

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**“INFLUENCIA DEL ENDULZAMIENTO DEL LPG, SOBRE LA
DOSIFICACIÓN DE SECUESTRANTE DE H₂S EN LA
CORRIENTE DE LPG DEL MEJORADOR PETROCEDEÑO”**

REALIZADO POR:

FRANCISCO ROBERTO SALAZAR BEKER

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO ANTE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

Puerto La Cruz, Octubre de 2009

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**“INFLUENCIA DEL ENDULZAMIENTO DEL LPG, SOBRE LA
DOSIFICACIÓN DE SECUESTRANTE DE H₂S EN LA
CORRIENTE DE LPG DEL MEJORADOR PETROCEDENÑO”**

ASESORES

Ing. Químico Fidelina Moncada, M.Sc.
Asesor Académico

Ing. Materiales María Specht
Asesor Industrial

Puerto La Cruz, Octubre de 2009

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**“INFLUENCIA DEL ENDULZAMIENTO DEL LPG, SOBRE LA
DOSIFICACIÓN DE SECUESTRANTE DE H₂S EN LA
CORRIENTE DE LPG DEL MEJORADOR PETROCEDEÑO”**

Ing. Químico Fidelina Moncada, M.Sc.

Asesor Académico

Ing. Químico Hector Silva, M.Sc

Jurado Principal

Ing. Químico Frank Parra

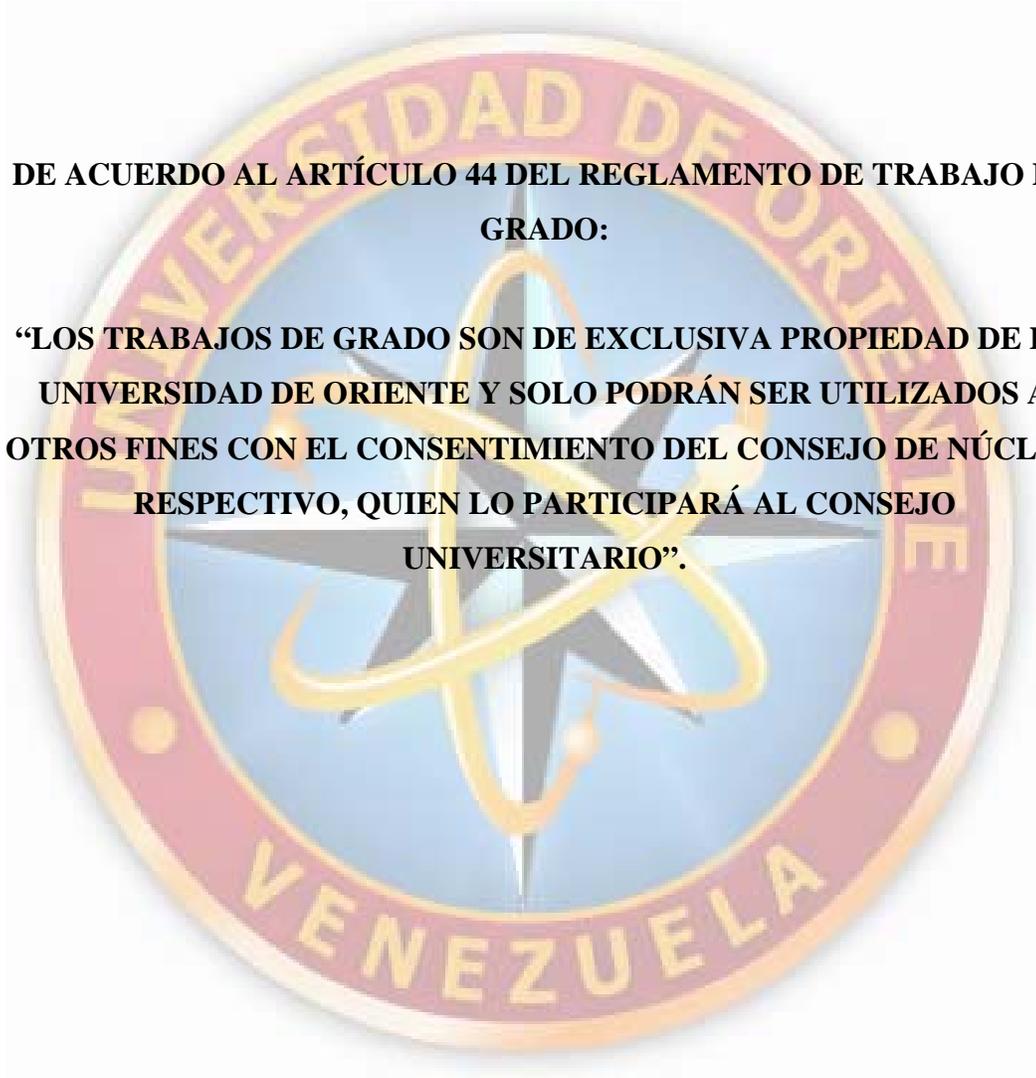
Jurado Principal

Puerto La Cruz, Octubre de 2009

ARTÍCULO 44

DE ACUERDO AL ARTÍCULO 44 DEL REGLAMENTO DE TRABAJO DE GRADO:

“LOS TRABAJOS DE GRADO SON DE EXCLUSIVA PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE Y SOLO PODRÁN SER UTILIZADOS A OTROS FINES CON EL CONSENTIMIENTO DEL CONSEJO DE NÚCLEO RESPECTIVO, QUIEN LO PARTICIPARÁ AL CONSEJO UNIVERSITARIO”.



DEDICATORIA

AGRADECIMIENTO

RESUMEN

Para evaluar el tratamiento químico de secuestrante de H_2S que se lleva a cabo en las unidades de hidropcesos del mejorador de crudo Petrocedeño, se realizó una revisión de las características de la columna extractora con amina 02-C-1007, puntos de dosificación de secuestrante de H_2S y puntos de muestreo de LPG dulce, para describir las condiciones de operación de endulzamiento de la corriente de LPG agrio y de los sistemas de inyección de químico secuestrante de H_2S