paso 3: Determinar la presión parcial de H₂S absorbido en la amina. Para esto debe considerarse la separación, el contenido de H₂S que acompaña a la amina que se alimenta al contactor y la temperatura de trabajo. En este caso es importante contar con datos experimentales del sistema bajo análisis, en el presente trabajo se utilizan los datos reportados por *Patil et al., (2006)*.

SYMPOSIUM SERIES NO. 152

© 2006 IChemE

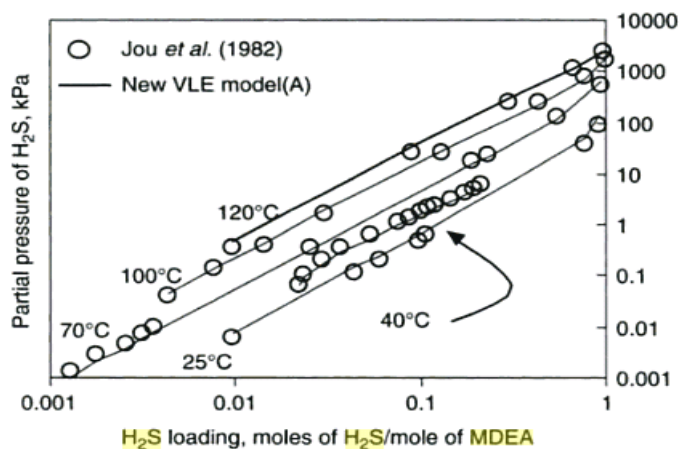


Figure 1. Partial pressure of H₂S in 48.9 wt% aqueous MDEA solution at 25, 40, 70, 100 and 120°C by Model(A)

Figura 2.2 Presión parcial del H₂S en solución de MDEA.

Paso 4: Determinar el factor de absorción A.

$$A = \frac{\alpha(1 + rR)(1 - q)}{\rho_{H_2S} / P} \quad (2.7)$$

Paso 5: Sustituir A en la ecuación 2.5 y dividir el resultado por la eficiencia de una etapa (usualmente oscila entre 15 – 25%).

Paso 6: Determinar el área, diámetro, altura y la velocidad de inundamiento para el absorbedor. En este sentido se seleccionó un espaciado de 0.762 m para las bandejas para evitar el efecto de la formación de neblina.

$$Gf = Kf \sqrt{[\rho_v(\rho_1 - \rho_v)]} \quad (2.8)$$

El factor Kf se obtuvo de la figura reportada en *Jones et al., (2006)* para el espaciado especificado.

El área seccional se determina con el flujo de gas al absorbedor y la velocidad de inundamiento.

$$As = \frac{W}{Gf} \quad (2.9)$$

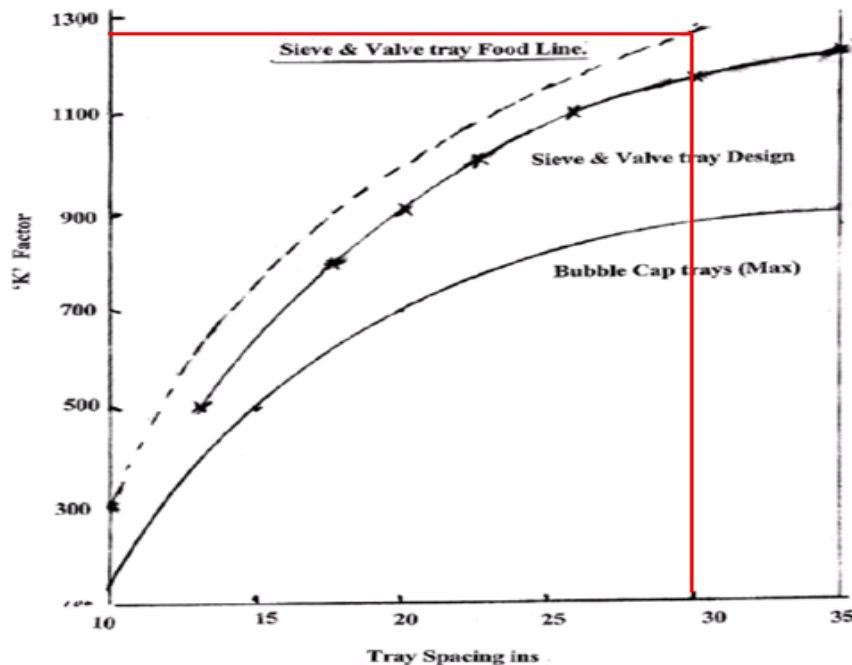


Figure 10.3. The Brown and Souder flood constant.

Figura 2.3 Constante K para platos de válvula, tamiz y burbujeo. Tomado de *Jones et al., (2006)*.

Tabla 2.2 Resultados del diseño del absorbedor o contactor

Equipo	Ecuaciones	Resultados	Datos
Absorbedor (T-A)	$q = \frac{H_2S_s}{H_2S_o}$ $A = \frac{\alpha(1+rR)(1-q)}{p_{H_2S} / P}$	$7,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$ 16,25	$r = 0,016$ $R = 5,73$ $\text{mol MDEA/molH}_2\text{Sabs}$ $p_{H_2S} = 0,17 \text{ psia}$ $= 0,014 \text{ mol/mol}$
	$N = \frac{\text{Log}\left(\frac{1}{q}(A-1)\right)}{\text{Log}(A)} - 1$	17	$W = 3,26 \text{ kg/s}$ $Kf = 1280$ $v = 0,64 \text{ lb/ft}^3$ $1 = 25,97 \text{ lb/ft}^3$
	$Gf = Kf \sqrt{[\rho_v(\rho_1 - \rho_v)]}$	3094,6 lb/h/ft ²	
	$As = \frac{W}{Gf}, D = \sqrt{\frac{4As}{\pi}}$	0,776m ² 0,9945m	
	NLL, HLL, LLL	1,22m, 2,44m, 1,22m	
	$Ht = HLL + Hp + Dpi + Dps$	13,22m	

2.2.2 Diseño de los intercambiadores de calor (HE-R) y (HE-C).

Para el diseño de estos intercambiadores de calor se utilizó el método referido por *Izquierdo (2002)* donde los fluidos utilizados son mezclas de amina rica con amina pobre y amina pobre con agua a bajas presiones y temperaturas moderadas.

Paso 1: El flujo total de calor transferido entre los fluidos frío y caliente al pasar a través de un intercambiador de placas puede expresarse, por el método expuesto por Hewitt, como:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta Tm \tag{2.6}$$

Paso 2: En cuanto al área de transferencia hay que tener en cuenta el área total de las placas incluyendo las corrugaciones, o bien, el área proyectada.. Por simplicidad, se referirá A como el área proyectada de modo que vendrá definida por la expresión:

$$A = N \cdot a = N \cdot L \cdot W \tag{2.7}$$

Donde N es el número de placas útiles para la transferencia de calor que forman el intercambiador de calor, a es el área proyectada por una única placa, L es la altura de la placa (en dirección del flujo) y W es la anchura de las mismas

Paso 3: La diferencia de temperaturas entre ambos fluidos a lo largo del intercambiador no es constante. Para el cálculo de la diferencia efectiva se hace uso de la temperatura media logarítmica, que viene expresada en función de las temperaturas en las secciones de entrada y salida de los fluidos:

$$\Delta T_m = \Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (2.8)$$

Paso 4: En el diseño mecánico de cualquier intercambiador la pérdida de carga es decisiva, ya que determina la potencia y el consumo de energía en los motores de las bombas que impulsan los fluidos y por tanto influye en la inversión, en los costos de operación y en el mantenimiento del sistema de bombeo. El cálculo de la caída de presión puede hacerse mediante la expresión:

$$\Delta P = 4 * f * \frac{L}{l_c} * \frac{\rho * v^2}{2} \quad (2.9)$$

Donde f es el denominado factor de fricción y que puede calcularse bien a partir de tablas o bien a partir de la ecuación de Shah y Focke que presenta la forma:

$$f = C * Re^m \quad (2.10)$$

Para el cálculo del coeficiente Re se utiliza la ecuación

$$Re = \frac{v * l_c * \rho}{\mu} \quad (2.11)$$

Tabla 2.3 Las constantes C y M en función del número de Reynolds.

	C	M
$Re < 10$	17	-1
$10 < Re < 101$	6,29	0,57
$101 < Re < 855$	1,141	-0.2
$Re > 855$	0,581	-0,1

Tabla 2.4 Resultados del diseño de los intercambiadores de calor.

Equipo	Ecuaciones	Datos	Resultados
Intercambiadores de calor (HE-R) y (HE-C)	$Q = U * A * T_{verd}$	$U = 4200 W/m^2 \text{ } ^\circ C$	Para IC (HE-R)
	$T_{verd} = F_t * MLDT$	$N = 50$	$Q = 11116018,7 W$
		$a = 1,5 m^2$	Para IC (HE-C)
		$A = 72 m^2$	$Q = 5689221,185 W$
	$MLDT = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)}$	$F_t = 1$	
		$v = 2 m/s$	$Re_{HE-R} = 167348,5$
		$l_c = 0,2 m$	$P_{HE-R} = 10638,6 Pa$
	$A = N * a = N * L * W$	$\rho_{HE-R} = 1041 kg/m^3$	$Re_{HE-C} = 376581,68$
	$Re = \frac{v * l_c * \rho}{\mu}$	$\mu_{HE-R} = 2,43 * 10^{-3} Pas$	$P_{HE-C} = 9571,2 Pa$
	$f = C * Re^m$	$\rho_{HE-C} = 997 kg/m^3$	
	$\mu_{HE-C} = 1,059 * 10^{-3} Pas$		
	$\Delta P = 4 * f * \frac{L}{l_c} * \frac{\rho * v^2}{2}$		

Para el cálculo de la T se utilizaron los siguientes datos reportados en las siguientes tablas:

Tabla 2.5 Cálculo de T (HE-R)

FF	FC	T (°K)
320,84	400,8	79,96
368,30	355,40	12,9

Tabla 2.6 Cálculo de T (HE-C)

FF	FC	T (°K)
303	355,4	52,4
318	314	4

2.2.2 Diseño de la columna de destilación (T-S)

Para el diseño de la columna de destilación se utilizó el método citado por *Pavlov (1981)*. Se tomó la alimentación como una mezcla binaria de H₂S y Amina por ser los más importantes en esta y los necesarios a separar. A continuación se describe la metodología:

Paso 1. Balance de materiales.

Está dado por la ecuación de balance total:

$$F = D + W \quad (2.15)$$

Donde en la Figura 2.4 se muestran las diferentes corrientes:

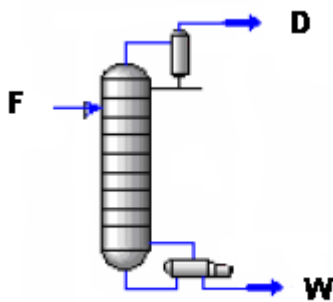


Figura 2.4 Esquema de la torre de destilación.

Balance de componentes:

$$F_{Xf} = D_{Xd} + W_{Xw} \quad (2.16)$$

Paso 2. Cálculo de consumo molar relativo.

$$F = \frac{X_d - X_w}{X_f - X_w} \quad (2.17)$$

Paso 3. Cálculo del Rmin y R

$$R_{min} = \frac{X_d - Y^* f}{Y^* f - X_f} \quad (2.15)$$

$$R = 1,3R_{min} + 0,3 \quad (2.18)$$

Paso 4 Cálculo de las líneas operativas.