dispuesto para las corrientes de LPG dulce, tal como lo son las bombas dosificadoras, tambores de almacenamiento de químicos y conexiones en las líneas de proceso para inyección del químico. Se realizaron pruebas de inyección de químico secuestrante de H_2S en la corriente de LPG dulce a la salida del tambor decantador 02-V-1014, ya que este es el punto de dosificación habitual por presentar concentraciones que potencialmente podrían pasar al producto final (sincrudo) de no ser tratada adecuadamente. En las pruebas de inyección de secuestrante de H_2S participaron cuatro empresas identificadas como **A**, **B**, **C** y **D** probándose la eficiencia de los químicos secuestrante de H_2S correspondiente a cada empresa participante. Durante las pruebas se pudo constatar que la dosificación del químico secuestrante de H_2S se ve afectada por la constante variación del flujo de LPG dulce, ya que al aumentar el flujo de LPG dulce a una misma tasa de inyección de secuestrante de H_2S la concentración de este disminuía, observándose entonces la condición contraria al disminuir el flujo de LPG dulce. Se evaluaron las condiciones de endulzamiento de la columna extractora, a través de análisis de caracterización de las corrientes de LPG agrio, amina pobre y rica obteniéndose que la eficiencia de la columna extractora fue de 89,14 %, se estimó la composición de H_2S en la corriente de LPG dulce sin secuestrante de H_2S , ya que el LPG dulce muestreado contenía secuestrante de H_2S , por tal razón la estimación fue la única forma analizar los resultados obtenidos después de las pruebas con los secuestrantes de H_2S , de acuerdo con estas pruebas se obtuvo que la

empresa **A** obtuvo el mejor desempeño con respecto a las otras empresas. Se seleccionó una tasa de consumo de químico secuestrante de H₂S entre 5 y 10 L/h y manteniendo un flujo de LPG dulce entre 2500 y 3500 Kg/h, ayudando de esta manera a tener bajos consumos de químico con alta eficiencia de reacción.

CONTENIDO

ARTÍCULO 44	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTO	vi
RESUMEN.....	vii
CONTENIDO	ix
LISTA DE TABLAS	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
CAPITULO I.....	21
INTRODUCCIÓN	21
1.1 PDVSA Petrocedefio.....	21
1.1.1 Misión y visión de la empresa.....	23
1.1.2 Breve reseña de las empresas que integran Petrocedefio.....	24
1.2 Planteamiento del problema.....	27
1.3 Objetivos	30
1.3.1 Objetivo general.....	30
1.3.2 Objetivos específicos	30
CAPITULO II	10
MARCO TEÓRICO.....	10
2.1 Antecedentes	10
2.2 Descripción de las unidades de hidropcesos del mejorador Petrocedefio.....	11
2.2.1 Función de la unidad de hidrotatamiento de naftas y destilados (NDHDT). 11	
2.2.1.1 Corrientes de proceso de NDHDT	11
2.2.1.2 Sección de reacción de NDHDT	10
2.2.1.2.1 Sección de reacción de nafta (NHT)	10
2.2.1.2.2 Sección de reacción de gasóleos (DHT)	11
2.2.1.3 Sección de separación y fraccionamiento de NDHDT	12

2.2.1.3.1	Columna despojadora.....	14
2.2.1.3.2	Columna estabilizadora de nafta	15
2.2.1.3.3	Columna separadora de naftas	15
2.2.1.2	Sección de endulzamiento de NDHDT	15
2.2.1.2.1	Columna absorbadora de amina de alta presión.....	16
2.2.1.2.2	Columna absorbadora de amina de baja presión.....	16
2.2.1.2.3	Columna extractora de Amina/LPG.....	16
2.2.2	Función de la unidad de hidrocrqueo moderado (MHC)	17
2.2.2.1	Corrientes de proceso de MHC	17
2.2.2.2	Sección de reacción de MHC.....	10
2.2.2.3	Sección de separación y fraccionamiento de MHC	11
2.2.2.4	Sección de endulzamiento de MHC.....	12
2.3	Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S).....	12
2.3.1	Gas ácido.....	12
2.3.2	Propiedades	13
2.3.3	Efectos del H ₂ S	14
2.3.3.1	Sobre el ambiente.....	14
2.3.3.2	Sobre las personas.....	15
2.3.3.3	Efectos del H ₂ S en la industria petrolera.....	16
2.3.3.3.1	Corrosión general y pitting (picadura).....	16
2.3.3.3.2	Stress sulfide corrosion cracking – hydrogen blistering	17
2.2.3.3.3	Corrosión microbiológica.....	17
2.4	Proceso de endulzamiento.....	18
2.4.1	Etapas generales de un proceso de endulzamiento	18
2.4.1.1	Endulzamiento	18
2.4.1.2	Regeneración.....	18
2.4.1.3	Recuperación del azufre.....	19
2.4.1.4	Limpieza del gas de cola.....	19
2.4.1.5	Incineración.....	19

2.5 Tipos de procesos de endulzamiento	19
2.5.1 Absorción química	20
2.5.1.1 Procesos con aminas	20
2.5.1.1.1 MEA (Monoetanolamina)	21
2.5.1.1.3 MDEA (Metildietanolamina)	23
2.5.1.1.4 TEA (Trietanolamina)	23
2.5.2 Absorción física	24
2.5.3 Procesos híbridos	24
2.5.4 Procesos de conversión directa	25
2.5.5 Procesos de absorción en lecho seco (absorción)	25
2.5.6 Otros procesos	25
2.6 Química de las aminas	26
2.6.1 Las reacciones de aminas terciarias	27
2.6.2 Procesos de endulzamiento con aminas para hidrocarburos líquidos	28
2.7 Programas de tratamiento por medio de secuestrante de H ₂ S	30
2.7.1 Secuestrante de H ₂ S	31
2.7.1.1 Basados en formaldehído-metanol	31
2.7.1.2 Sistemas basados en gránulos de óxido de zinc	32
2.7.1.3 Procesos base cáusticos	32
2.7.1.4 Reactivo líquido basado en nitrito de sodio	33
2.7.1.5 Otros procesos	33
2.7.1.6 Triazinas	34
2.7.2 Sistemas de inyección en oleoductos	37
2.7.2.1 Diferencial de presión	37
2.7.2.2 Temperatura	37
2.7.2.3 Angulo de dispersión	38
2.7.2.4 Viscosidad	38
2.7.2.5 Cobertura del atomizador	39
2.7.2.6 Gravedad específica	40