-En la parte superior de la columna

$$y = \frac{R}{R+1} X + \frac{X_d}{R+1} \quad (2.19)$$

-En la parte inferior de la columna

$$y = \frac{R+F}{R+1} X - \frac{F-1}{R+1} \quad (2.20)$$

Paso 5. Determinación de la velocidad de vapor y diámetro de la columna.

-Cálculo de la densidad de vapor en la parte superior

$$p'm = \frac{M' m T_o}{22,4 T'm} \quad (2.21)$$

-Cálculo de la densidad de vapor en la parte inferior

$$p''m = \frac{M'' m T_o}{22,4 T''m} \quad (2.22)$$

Paso 6. Cálculo de la velocidad de vapor en la columna.

$$w = C \sqrt{\frac{p_{liq}}{p_{vap}}} \quad (2.23)$$

Paso 7. Cálculo del consumo volumétrico de vapor.

$$V = \frac{D(R+1)22,4 T_m}{M d T_o * 3600} \quad (2.24)$$

Paso 8. Cálculo del diámetro.

$$D = \sqrt{\frac{V}{0,785 w}} \quad (2.25)$$

Para el cálculo de número de platos se remitirá a las curvas de equilibrio dadas por el programa profesional Aspen Plus de la mezcla H₂S-Amina a presión de 810,6 kPa.

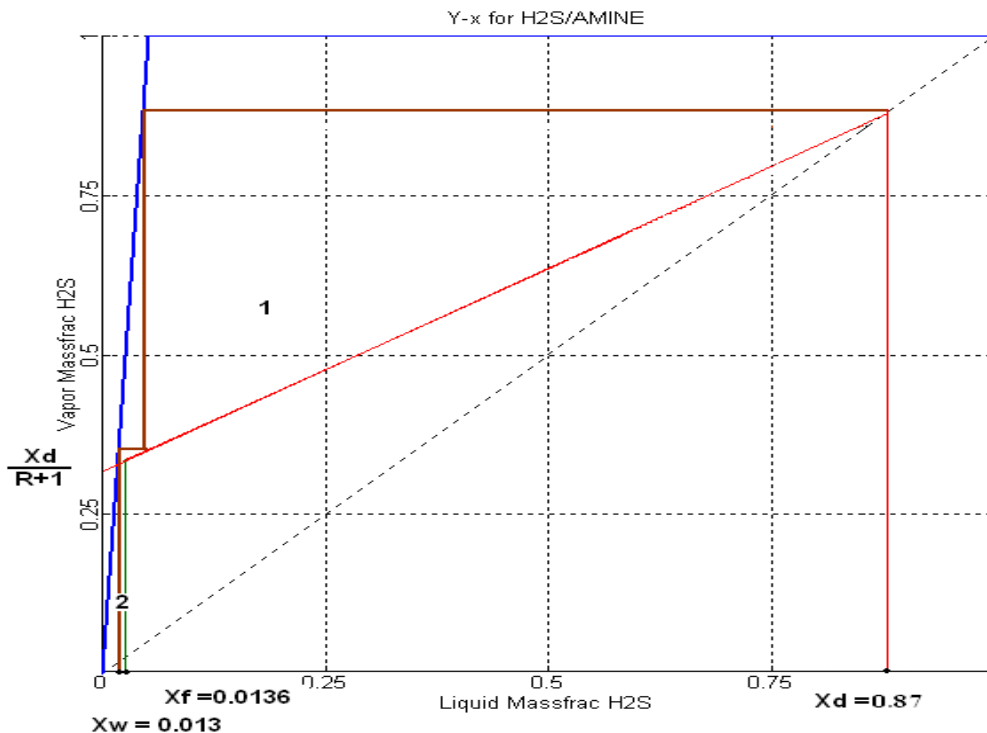


Figura 2.5 Método gráfico McCabe - Thiele para el cálculo de platos teóricos.

Tabla 2.7 Resultados del diseño de la torre de destilación.

Equipo	Ecuaciones	Resultados
Columna de destilación (T-S)	$F = \frac{Xd - Xw}{Xf - Xw}$	1,36
		1,13
	$R_{\min} = \frac{Xd - Y^* f}{Y^* f - Xf}$	
	$R = 1,3R_{\min} + 0,3$	1,78
	$y = \frac{R}{R+1} X + \frac{Xd}{R+1}$	0,42X+0.3
	$y = \frac{R+F}{R+1} X - \frac{F-1}{R+1}$	1,12X-0.12
	$p'm = \frac{M' m T_o}{22,4 T' m}$	1,93 Kg/m ³
	$p''m = \frac{M'' m T_o}{22,4 T'' m}$	2,92 Kg/m ³
	$w = C \sqrt{\frac{p_{liq}}{p_{vap}}}$	0,45 m/s
	$V = \frac{D(R+1)22,4 T m}{M d T_o * 3600}$	0,29 m ³ /s
$D = \sqrt{\frac{V}{0,785 w}}$	1,09 m	

La altura de una columna (Z) para columnas de platos viene dada por:

$$Z = (N_{pr} - 1) t \tag{2.26}$$

Donde:

N_{pr}: número de platos reales de la columna

t: distancia entre platos

$$N_{pr} = \frac{N_{pt}}{E_o} \tag{2.27}$$

N_{pt} : número de platos teóricos

E_o : Eficiencia total o global de etapas la que se determina mediante ecuaciones o gráficos.

Tabla 2.8 Cálculo de la altura de la torre de destilación

Equipo	Ecuaciones	Datos	Resultados
Columna de destilación (T-S)	$Z = (N_{pr} - 1)t$ $N_{pr} = \frac{N_{pt}}{E_o}$	$E_o = 0,15$ $t = 0,76 \text{ m}$ $N_{pt} = 2$	$Z = 9,75 \text{ m}$ $N_{pr} = 14$

La eficiencia de los platos y el espaciado entre estos fue tomado de [Jones et al., \(2006\)](#)

2.2.3 Diseño del tanque de flasheo (S-F).

Para el diseño del tanque de flasheo se utilizó el método citado por [Silla, \(2003\)](#). Se tomó como un separador Gas-Líquido horizontal. Se hicieron una serie de suposiciones de acuerdo a lo expresado por el autor del método. El valor mínimo del área de la sección transversal para el gas debe ser alrededor del 20 % del área total de la sección transversal del separador. [Branan, \(1994\)](#). Se utilizará 6 in (0,152 m) como separador de neblina y una distancia de 12 in (0,3048m) sobre el eliminador. Acorde con [Gerunda, \(1981\)](#) la distancia desde el fondo del eliminador de neblina al nivel debe ser de alrededor 2 ft (0,610 m) y no por debajo del centro del separador. [Scheiman, \(1963\)](#) recomienda 6 in (0,152 m). Se usa un promedio de 1,25 ft (0,375m). La principal consideración es prevenir el inundamiento en el eliminador de neblina por causa del incremento del nivel. Se diseñará para un nivel de líquido del centro del separador. Estas reglas resultan en un diámetro mínimo de 5,5 ft (1,65m) si el nivel de líquido está en el centro del separador.

Procedimiento de cálculo para el diseño de un separador horizontal de Gas-Líquido.

1. Seleccionar k_v de la ecuación:

$$k_v = 0,10 \text{ ft/s (0,0305 m/s) sin eliminador de neblina} \quad (2.26)$$

$$k_v = 0,35 \text{ ft/s (0,107 m/s) con eliminador de neblina} \quad (2.27)$$

2. Calcular la velocidad de vapor máxima, V_v .

$$V_v = 1,25 * k_v * \left(\frac{\rho L' - \rho v'}{\rho v'} \right)^{0,5} \quad (2.28)$$

3. Calcular el área de la sección transversal, A.

$$V_{v'} = 0,5 * V_v * A \quad (2.29)$$

4. Calcular D utilizando la ecuación:

$$A = \frac{\pi * D^2}{4} \quad (2.30)$$

Redondeando D en 6 in (0.152 m) intervalos, comenzando en 30 in (0.762 m). Si D es menos que 30 in (0.762m), se utiliza una tubería estándar.

5. Seleccionar el tiempo de la fase gaseosa.

$$7,5 \leq t_s \leq 10 \text{ min} \quad (2.31)$$

6. Calcular la longitud del separador de la ecuación:

$$0,5 * L * A = V_{l'} * t_s \quad (2.32)$$

Redondeando L en 3 in (0,0762 m) intervalos.

7. Si $L/D < 3,0$, entonces se recalcula L entonces $L/D > 3,0$ por arreglo $L/D = 3,2$. Si $L/D > 5,0$, entonces se recalcula D dando $L/D 5,0$ por arreglo $L/D = 4,8$.

A continuación se muestra una tabla con los resultados del diseño realizado

Tabla 2.9 Resultados del diseño del tanque de flasheo (S-F)

Equipo	Ecuaciones	Datos	Resultados
Tanque de flasheo (S-F)	$V_v = 1,25 * k_v * \left(\frac{\rho_{L'} - \rho_{v'}}{\rho_{v'}} \right)^{0,5}$ $V_{v'} = 0,5 * V_v * A$ $A = \frac{\pi * D^2}{4}$ $0,5 * L * A = V_{l'} * t_s$	$\rho_L = 1043 \text{ kg/m}^3$	$V_v = 1,9 \text{ m/s}$
		$\rho_{v'} = 2,613 \text{ kg/m}^3$	
		$k_v = 0,107 \text{ m/s}$	
		$v_v = 0,01828 \text{ m}^3/\text{h}$	$A = 2,21 \text{ m}^2$
		$v_L = 33,61 \text{ m}^3/\text{h}$	$D = 1,68 \text{ m}$
		Presión = 784,2 kPa	
		Temp. = 47,84 °C	
		$t_s = 8 \text{ min.}$	$L = 5,376 \text{ m}$

2.3 Simulación del proceso

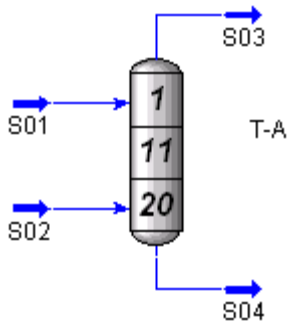
En el epígrafe se pretende evaluar la eficacia de un sistema típico de absorción y desorción con la utilización de la amina MDEA y mezclas de aminas MEA-MDEA y DEA-MDEA en diferentes proporciones, para lograr un contenido de H₂S en los gases ligeros que permita recircular esta corriente a la etapa de hidrofinación (60 – 40ppm) y recuperar el 90% del H₂S para su disposición final. El uso de la modelación y simulación del sistema industrial para el endulzamiento de gas aplicando el software Aspen –

Hysys es la base para la estimación de las condiciones operacionales que garanticen los objetivos de la investigación.

2.3.1 Absorbedor

El modelo utilizado para el absorbedor (riguroso) permite calcular la separación asumiendo las etapas en equilibrio sin considerar la existencia de rehervidor ni condensador. El mismo permite modificar las eficiencias de Murphy para alcanzar las especificaciones operacionales. La convergencia se obtiene haciendo cero los grados de libertad, por lo que se necesita conocer la composición y el flujo del gas ácido y de la solución de amina, además de las presiones en el tope y fondo de la columna (Tabla 2.10) en conjunto con el número de etapas (20). Este último parámetro se determinó con el método reportado por *Jones et al., (2006)* y los datos de solubilidad de *Kaewsichan, (2001)*.

Tabla 2.10 Datos para la simulación del absorbedor. Caso base MDEA (40%w/w).



Parámetro	S01	S02	S03	S04
Flujo (kmol/h)	1218	1415	1398	1234
Presión (kPa)	3310	3285	3252	3269
Temperatura (°K)	315,13	316	315,1	320,85
H ₂ S (kmol/h)	1,7689	19,545	1,45*10 ⁻²	21,30
MDEA (kmol/h)	111,88	0	0	111,88
H ₂	0	950,89	950,53	0,359
C1-C5 (kmol/h)	0	444,327	444,10	0,227
H ₂ O (kmol/h)	1104,3	0	3,743	1100,6

C1-C7: Se refiere a los alcanos de uno a siete átomos de carbono respectivamente.

2.3.2 Separador flash.

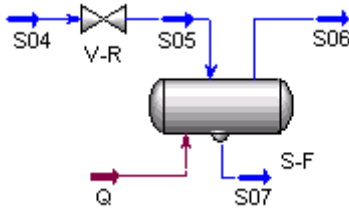
El modelo utilizado para el separador permite determinar la distribución de fases en el equilibrio a través del uso de los coeficientes de equilibrio (K_j). Para equilibrio vapor-líquido en su forma más sencilla este coeficiente está dado por la siguiente expresión.

$$K_j = \frac{y_j}{x_j} \quad (2.33)$$

Donde y_j y x_j son la fracción molar de los compuestos en el equilibrio para el vapor y líquido respectivamente.

Por lo general los valores de K_j son funciones complejas de la temperatura, presión y composición de las fases que se resuelven a través del uso del módulo Flash con el que se calcula la entalpía, entropía y densidad de las corrientes de productos. Usualmente la corriente gaseosa que es separada está enriquecida con los compuestos más volátiles y constituye una separación previa a la torre despojadora (Tabla 2.11).

Tabla 2.11 Datos para la simulación del separador. Caso base MDEA (40%w/w).



Parámetro	S04	S05	S06	S07
Flujo (kmol/h)	1234	1234	0,4523	1233,54
Presión (kPa)	3269	784,5	784,5	784,5
Temperatura ($^{\circ}$ K)	320,85	320,84	320,84	320,84
H ₂ S (kmol/h)	21,30	21,30	$2,89 \cdot 10^{-3}$	21,297
MDEA (kmol/h)	111,88	111,88	0	111,88
H ₂ (kmol/h)	0,359	0,359	0,2813	$7,80 \cdot 10^{-2}$
C1-C5 (kmol/h)	0,227	0,227	0,1622	$6,48 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O (kmol/h)	1100,6	1100,6	$5,87 \cdot 10^{-3}$	1100,59

2.3.3 Intercambiadores de calor.

Los principales cálculos en los equipos de transferencia de calor se basan en el balance de energía y el concepto de coeficiente total de transferencia de calor. *Kern, (1999)* y *TEMA, (1999)*.

Para modelar el recuperador y el enfriador de amina ligera se utiliza el método ponderado implementado en el simulador Hysys 3.2:

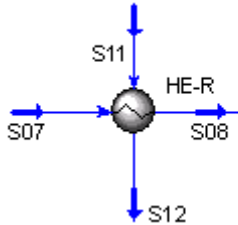
- Método Ponderado. (Weighted)

Este es un método es muy adecuado para lidiar con problemas no lineales. En el mismo las curvas de calor se dividen en intervalos para los cuales se resuelven los balances de energía tomando en cuenta:

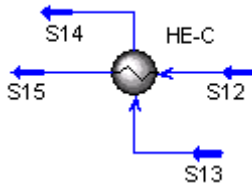
- El cambio de fase de los componentes que conforman los flujos, ya sea en un lado del para ambos fluidos (caliente y frío).
- Una MLDT y un coeficiente de transferencia de calor por intervalos.

Se selecciona este método pues su única restricción es que solo se puede aplicar a intercambiadores de calor con flujos a contra corriente (el caso analizado).

Tabla 2.12 Datos para la simulación de los intercambiadores. Caso base MDEA (40%w/w).



Parámetro	S08	S11	S12
Flujo (kmol/h)	1233,55	1213	1213
Presión (kPa)	784	234,4	234,4
Temperatura (⁰ K)	368,3	400,8	355,4
H ₂ S (kmol/h)	21,297	1,7689	1,7689
MDEA (kmol/h)	111,88	111,87	111,87
H ₂ (kmol/h)	7,80*10 ⁻²	0	0
C1-C5 (kmol/h)	6,48*10 ⁻²	0	0
H ₂ O (kmol/h)	1100.59	1099	1099



Parámetro	S13	S14	S15
Flujo (kmol/h)	4446	4446	1213
Presión (kPa)	101,325	101,325	1999,9
Temperatura (⁰ K)	303	318	314
H ₂ S (kmol/h)	0	0	1,7689
MDEA (kmol/h)	0	0	111,87
H ₂ (kmol/h)	0	0	0
C1-C5 (kmol/h)	0	0	0
H ₂ O (kmol/h)	4446	4446	1099

2.3.4 Despojadora.

La simulación de la columna para recuperación del solvente se realiza utilizando el acople de dos modelos implementados en el software Hysys 3.2, el modelo de Fenske-Underwood-Gilliland y el modelo riguroso que permite calcular la columna de destilación considerando las etapas de condensación y el rehervidor.

Modelo Fenske-Underwood-Gilliland: Permite realizar la estimación preliminar para procesos de destilación multicomponente. Con este modelo se obtiene el número de etapas, el plato óptimo para la alimentación y la relación de reflujo. El número mínimo de etapas se calcula con la ecuación de Fenske la cual utiliza una media geométrica para la volatilidad relativa de la mezcla. Con las correlaciones de Underwood se calcula la relación de reflujo mínima (reflujo necesario para cumplir las especificaciones para un

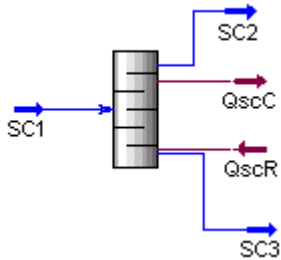
número infinito de etapas). Por las etapas reales se estiman con la curva de Eduljee o las ecuaciones de Molokanov, utilizando la correlación empírica de Gilliland (ec.2.34):

$$\frac{N - N_{min}}{N + 1} = 0,75 \left(1 - \left[\frac{R - R_{min}}{R + 1} \right]^{0,5688} \right) \quad (2.34)$$

Siendo R y R_{min} las relaciones de reflujo real y mínima respectivamente. N y N_{min} el número de etapas reales y mínimas.

Tabla 2.13 Resultados del método Fenske-Underwood-Gilliland. Caso Base 40%w/w MDEA.

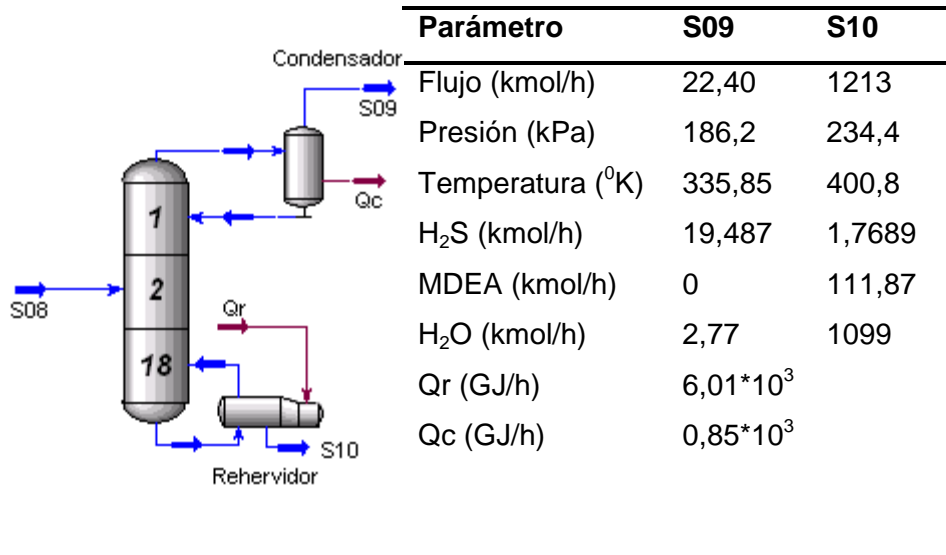
Fenske-Underwood-Guilliland



Parámetro	Valor
Número de etapas	2,85
Reflujo mínimo	0,297
Plato de alimentación	1,70
Fracción de ligero en fondo (mol/mol)	0,0015

Utilizando los resultados obtenidos por el modelo anteriormente descrito y para una eficiencia de etapa de 15% (*Jones et al., (2006), Trambouze, (2000) y Meyers, (2004)*), se determina el número total de etapas (20) incluyendo rehervidor y condensador. El modelo escogido para simular la operación es el método riguroso de destilación multicomponente. Con este modelo se caracterizan las corrientes y se obtiene el consumo de energía en el condensador y rehervidor respectivamente. El condensador opera con agua como agente de intercambio.

Tabla 2.14 Resultados del método riguroso para la torre despojadora. Caso Base 40%w/w MDEA.



2.3.5 Operadores lógicos.

Se utilizan tres operadores lógicos para resolver la convergencia del sistema.

Ajuste: Para controlar la composición de la amina ligera alimentada a la torre de absorción y para determinar el flujo de agua necesario en la etapa de condensación y enfriamiento de amina.

Set: Permite establecer una relación entre la presión de los gases ácidos alimentados a la columna de absorción y la amina ligera.

Recycle: Es un algoritmo numérico para el análisis de convergencia en el sistema con corrientes de reciclo.

2.3.6 Balances de masa y energía.

Aplicando la simulación al sistema seleccionado se obtuvieron los balances de masa y energía de los diferentes puntos críticos del sistema presentados a continuación.

Tabla 2.15 Balances de masa y energía.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	
<i>Nombre de la corriente</i>	<i>Alim</i>	<i>H₂ Rico</i>	<i>Amina rica</i>		<i>Ligeros</i>	<i>Amina rica</i>	<i>H₂S rico</i>	<i>Amina Pobre</i>
Metano	5305	5302,25	2,74	1,97	0,77	0,77	1,95E-58	
Etano	2649	2647,612	1,38	0,98	0,40	0,40	3,52E-59	
Propano	934	933,60	0,39	0,29	0,10	0,10	4,58E-62	
Butanos	202	201,99	4,60E-03	4,51E-03	8,38E-05	8,38E-05	2,31E-75	

Pentanos	65	64,99	2,05E-03	2,00E-03	5,25E-05	5.25E-05	5,92E-73
Sulfuro de hidrógeno	666	0,50	725,77	9,83E-02	725,67	662,4	60,27
MDEAmina	0	4,19E-02	13332,05	6,78E-05	13332,05	2,06E-09	13332,09
Agua	0	67,43	19826,77	0,10	19826,66	49,78	19799,47
Hidrógeno	1917	1916,27	0,72	0,56	0,15	0,15	1,63E-59
Total(Kg/h)	11738	11134,72	33889,85	4,02	33885,83	714,06	3,32E+04
Presión (kPa)	3285	3252	3269	784,5	784,5	186,2	234,4
Temperatura(⁰ K)	316	315,1	320,85	320.,84	320,84	335,87	400,8

2.3.6 Casos de estudio

2.3.6.1 Caso de estudio número 1

Variables independientes.