2.7.2.7 Tasa de inyección.....	40
CAPITULO III.....	41
MARCO METODOLÓGICO.....	41
3.1 Descripción de las condiciones de operación asociadas al endulzamiento de la corriente de LPG y puntos de dosificación de secuestrante de H ₂ S.....	41
3.1.1 Característica de la columna extractora líquida con amina (MDEA), 02-C-1007.....	42
3.1.2 Condiciones de operación de la columna extractora con amina	43
3.1.3 Descripción de los puntos de dosificación y muestreo	45
3.1.3.1 Descripción del punto de dosificación de secuestrante de H ₂ S en NDHDT.....	46
3.1.3.2 Descripción del punto de muestreo de LPG dulce en NDHDT	48
3.1.3.3 Descripción del punto de dosificación de secuestrante de H ₂ S en MHC	49
3.1.3.4 Descripción del punto de muestreo de sincerudo en MHC	50
3.2 Establecimiento del efecto de las variaciones del flujo másico de la corriente de LPG que se envía a endulzamiento, sobre la dosificación de secuestrante de H ₂ S	51
3.2.1 Descripción del procedimiento operacional para la dosificación del químico secuestrante de H ₂ S de las casas tratantes.....	52
3.2.2 Monitoreo de los flujos de las corrientes de LPG agrio y dulce	53
3.2.3 Cálculo de la concentración del secuestrante de H ₂ S en la corriente de LPG dulce	56
3.3 Verificación de los factores operacionales que afecten el endulzamiento de la corriente de LPG, e influyan en la dosificación de secuestrante de H ₂ S	56
3.3.1 Caracterización de las corrientes de LPG y Amina	57
3.3.1.1 Caracterización de las corrientes de LPG agrio y dulce	57
3.3.1.2 Caracterización de la corriente de la amina (pobre y rica).....	60
3.3.1.3 Caracterización de la corriente de LPG dulce (sin secuestrante de H ₂ S) 61	
3.3.2 Cálculo de la eficiencia de absorción de la columna extractora 02-C-1007 .	64

3.4 Definición de un rango de dosificación de secuestrante de H ₂ S en la corriente de LPG, de acuerdo con las condiciones de operación de endulzamiento.....	65
CAPITULO IV	67
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	67
4.1 Descripción de las condiciones de operación asociadas al endulzamiento de la corriente de LPG y puntos de dosificación de secuestrante de H ₂ S.....	67
4.1.1 Características de la columna extractora líquida con amina (MDEA), 02-C-1007.....	67
4.1.2 Condiciones de operación de la columna extractora con amina	68
4.1.3 Descripción de los puntos de dosificación y muestreo de secuestrante de H ₂ S en la corriente de LPG dulce.....	71
4.1.4 Descripción de los puntos de dosificación y muestreo de secuestrante de H ₂ S en la corriente de sincrudo	73
4.2 Establecimiento del efecto de las variaciones del flujo másico de la corriente de LPG que se envía a endulzamiento, sobre la dosificación de secuestrante de H ₂ S	76
4.2.1 Procedimiento operacional para la dosificación del químico secuestrante de H ₂ S de las casas tratantes	76
4.2.2 Monitoreo de los flujos de las corrientes de LPG agrio y dulce	77
4.2.3 Concentración de secuestrante de H ₂ S en la corriente de LPG dulce	78
4.3 Verificación de los factores operacionales que afecten el endulzamiento de la corriente de LPG, e influyan en la dosificación de secuestrante de H ₂ S	81
4.3.1 Caracterización de las corrientes de LPG (agrio y dulce) y de amina (pobre y rica)	81
4.4 Definición de un rango de dosificación de secuestrante de H ₂ S en la corriente de LPG, de acuerdo con las condiciones de operación de endulzamiento.....	85
CAPITULO V	93
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	93
5.1. Conclusiones	93
5.2. Recomendaciones.....	94