El objetivo fundamental del estudio es evaluar el efecto de la temperatura de alimentación a la torre de destilación y su implicación en la composición obtenida en el destilado. Se evalúa también el consumo energético tanto en el condensador como en el rehervidor de dicha torre. Como restricción se fija un flujo constante de 33885.83 Kg/h trabajando al rango mínimo de error del paquete termodinámico seleccionado.

Tabla 2.16 Rangos de simulación para el proceso.

Variables Independientes	Rango	U/M
Temperatura de alimentación	338-398	⁰ K

Resultados y discusión.

En las Figuras 2.6 y 2.7 se observan los resultados de la variación de la temperatura a la entrada de la torre de destilación. En la Figura 2.6 se muestra la variación de la composición de H₂S en el destilado con respecto a la temperatura obteniéndose una diferencia casi nula por lo que se puede afirmar que la composición del destilado no es dependiente de la temperatura de entrada en el rango estudiado, pero al observar la Figura 2.7 se obtiene un resultado diferente en cuanto a los consumos de portadores energéticos en la torre. Esta tendencia varía al aumentar la temperatura hasta llegar alrededor de los 373K donde los consumos tanto de vapor a 343 kPa y agua a temperatura ambiente se igualan siendo el punto óptimo de trabajo.

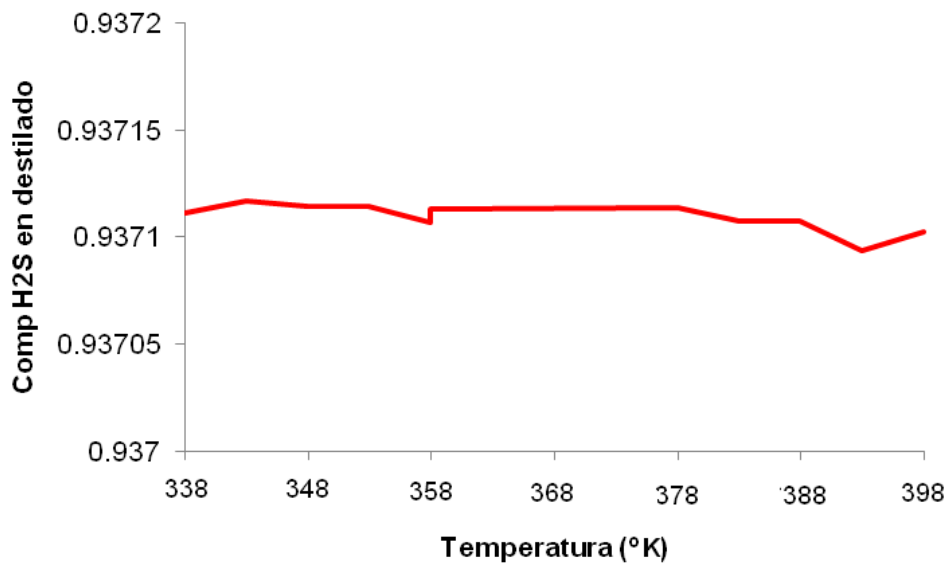


Figura 2.6 Temperatura vs. Composición de H₂S en el destilado.

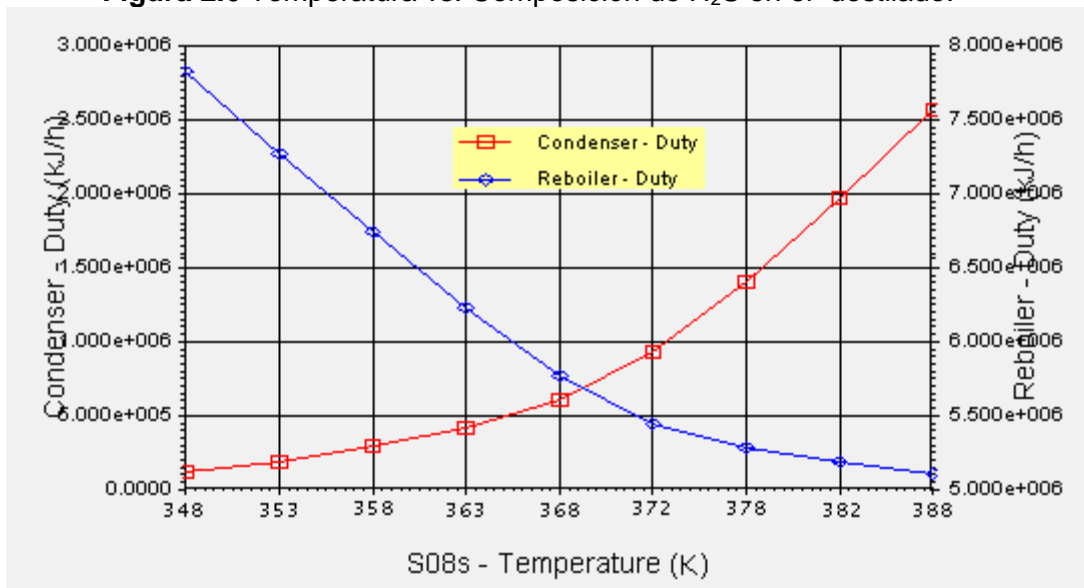


Figura 2.7. Efecto de la temperatura en los consumos energéticos del condensador y reboiler respectivamente.

2.3.6.2 Caso de estudio número 2

Variables independientes.

El objetivo fundamental del estudio es evaluar el efecto de diferentes mezclas de MDEA/MEA y MDEA/DEA en el grado de separación obtenido en el absorbedor y el porcentaje de H₂S contenido en el gas purificado. Se evalúa además el efecto de la relación de reflujo en la composición del tope de la recuperadora y el consumo de energía en el reboiler. Como restricción del estudio se fija una composición básica de

MDEA de 40%w/w de esta forma se siguen las normas establecidas y se trabaja en el rango de mínimo error para el paquete termodinámico seleccionado. La relación de reflujo oscila entre 0.60 y 3 siendo el mínimo de 0.372.

La Tabla 2.17 resume los rangos establecidos para cada variable en el estudio.

Tabla 2.17 Rangos para la simulación del proceso.

Variables Independientes	Rango	U/M
Composición de MDEA	10-40	%w/w
Reflujo en recuperadora	0,5 – 3	---
Temperatura de alimentación	75 - 100	

Resultados y discusión.

En las Tablas 2.18 y 2.19 se muestran los resultados de utilizar mezclas de aminas para la remoción de H₂S de una corriente gaseosa. Como es conocido la MDEA es una amina selectiva donde la etapa que controla el proceso es fundamentalmente la transferencia de masa entre la corriente gaseosa y el líquido absorbedor. Sin embargo, cuando se utiliza MDEA mezclada con MEA el efecto separador se incrementa. Los mejores resultados se exhiben para mezclas con un mayor contenido de MEA, lo cual no es deseable por el alto efecto corrosivo de esta sustancia.

Adicionalmente es importante destacar que para las composiciones exploradas el contenido de ácido en la corriente gaseosa que deja el absorbedor cumple con las normas establecidas para el proceso <60ppm. Similar comportamiento es mostrado cuando se utiliza como componente adicional la DEA cumpliéndose con las normas operacionales. El uso de mezclas de aminas había sido reportado anteriormente en el tratamiento de gas natural conteniendo además de sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono *Dicko, (2010)*.

Tabla 2.18 Efecto de la composición en la separación de H₂S. Mezcla de aminas MDEA/MEA.

Composición	Flujo (kg/h)						
	H ₂ S _o	H ₂ S _{ot}	H ₂ S _{sal}	%Separación	H ₂ S _{tope}	F _{tope}	ppm
10%	666	60,2162	726,235	1,00	0,0407	1,11E+04	3,66
20%	666	60,2162	726,21	0,99	0,0594	1,11E+04	5,34
30%	666	60,2162	726,16	0,99	0,1162	1,11E+04	10,44
40%	666	60,2162	725,77	0,99	0,5057	1,11E+04	45,44

Tabla 2.19 Efecto de la composición en la separación de H₂S. Mezcla de aminas MDEA/DEA.

Composición	Flujo (kg/h)						
	H ₂ S _o	H ₂ S _{ot}	H ₂ S _{sal}	%Separación	H ₂ S _{tope}	F _{tope}	ppm
10%	666	60,2162	726,07	0,99	0,2034	1,11E+04	18,27
20%	666	60,2162	725,97	0,99	0,3055	1,11E+04	27,45
30%	666	60,2162	725,65	0,99	0,6237	1,11E+04	56,04
40%	666	60,2162	725,77	0,99	0,5057	1,11E+04	45,44

El otro parámetro analizado en la simulación fue la relación de reflujo en la columna recuperadora de amina. Esta variable tiene incidencia fundamental en el porcentaje de separación y en el consumo energético del rehervidor cuyo portador fundamental es vapor saturado a 343 kPa. Como puede apreciarse en la Figura 2.8 el grado de recuperación de H₂S en la despojadora se incrementa con el reflujo cuyo punto de factibilidad esta por encima de 0.60 pues para relaciones menores a esta las normas preestablecidas para el contenido de H₂S en el líquido recirculado (0.002 molH₂S/molMDEA) no se cumplen. Se puede definir claramente como región de trabajo relaciones entre 1 y 1.5 para las cuales las especificaciones de diseño se alcanzan.

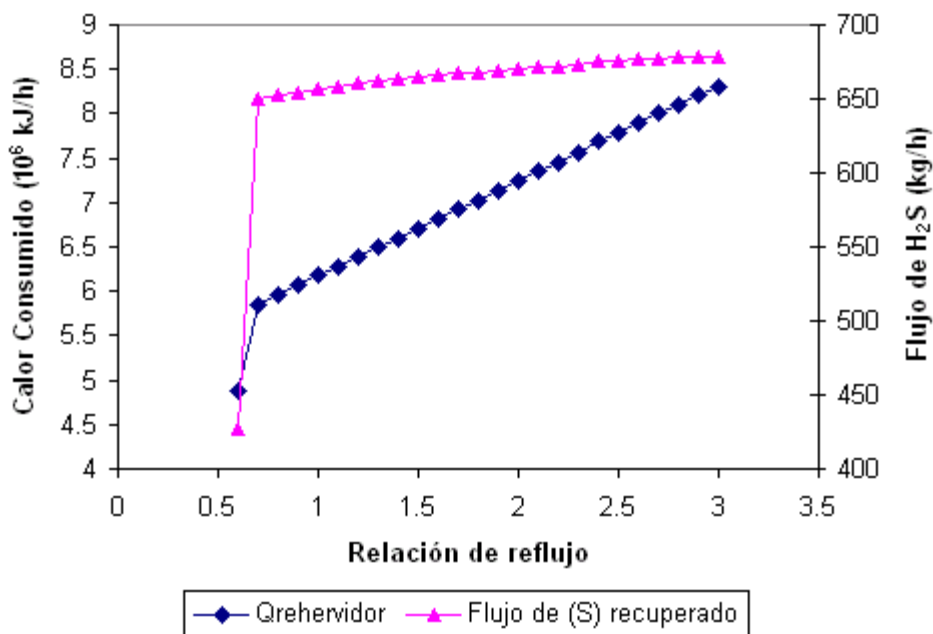


Figura 2.8 Efecto de la relación de reflujo en el balance térmico de la torre y el flujo de H₂S recuperado.

El calor necesario en el rehervidor disminuye con la temperatura de alimentación siendo este un comportamiento clásico explicado en varias comunicaciones *Treybal (1991)*. Es de notar como la recuperación térmica y la cantidad de agente de enfriamiento necesario también se incrementan llegando a un balance neto de calor que se favorece en la medida que aumenta la temperatura. El grado de calentamiento no debe superar los 373 K para garantizar que la amina no se degrade y de esta forma la recirculación no tenga un efecto negativo en el balance másico del sistema.

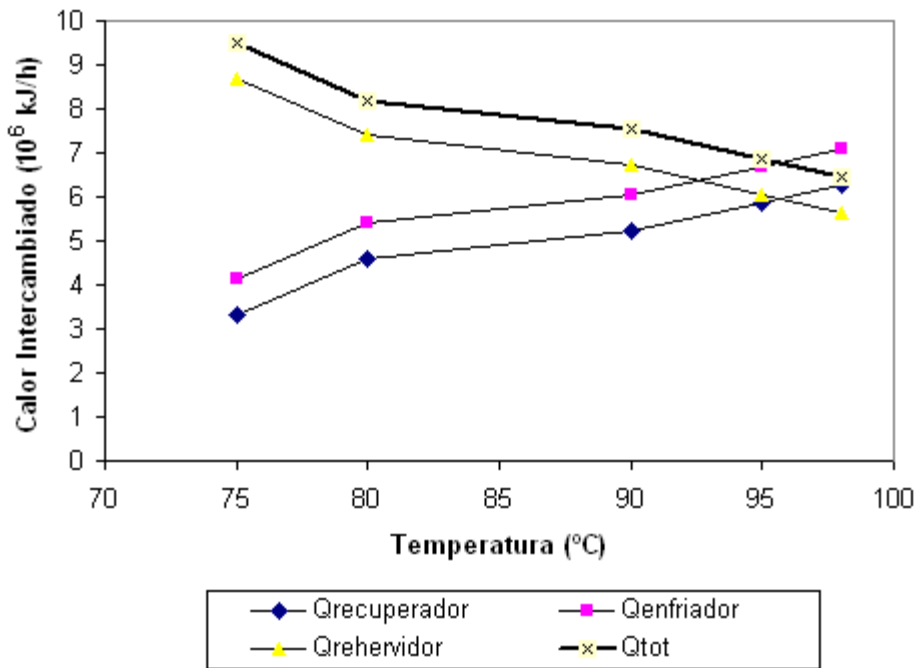


Figura 2.10 Efecto de la temperatura de alimentación en el calor intercambiado en el proceso.

Un análisis de los perfiles de temperatura, presión y composición de las principales sustancias que intervienen en la operación de destilación se muestran en los anexos del 3 al 7.

2.4 Conclusiones parciales.

1. El método de diseño presenta una factibilidad alta ya que mediante la utilización del simulador Hysys 3.2 presenta una alta eficiencia en el recobrado de H₂S.
2. Se observa que la temperatura óptima a la entrada de la torre de destilación es de 369.5 °K para favorecer la separación y el balance energético valores superiores a este pudiera traer como consecuencia la degradación del absorbente.

3. El consumo de energía total en la torre de destilación a la temperatura señalada en el condensador es de $0.5 \cdot 10^6$ KJ / h y en el rehervidor $5.5 \cdot 10^6$ KJ / h.
4. Se implementó la alternativa de las mezclas de aminas donde la de mejor resultado es la MDEA/MEA a la concentración del 40 % peso.
5. El gas que se obtiene en el tope de la torre de absorción tiene alta pureza para su posterior recirculación al sistema

3.1 Análisis de factibilidad.

A pesar de que el proceso de eliminación de H₂S y recuperación de H₂ por absorción con aminas es extremadamente importante desde el punto de vista ambiental, su aplicación está limitada en gran medida por los elementos económicos que necesariamente implican su instalación. Por esta razón es de suma importancia realizar un análisis de factibilidad económica con profundidad. En los epígrafes subsiguientes se describe el método de análisis utilizado y se presentan los resultados obtenidos para todos los elementos del costo.

3.2 Estimación del Capital Total Invertido (CTI)

Para la estimación del CTI *Peters et al., (2003)*, propone el método referido al costo de adquisición de los equipos (CA), en el cual los elementos incluidos en el costo directo total de la planta se estiman como un por ciento del costo de adquisición (CA). Los componentes adicionales del capital invertido se basan en porcentajes promedios del Costo Directo de la Planta (CDP) y del Costo Total Indirecto (CI). Los factores empleados para realizar una estimación deben determinarse sobre la base del tipo de proceso, complejidad del diseño, materiales utilizados, localización de la planta, experiencia y otros elementos que dependen del problema en cuestión.

$$CTI = CT + CFI \quad (3.1)$$

$$CFI = CTD + CT_{Ind} \quad (3.2)$$

Los elementos destacados en la Tabla 3.2, se definieron considerando que la planta que se pretende instalar estaría ubicada como aplicación anexa en la refinería de Cienfuegos, lo que permite emplear los servicios y edificaciones existentes en dicha instalación evitando inversiones adicionales por este concepto. Los costos de adquisición de los equipos se determinaron utilizando los datos reportados en *Peter et al., (2003)*, *Sinnot et al., (2003)* y *Ulrich., (1987)*.

Depreciación del equipamiento

La depreciación de los equipos (D) se calcula asumiendo un período de vida útil de 10 años y un valor final (Cf) nulo para el equipo, está dada por la ecuación 3.3 citada por *Blanck, (1999)*.

$$D = \frac{Co - Cf}{V_{\text{útil}}} \quad (3.3)$$

En las Tablas 3.1 y 3.2 se encuentran los resultados de los costos de adquisición, la depreciación para todo el equipamiento empleado y capital total invertido.

Tabla 3.1. Costo de adquisición del equipamiento.

Equipo	Costo actual (\$)	Depreciación (\$/a)
Absorbedor	184874	18487,4
Despojadora	103396,1	10339,61
Intercambiadores de Calor	67999	6799,9
Tanque de amina	21500	2150,0
Separador Flash	13095	1309,5
Total Actualizado (2007)	752749,09	75274,909

Tabla 3.2. Fracciones de costo empleadas en la evaluación del capital total invertido.

Elemento Evaluado	Fracción	Valor MM\$
Costo Total de Adquisición	1	0,753
Costo de Instalación	0,47	0,389
Instrumentación y control	0,36	0,298
Tuberías	0,68	0,563
Sistema Eléctrico	0,11	0,091
Edificios	0,18	0,149
Ambiente	0,10	0,083
Facilidades	0,70	0,580
Costo Total Directo + interés	2,6	2,981
Ingeniería y Supervisión	0,33	0,273
Gastos Legales	0,41	0,033
Contrataciones	0,04	0,182
Contingencias	0,22	0,364
Gastos por construcción	0,44	0,339
Costo Total Indirecto	1,44	1,192
Capital Fijo Invertido (CFI)		4,173
Capital de Trabajo (15% del CFI)	0,70	0,580
Capital Total Invertido		4,753

Estimación de los Costos de operación (CTP)

Los elementos tomados en consideración para evaluar el CTP se destacan en las Tablas 3.3 y 3.4, su selección se corresponde con la metodología tradicional descrita en *Peter et al., (2003)*.

$$\text{CTP} = \text{CD} + \text{CF} + \text{CI} + \text{GG} \quad (3.4)$$

$$\text{CI} = 5\% \text{CTP} \quad (3.5)$$

Siendo: CD, los costos directos, CF, los cargos fijos, GG, los gastos generales y CI, los costos indirectos.

Tabla 3.3. Datos necesarios para el cálculo del CTP.

Datos	Valor	U/M
Precio de la amina (MDEA)	597,91	\$/m ³
Precio del vapor (343 kPa)	5,50	\$/Ton
Precio del Agua	8	\$/m ³
Flujo de vapor	15379,2	Ton/a
Flujo de amina	24330,24	Ton/a
Flujo de agua	64819	m ³ /a
Tiempo de operación	7200	h
Días de trabajo en el año	300	días
Salario básico del operario	15	\$/8h
Número de operarios	5	-----
Capacidad de la planta	1141,83	m ³ /h
Producción anual	8,177	MMm ³ /a

Tabla 3.4. Resultados del análisis del CTP.

COSTOS DIRECTOS (CD)		
Aspecto	%	Costo (MM\$/a)
Materia prima	---	14,55
Mano obra	---	0,055
Mantenimiento	2 % CTI	0,086
Supervisión	10% CTP	0,013
Requerimientos del Proceso	0,5 % CTI	0,008
Total	---	0,611

CARGOS FIJOS (CF)		
Aspecto	%	Costo (MM\$/a)
Impuestos	2% CFI	0,086
Seguro	1 % CFI	0,043
Total	---	0,129
GASTOS GENERALES (GG)		
Aspecto	%	Costo (MM\$/a)
Administración.	2 % CTP	0,03
Distribución y venta	5 % CTP	0,855
Investigación y Desarrollo	4 % CTP	0,684
Total	---	1,569
Costo total del producto		17,107

Valor de la Producción (VP) y Ganancia unitaria (G).

Para estimar el valor de la producción, el costo unitario \$/m³ y la ganancia generada se emplean las siguientes ecuaciones:

Valor de la Producción:

$$VP = P_{\text{venta}} \cdot P \quad (3.6)$$

Costo unitario:

$$CU = \frac{CTP}{P} \quad (3.7)$$

Ganancia Unitaria:

$$G = (P_{\text{venta}} - CU) \cdot P \quad (3.8)$$

Tabla 3.5. Análisis de la ganancia, valor de la producción y costo unitario

Aspecto	Valor	U/M
Precio de venta	1,553	\$/m ³
Valor de la producción	12,7	MM\$/a
Costo unitario	1,347	\$/m ³
Ganancia unitaria	0,21	\$/m ³

3.3 Indicadores dinámicos.

Tabla 3.6. Indicadores Dinámicos

Aspecto	Valor	U/M
% de Retorno	85,3	%
Tasa interna de retorno (TIR)	29,6	%
Valor actual neto (VAN)	9,69	MM\$/a

En la siguiente Figura 3.1 se muestra el perfil del VAN.