BIBLIOGRAFÍA	96
METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO	98

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas del H ₂ S (sulfuro de hidrógeno) [6].	13
Tabla 2.2 Efectos del H ₂ S (sulfuro de hidrógeno) sobre la salud [6].	15
Tabla 2.3 Grupo de aminas y formulas empíricas [3].	26
Tabla 3.1 Especificaciones y características de la columna extractora.	42
Tabla 3.2 Especificaciones de operación de diseño de la columna extractora.	43
Tabla 3.3 Propiedades fisicoquímicas del secuestrante de H ₂ S de cada empresa.	52
Tabla 3.4 Registro de los flujos promedios en horas de las corrientes de LPG (agrio y dulce) y amina pobre, durante las pruebas con secuestrante de H ₂ S.	55
Tabla 3.5 Composición cromatografica realizada a la corriente de LPG (agrio y dulce), durante las pruebas con el secuestrante de H ₂ S de la empresa A .	58
Tabla 3.6 Caracterización de las corrientes de amina pobre y dulce, (entrada y salida de la columna extractora 02-C-1007, respectivamente).	60
Tabla 3.7 Registro de los flujos de LPG (agrio y dulce) y amina pobre, durante las pruebas con el secuestrante de H ₂ S.	62
Tabla 4.1 Registro de los flujos promedios en horas de las corrientes de LPG (agrio y dulce) y amina pobre, durante las pruebas con secuestrante de H ₂ S.	76
Tabla 4.2 Registro de los flujos de LPG (agrio y dulce) durante las pruebas con el secuestrante de H ₂ S.	77
Tabla 4.3 Concentración del secuestrante de H ₂ S en la corriente de LPG dulce a las tasa de consumo del químico (5, 10, 15 y 20 L/h).	79
Tabla 4.4 Fracción peso de las corrientes de entrada y salida de la columna extractora correspondiente al balance de masa y la inyección de secuestrante de H ₂ S para cada empresa.	83
Tabla 4.5 Cantidad de H ₂ S que circula por la columna extractora y % eficiencia de la columna extractora.	84

Tabla 4.6 Concentración inicial de H₂S sin secuestrante de H₂S, concentración final de H₂S después de la inyección de secuestrante de H₂S. 85

Tabla 4.7 Relación de ppm de H₂S removido por ppm de secuestrante de H₂S dosificado y % eficiencia de cada empresa. 88

Tabla 4.8 Condiciones finales y resultados del desempeño del químico secuestrante de H₂S de la empresa A. 92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Ubicación geográfica de las instalaciones de Petrocedeño.	23
Figura 1.2 Disposición de las instalaciones del Complejo mejorador	26
Figura 2.1 Esquema del proceso para la obtención del crudo mejorado, donde se observa la unidad de NDHDT (color verde) y su la relación con las otras unidades. 13	
Figura 2.2 Diagrama simplificado de la unidad de hidrotratamiento de naftas y destilados (NDHDT), donde se muestran las diferentes secciones de la unidad.	10
Figura 2.3 Sección de reacción de naftas (reactores de desdianización e hidrotratamiento de nafta).....	11
Figura 2.4 Sección de reacción de gasóleos (reactor de gasóleo).....	12
Figura 2.5 Sección de separación (tambor separador de alta presión en frío y caliente).....	13
Figura 2.6 Sección de fraccionamiento y endulza miento (columnas fraccionadoras y absorbedoras).	14
Figura 2.7 Esquema del proceso para la obtención del crudo mejorado, donde se observa la unidad de MHC (color verde) y su la relación con las otras unidades.	18
Figura 2.8 Diagrama simplificado de la unidad de hidrocraqueo moderado (MHC), donde se muestran las secciones de operación de la unidad.	10
Figura 2.9 Sección de reacción de MHC (reactores de hidrocraqueo e hidrotratamiento).....	10
Figura 2.10 Sección de separación y fraccionamiento (columna despojadora y tambores de alta y baja presión).....	11
Figura 2.11 Estructura molecular del H ₂ S (sulfuro de hidrógeno).	13
Figura 2.12 Diagrama esquemático del mezclador-sedimentador para el proceso de extracción con amina.	29