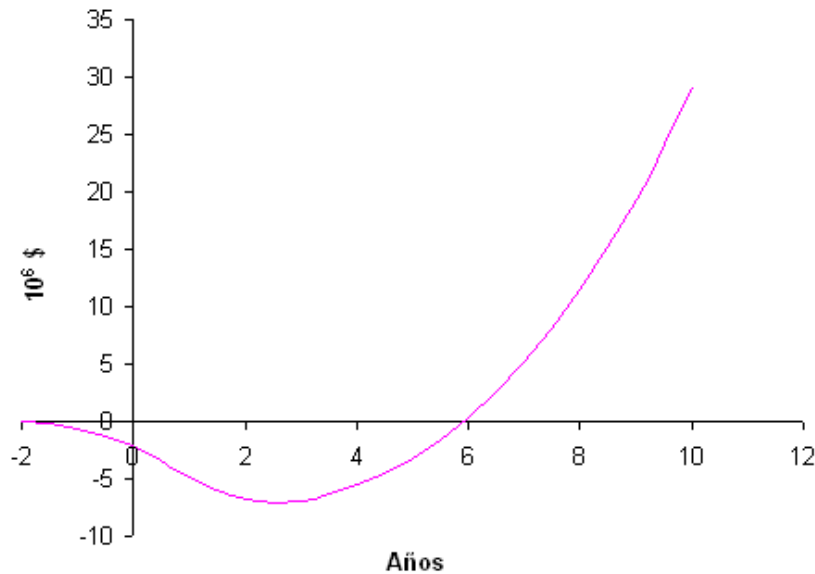


Figura 4.3.1 Perfil del VAN

3.4 Impacto de factores medioambientales.

Las bases del protocolo de Kyoto establecen normativas de emisiones cada vez más exigentes en cuanto a los gases emitidos al medio. Dichas normas llegan a afectar el plano económico y su impacto no es poco importante en la aplicación de la tecnología, de aquí que sea muy necesario establecer bases de factibilidad económica que tengan en cuenta tanto la variación del precio del producto de el mercado como la reducción de las emisiones.

3.5 Identificación de peligros en la manipulación y almacenamiento de las sustancias involucradas en el proceso.

Al hacer un análisis de la peligrosidad de las sustancias es importante tomar en consideración el tipo de efecto que estas pueden provocar teniendo en cuenta los siguientes factores:


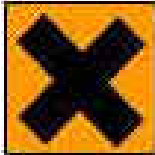

- Composición química de la sustancia peligrosa. (algunas son más peligrosas que otras por su estructura química).




- Estado de agregación del producto químico (gas, líquido o sólido).
- Vía de penetración del producto químico en el organismo (los productos químicos tienen distintas vías de penetración como cutánea, respiratoria y por ingestión).
- Cantidad de producto químico utilizado y otros más.



Según la Ley 81 de Protección del Medio Ambiente y el Uso Racional de los Recursos Naturales las sustancias peligrosas son aquellas que, por su cantidad, concentración, o por sus características químicas, físicas o biológicas, pueden afectar la salud humana o producir daños al medio ambiente o a la propiedad.

Con el fin de facilitar el análisis de peligrosidad se identifican en la Tabla 3.7 todas las sustancias involucradas en el proceso.

Tabla 3.7 Identificación de peligros de las materias primas e insumos del proceso de remoción de H₂S proveniente de la hidrofinación de diesel utilizando como absorbente la MDEA

Materias primas/ insumos	Características	Peligrosidad
Metildietanolamina (MDEA)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sustancia de la familia de las alquil alcanolaminas. ✓ Al estar en contacto con los ojos causa irritación. ✓ Las principales formas de contacto de los trabajadores son los contactos con la piel y la inhalación. Es prácticamente no tóxica la absorción a través de la piel. ✓ Este producto en condiciones normales no es peligroso su almacenamiento. Sin embargo, debe almacenarse en contenedores cerrados, en aéreas seguras para prevenir daños a este y por ende derrames. ✓ Es incompatible con ácidos, oxidantes y álcalis fuertes. ✓ Su descomposición térmica conduce a la formación de productos corrosivos tales como amoníaco, dióxido de carbono y dióxido de carbono. 	<p style="text-align: center;">Tóxico</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">Irritante</p> <div style="text-align: center;">  </div>
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sustancia de la familia de los óxidos no metálicos ✓ Es muy tóxico al ser expuesto prolongadamente a concentraciones por encima de 500 ppm. Afecta la capacidad del nervio olfativo, por lo que lo hace más difícil su detección. ✓ Mediante la inhalación pueden aparecer síntomas como: náuseas, vómito, diarrea, irritación de la piel y visión nublada. Los síntomas de una intoxicación aguda son: taquicardia o bradicardia, hipotensión, 	<p style="text-align: center;">Gas tóxico</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">Inflamable</p>

	<p>cianosis, palpitaciones, y arritmia cardiaca. Los efectos neurológicos son vértigo irritabilidad, cansancio confusión delirio, amnesia, dolor de cabeza y sudoración. Se presenta también calambres musculares, temblores, salivación excesiva, tos, convulsiones y coma.</p> <p>✓ Al contacto con los ojos se produce irritación de la conjuntiva, provocando fotofobia, querconjuntivitis y vesiculación del epitelio de la córnea.</p> <p>✓ El contacto con esta sustancia no resulta en muerte pero puede causar síntomas a largo plazo tales como la pérdida de la memoria, parálisis de músculos faciales, o daño del tejido fino del nervio. La sobre exposición crónica puede causar daño de ojo permanente.</p> <p>✓ Es incompatible con agentes oxidantes, peróxidos orgánicos, materiales alcalinos, metales como el plomo y cobre, óxidos de metales. El sulfuro de hidrógeno es corrosivo con la mayoría de los metales porque reacciona con estos para formar sulfuros metálicos.</p>	
<p>Hidrógeno (H₂)</p>	<p>✓ Esta sustancia se maneja en estado gaseoso.</p> <p>✓ Existe el riesgo de asfixia por desplazamiento de O₂ en una sobreexposición aguda y por inhalación.</p> <p>✓ No existe riesgo de peligro al contacto con la piel, con los ojos y por ingestión.</p> <p>✓ Gas altamente inflamable que produce llamas invisibles. El hidrógeno forma mezclas auto explosivas con el aire u oxígeno a bajas concentraciones.</p> <p>✓ Para su transportación es recomendable hacerlo en cilindros autorizados. Este</p>	<p>Inflamable</p>  <p>Explosivo</p> 

	<p>equipamiento es compatible con el acetileno. Verificar que la temperatura ambiente no supere los 325°K. Es importante proteger contra daños físicos, lejos de llamas y mantener el área debidamente señalizada.</p>	
<p>Agua (H₂O)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sustancia química formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. ✓ Es un líquido inodoro, incoloro e insípido. ✓ Punto de ebullición a 373 °K a presión de 101,325 kPa. ✓ Punto de fusión a 273 °K a presión de 101,325 kPa. ✓ Se presenta en la naturaleza de tres formas: sólido, líquido o gas. ✓ La cantidad de sales contenidas en esta no influyen en los procesos en que será utilizada. 	<p>No peligrosa</p>
<p>Metano (CH₄)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sustancia extremadamente inflamable. ✓ Las mezclas gas/aire son explosivas. ✓ La exposición a esta sustancia por inhalación puede ocasionar pérdida del conocimiento y congelación grave de la piel. ✓ Su almacenamiento debe hacerse en locales a prueba de incendios, lugares frescos y con ventilación a ras del suelo y el techo. 	<p>Inflamable</p>  <p>Explosivo</p> 

Al analizar la peligrosidad de las sustancias que se manipulan y se almacenan a lo largo del proceso de remoción de H₂S proveniente de la hidrofinación de diesel utilizando como absorbente la MDEA, se observa que las materias primas utilizadas constituyen un elemento a tener en consideración por su peligrosidad de forma general estos se pueden caracterizar como sustancias:

Extremadamente inflamables: Sustancias y preparados líquidos con un punto de ignición extremadamente bajo, un punto de ebullición bajo, y las sustancias y

preparados gaseosos que, a temperatura y presión normales, sean inflamables con el aire.

Tóxicos: Sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea en pequeñas cantidades puedan provocar efectos agudos o crónicos e incluso la muerte.

Irritantes: Sustancias y preparados no corrosivos que, en contacto breve, prolongado o repetido con la piel o las mucosas pueden provocar una reacción inflamatoria.

Explosivos: Las sustancias y preparados sólidos, líquidos, pastosos o gelatinosos que, incluso en ausencia de oxígeno del aire, pueden reaccionar de forma exotérmica con rápida formación de gases y que, en determinadas condiciones de ensayo, detonan, deflagran rápidamente o, bajo el efecto del calor, en caso de confinamiento parcial, explotan.

3.6 Conclusiones Parciales

1. Es factible desde el punto de vista económico instalar un sistema de absorción con aminas en la refinería de Cienfuegos, a una TIR de 29,6% y un retorno de la inversión de 85,3%.
2. Los aspectos de seguridad en cuanto a la manipulación de los fluidos son fundamentales por sus características, tóxicas inflamables y corrosivas.
3. La presencia de metano e hidrógeno en la mezcla de alimentación y los gases en el tope del absorbedor implican un riesgo considerable para el proceso.

Conclusiones

1. La remoción de sulfuro de hidrógeno utilizando la metildietanolamina es un proceso con una alta eficiencia de acuerdo al grado de separación.
2. Se obtiene que la altura de la torre de absorción es de 13,22m, con 20 platos y 1,20 m de diámetro.
3. La columna de destilación posee una altura de 9,75 m con un diámetro de 1,09 m, 14 etapas reales y una relación de reflujo de 1,78.
4. Se detectó un efecto positivo en el grado de separación en el sistema al aplicar las mezclas de aminas de MDEA/MEA y MDEA/DEA siendo las de mejor efectividad la primera a la 10-30 (%), pero se propone la utilización de la MDEA al 40% por los problemas de corrosión que puede traer el uso de MEA.
5. Cuando el precio del hidrógeno se mantiene constante $0,62 \text{ \$/m}^3$ la inversión se recupera en un periodo de 5,8 años generando una ganancia anual de 2,6 MM $\text{\$/año}$, sin incluir la reducción de gastos por externalidades.
6. Los indicadores dinámicos mostraron la potencialidad de la inversión con una TIR de 29,6 % y un VAN de 9,69 MM $\text{\$/a}$ y un % de retorno de 85,3.
7. Los gases en el tope del absorbedor presentan un riesgo considerable por su alto contenido de hidrógeno y metano.

Recomendaciones

- 1 Valorar la posibilidad de instalar un proceso de Klaus para la remoción total del azufre contenido en el tope de la despojadora.
- 2 Realizar un análisis ambiental detallado del proceso propuesto a través de herramientas de análisis de ciclo de vida.
- 3 Analizar los principales riesgos tecnológicos existentes en cada una de las etapas del proceso.
- 4 Incluir la reducción del costo por el impacto de las externalidades asociadas a las emisiones de H₂S, SO_x, CO_x e hidrocarburos.

1. Aroonwilas, A. V. (2004). "Ind. Eng. Chem. Res." 2228-2232.
2. Arteaga, L. E. (2006). Simulación y Análisis de un sistema para la producción de H₂ y electricidad empleando Bioetanol. Diseño, Universidad Central de Las Villas. Msc.
3. Astarita, G., Ed. (1966). Mass Transfer with Chemical Reaction. Amsterdam, Elsevier.
4. Bishop, B. P. (2007). "Corrosion Management in Gas Processing Facilities Seminar Bahrain."
5. Blank L. T., T., A.J. , Ed. (1999). Ingeniería Económica.
6. Branan, C. R., Ed. (1994). Rules of Thumb for Chemical Engineers,. Houston, TX,
7. Brown, W. S., Ed. (1961). Absorption, Distillation and Cooling Towers. Longmans Gran Bretaña.
8. Chakravarty T., P. U. K. a. W. R. H. (1985). "Reaction of Acid Gases with Mixtures of Amines." Chem. Eng.: 32-36.
9. Christopher J. Orme (2005). "Mixed gas hydrogen sulfide permeability and separation using supported polyphosphazene membranes." Journal of Membrane Science: 243-249.
10. CHUNG, A. C., Ed. (2004). Simulation and modeling Handbook. A practical Approach.
11. Clayton, G. D. C., F.E. , Ed. (1985). Hygiene and toxicology. New York, Patty's industrial John Wiley & Sons.
12. Cornelissen, A. E., R.H. Weiland, M.S. Sivasubramanian, J.C. Dingman, (1980). " Trans. Inst. Chem. Eng." The 53rd Annual Laurence Reid Gas Condition Conference, Norman.
13. Danckwerts, P. V., Ed. (1970). Gas-Liquid Reactions. Nueva York.
14. Dickoa, M. C. C., Carmen Jarnea, Scott Northropb, Dominique Richona,) (2010). "Acid gases partial pressures above a 50 wt% aqueous methyldiethanolamine solution: Experimental work and modeling." Elsevier
15. Gerunda, A. (1981). "How to Size Liquid-Vapor Separators." Chem. Eng.: 88,9, 81.
16. Gioia, F. A., Gianni (1967). A general solution to the problem of hydrogen sulfide absorption in alkaline Solutions. University of Naples, Italy. Vol 6 No 3
17. Goar. B. G. J. Johnson, R. R. S., G. R. (1980). "Hydrocarbon Process." Presented at the 3rd International Conference on Control of Sulfur and Other Gaseous Emissions, University of Salford, England: 78(18).
18. Gonzalez, M. L.-B. L. S., . (2007). "Corrosion Mitigation Strategies for Amine Gas Treating Plants."

19. Gupta, S. V. (1999). " Units of Measurement. Past Present and Future. International System of Units." Springer Series in Materials Science: 122.
20. Gupta, S. V., Ed. (1999). Units of Measurement. Past Present and Future. International System of Units, Springer Series in Materials Science.
21. Haghtalab, A. (2010). "Modeling solubility of acid gases in alkanolamines using the nonelectrolyte Wilson-nonrandom factor model. Fluid Phase Equilibria." Elsevier: 6-14.
22. Handwerk., J. H. G. a. G. E., Ed. (2001). Petroleum refining. technology and Economics. New York, Marcel Dekker, Inc.
23. Heinemann, B., Ed. (2002). Chemical Engineering, Coulson and Richardson's.
24. Herbert, V. C., Ed. (2005). Process Development: from the initial idea to the chemical production plant.
25. Hsu, C. S. R., P., Ed. (2006). Practical Advances in Petroleum Processing Springer Science Bussiness Media, Inc.
26. HYSYS, A. T. (2001). H. Ltd. Canada, , Calgary.
27. Izquierdo, M. (2002). Intercambiadores de calor de placas,. Madrid, universidad de Madrid Carlos III.
28. Johnston, A. R. O., P. E.; Susuki, N. R.; Zens, D. E., Ed. (1992). Manual para la protección respiratoria. Madrid, MAPFRE,.
29. Jones, D. y. P., Pujado (2006). Handbook of petroleum process.
30. Kaewsichan, L. O. A.-B., V.F.Yesavage, M.SamiSelim. (2001). "Predictions of the solubility of acid gases in monoethanolamine (MEA)and methyldiethanolamine (MDEA) solutions using the electrolyte-UNIQUAC model. Fluid Phase Equilibria .": 183–184. 159–171.
31. Kasatkin, A. G., Ed. (1987). Operaciones Básicas y Aparatos en la Tecnología Química Moscú.
32. Kern, D. Q., Ed. (1999). Procesos de Transferencia de calor. Compañía editorial continental, S.A. de C.V. HOLMAN, J.P, Ed. McGraw-Hill/Interamericana.
33. Kohl, A. L. B., C. L. (1950). "Pet. fng. ." 22, C-37.
34. Kohl, A. y. F. R., Ed. (1974). Gas Purifcation. Houston, Gulf Publishing.
35. Kumar, S., Ed. (1987). Natural Gas Engineering. Houston, TX, USA, Gulf Publishing Company. Book Division.
36. Levenspiel, O., Ed. (1966). Chemical Reaction Engineering. La Habana. .
37. Lewis, W. K., y Whitman, W. G., (1924). "Ind. Eng. Chem." 1215.

38. M. Dicko, C. C., C. Jarne, S. Northrop, D. Richon, (2010). "Acid gases partial pressures above a 50wt% aqueous methyldiethanolamine solution: Experimental work and modeling. Fluid Phase Equilibria." 289. 99–109.
39. M. Dicko, C. C., C. Jarne, S. Northrop, D. Richon, (2010). "Acid gases partial pressures above a 50wt% aqueous methyldiethanolamine solution: Experimental work and modeling. Fluid Phase Equilibria." 289. 99-109.
40. M.A. Pacheco, S. K., G.T. Rochelle, (2000). "Chem. Eng. Sci."
41. Mandal, B. P., M. Guha, A.K. Biswas, S.S. Bandyopadhyay, (2001). "Chem. Eng. Sci."
42. Mandal, B. P. a. A. K. B. (2003.). "Selective absorption of H₂S from gas streams containing H₂S and CO₂ into aqueous solutions of N-Methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1 propanol." Elsevier.
43. Marcilla, A., Ed. (1999). Introducción a las operaciones de separación. Contacto continuo,.
44. McKetta, J. J., Ed. (1992). Petroleum processing Handbook. , CRC Press. .
45. Meyers, R. (2004). Handbook of refining petroleum processes., Mc-Graw Hill Handbook Co.
46. Orme, C. J. M. K. H., T.A. Luther, R.P. Lash, K.S. Houston, D.H. Weinkauf, F.F. Stewart, , J. Membr. Sci. (2001). "Characterization of gas transport in selected rubbery amorphous polyphosphazene membranes." 249.
47. Pacheco, H. Formación de espuma en plantas de aminas. Primeras jornadas sobre operación y mantenimiento de plantas químicas. Chaco S.A. Bolivia,.
48. Pavlov, K. F., Ed. Problemas y Ejemplos Para el Curso de Operaciones Básicas y Aparatos en Tecnología Química. Moscú, Editorial MIR.
49. Peter., P. (2006). Retrofit design for gas sweetening processes. ICHIME. 52.
50. Peters, M. S. (1980). "Plant Design and Economics for Chemical Engineers." Edición Revolucionaria.
51. Peters, M. S. T., Klaus D and West, Ronald E. , Ed. (2003). Plant Design and Economics for Chemical Engineers.
52. Primelles, E. D., Guerra B Dra, Ríos L. M Msc. (2004). "La gestión de seguridad en actividades químicas a la luz de las leyes y regulaciones cubanas."
53. Ramm.V.M., Ed. (1968). Absorption of gases Jerusalem, Israel, Editora IPST.
54. Rinker, E. B. (1997). PhD Dissertation, . University of California, Santa Bárbara, USA,.
55. Robaina, C., Chig D., Ed. (1995). Sistema de información epidemiológica en empresa de producciones metálica. C. Habana, Instituto de Medicina del Trabajo.

56. Rodríguez, A. (2007). Evaluación de riesgos en la industria cervecera" Antonio Díaz Santana", de Manaca.
57. Sartori, G. D. W. S. (1983). "Ind. Eng. Chem. Fundam." 22 239-249.
58. Sartori, G. W. S. H., D.W. Savage, G.R. Chludzinski, S. Wiechert, (1987). "Sep. Purif. Methods " 2: 171.
59. SCENNA, N. J. Y. C., Ed. (1999). Modelado, Simulación y Optimización de procesos Químicos.
60. Scheiman, A. D. (1963). "Size Vapor-Liquid Separators Quickly by Nomograph." Hydrocarbon Process. & Pet. Refiner: 42,10,165, .
61. Serth, R. (2007). "Process Heat transfer. Principles and Applications." Elsevier.
62. Serth, R. E., . , Ed. (2007). Process Heat transfer. Principles and Applications.
63. Sherwood, T. K., R. L. Pigford y C. R. Wilke, Ed. (1993). Mass Transfer. Nueva York,.
64. Silla, H., Ed. (2003). Chemical Process Engineering Design and Economics. New Jersey, USA, Marcel Dekker, Inc
65. Sinnott, R. (2009). Chemical Engineering Design. Principles and Practice and Economics of Plant and Process Design. E. s. S. T. Rights.
66. Sohbi, B. (2007). "The use of Mixing Amines in an Industrial Gas Sweetening Plant." Wold Academy of Science.Engineering and Technology 31.
67. Sohbi, M. M., M. Emtir, and M. Elgarni. (2007). "The Using of Mixing Amines in an Industrial Gas Sweetening Plant." World Academy of Science, Engineering and Technology 31: 301-305.
68. Swain. C. C., J. (1970). "Hydrocarbon Process." 127
69. TEMA, Ed. (1999). Standards of the Tubular Exchanger Manufacturers Association, Tubular exchanger Manufacturers Association.
70. Today's Refinery-April (1998.). "Refinery Details notebook. Amine treating 2."
71. Trambouze, P. (1999). Petroleum Refining. Materials and Equipment. E. TECHNIP. Francia.
72. Treybal, R. E., Ed. (1981). Operaciones de Transferencia de Masa, Editora Revolucionaria.
73. Ulrich, G. D., Ed. (1986). Procesos de Ingeniería Química.
74. Vicente, Y. V. (2008). Aplicación del Aspen Plus en el análisis de la integración energética en la papelera Damují. Santa Clara, UCLV.
75. Weiland, R. H. M. S. S., J.C. Dingman, (2003). "The 53rd Annual Laurence Reid Gas Condition Conference."
76. www.e-organicChemicals.com (2001).

77. www.hyprotech.com (2008).
78. www.ipm.mx/petroleo/glosario/g.htm (2005). "Glosario del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).".
79. www.monografias.com (2010).
80. www.quiminet.com.mx/ar8/ar_armbcBu-refinacion-del-petroleo.htm (2008).
81. www.unizar.es/guiar (2006).
82. Xia, J. A. P.-S. K., G. Maurer, (2003). "Fluid Phase Equilibra." 207 23-34

Nomenclatura

N: Número de etapas ideales.

q: Relación H_2S alimentado y ligero (mol/mol).

q: Fracción mol de H_2S alimentado.

r: H_2S residual en la amina ligera (mol H_2S /molMDEA).

R: moles de MDEA/mol de H_2S absorbido.

p_{H_2S} : Presión parcial de H_2S en la amina (psia).

P: Presión de la torre (psia).

A: Factor de absorción.

ρ : densidad del H_2S y amina (lb/ft³).

W: Flujo másico del gas (lb/s)

H_p: Altura de la sección de bandejas (m).

D_{pi}, *D_{ps}*: Altura hasta la bandeja inferior y superior (m).

Anexo 1

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del H₂: Tomado de *Arteaga, (2006)*

Propiedades Físicas			UM
Coeficiente de expansión	Líquido	0,6305	
	Gas	0,2083	
Gravedad específica	Con densidad 0.18469	0,0696	Kg/m ³
	Con densidad 70.99	0,0708	Kg/m ³
Densidad	Gas(68 °F, 200C, 1 atm)	0,0837	Kg/m ³
	Líquido (pto de ebul norm 1 atm)	70,8	Kg/m ³
Volumen Específico	Gas (68 °F, 20°C, 1 atm)	11,9	m ³ /Kg
	Líquido (423°F, 253°C, 1 atm)	0,014	m ³ /Kg
Toxicidad	No tóxico		
Propiedades Químicas			
Reactividad	Alta		
Energía	Valor calórico superior	141,86	Kj/g
	Valor calórico inferior	119,93	Kj/g

Anexo 2

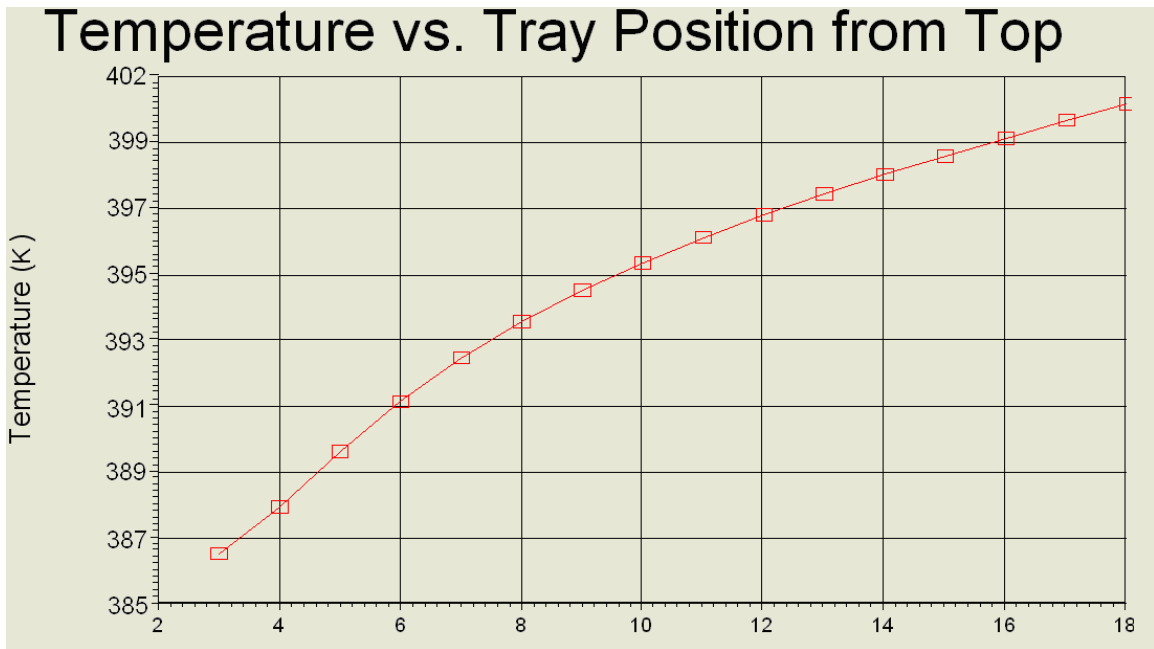
Propiedades del H₂S. Tomado de *ICNT, (2004)*

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del H₂S.

Propiedades físicas y químicas	
Peso molecular	34,08
Densidad del gas a 15°C (59°F) y 1 atm:	1,44 Kg/m ³ (0,090 lb/ft ³)
Gravedad específica a 15°C (59°F) y 1 atm:	1.189
Temperatura de ebullición:	-60,3oC (-76,6°F)
Temperatura de fusión:	-82,9°C (-117,2°F)
pH:	No aplica
Solubilidad en agua (V/V) a 26.67°C (80°F) y 1 atm	32%
Presión de vapor a 15,5°C (60°F):	1579 kPa (229 psia)
Estabilidad	gas estable

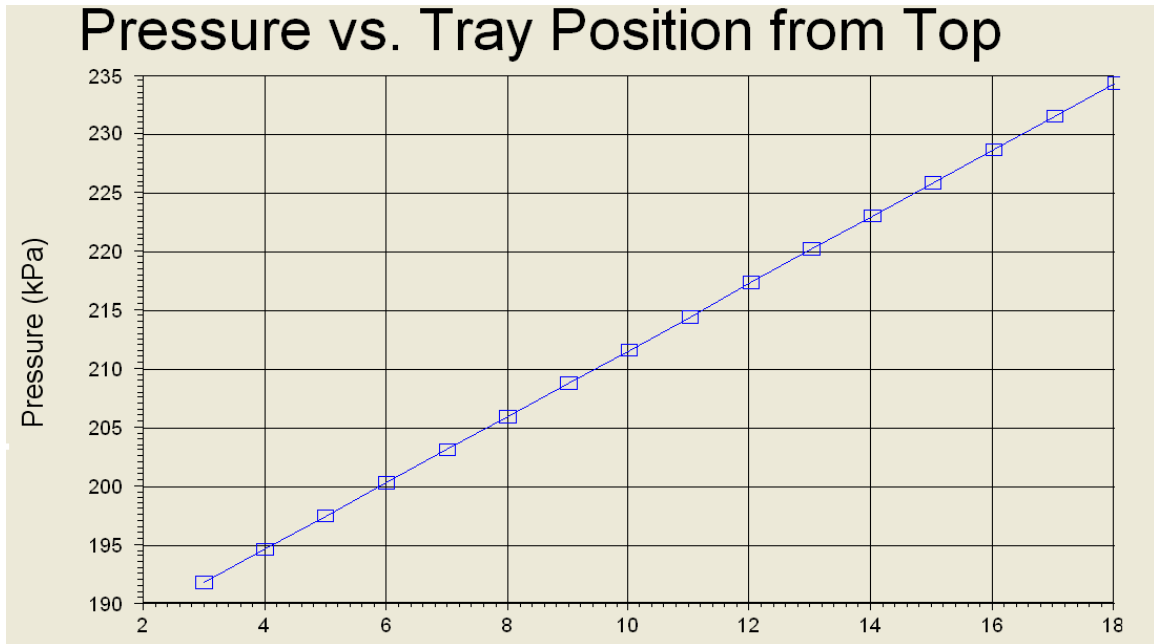
Anexo 3

Figura 1. Perfil de temperatura en la torre de destilación.



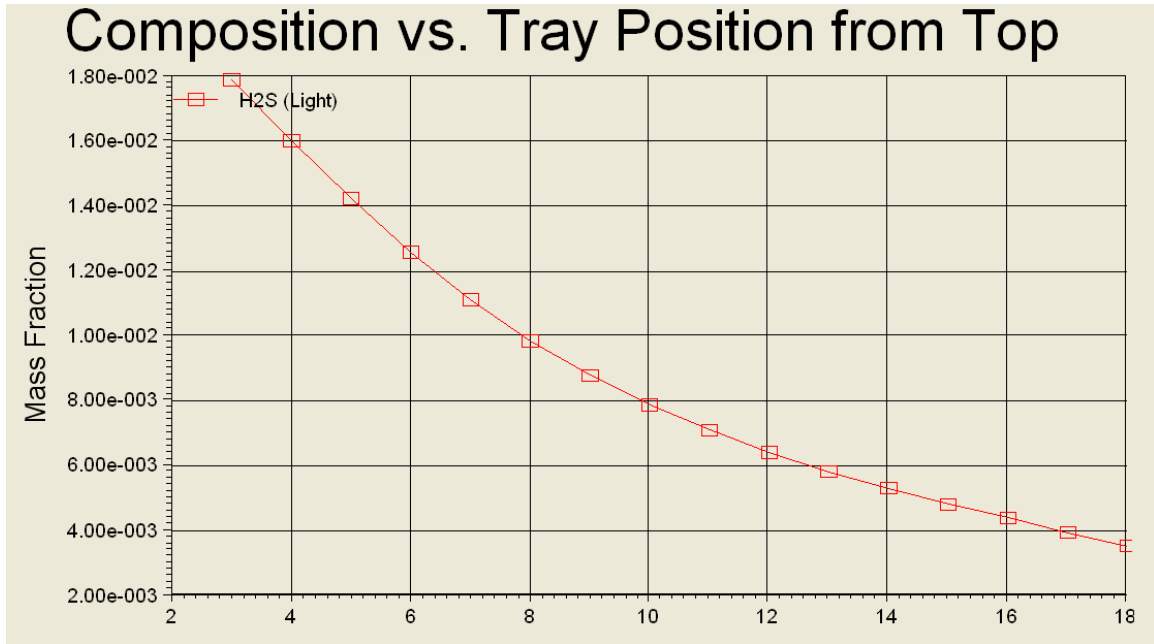
Anexo 4

Figura 2. Perfil de presión en la torre de destilación.



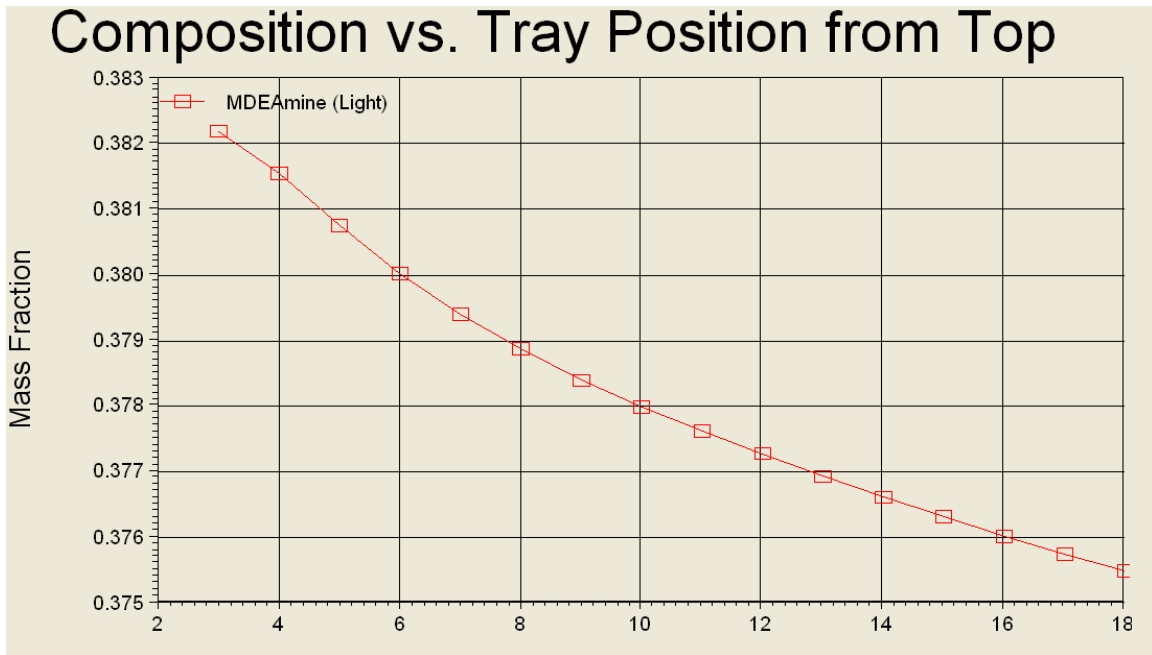
Anexo 5

Figura 3. Perfil de concentración de H₂S en la torre de destilación.



Anexo 6

Figura 4. Perfil de concentración de MDEA en la torre de destilación.



Anexo 7

Figura 5. Perfil de concentración de H₂O en la torre de destilación.