Figura 2.13 Diagrama de flujo esquemático para el la extracción con amina en contacto continuo.	30
Figura 2.14 Isómeros de la triazina.	35
Figura 2.15 Mecanismo de hidrólisis de la triazina.	37
Figura 2.16 Diagrama de la inyección continua en un oleoducto.	38
Figura 2.17 Diferentes tipos de atomizadores: a- Abierto, b- Rosca de tubería cónica (NPT), c- Quill.	39
Es la cantidad de química que debe ser inyectada en un tiempo específico y está definido en galones por hora (gph), litros por día (lpd), etc. Los sistemas de inyección están disponibles para tasas que oscilan desde 0,1 gph (0,38 litros/h) hasta 65,7 gph (250 litros/h). [14]	40
Figura 3.1 Ventana del Programa PI Process Book, Columna extractora 02-C-1007.	44
Figura 3.2 Ventana del programa Excel, despliegue de las opciones con conexión al programa PI.	44
Figura 3.3 Ubicación en el diagrama de proceso del punto de inyección de secuestrante de H ₂ S y punto de muestreo de LPG dulce.	45
Figura 3.4 Ubicación en el diagrama de proceso del punto de inyección de secuestrante de H ₂ S y punto de muestreo de Sincrudo.	46
Figura 3.5 Punto de inyección de secuestrante de H ₂ S en la corriente de LPG, a la salida del tambor 02-V-1014.	48
Figura 3.6 Toma muestra de LPG dulce, con facilidad de conexión para el cilindro presurizado.	49
Figura 3.7 Punto de inyección de secuestrante de H ₂ S en la corriente de sincrudo, a la entrada del mezclador ubicado en MHC.	50
Figura 3.8 Toma muestra de sincrudo, dispuesto para muestras líquidas.	51
Figura 3.9 Ventana PI, visualización de la columna extractora 02-C-1007, para ubicar los TAG's de interés.	54

Figura 3.10 Ventana Excel, para descargar la data de los registros de las variables de procesos por la conexión con el programa PI.	54
Figura 3.11 Montaje del cilindro presurizado para conexión al cromatógrafo.	58
Figura 3.12 Ubicación de los puntos en la columna extractora, para el balance de masa.	63
Figura 4.1 Columna extractora con amina (MDEA) de la unidad de hidrotreatmento.	68
Figura 4.2 Flujos promedio de las corrientes de LPG y amina (antes durante y después de las pruebas realizadas con secuestrante de H ₂ S).....	69
Figura 4.3 Temperaturas promedio de las corrientes de LPG y amina (antes durante y después de las pruebas realizadas con secuestrante de H ₂ S).....	70
Figura 4.4 Presiones promedio de las corrientes de LPG y amina (antes durante y después de las pruebas realizadas con secuestrante de H ₂ S).....	70
Figura 4.6 Imagen del punto de inyección del secuestrante de H ₂ S en la corriente de LPG dulce.	72
Figura 4.7 Imagen del punto toma muestra de la corriente de LPG dulce.....	73
Figura 4.8 Imagen del tambor de sincrudo 02-V-3050.....	74
Figura 4.9 Imagen de los equipos para la inyección de secuestrante de H ₂ S en la corriente de sincrudo (tambores y bombas dosificadoras).....	75
Figura 4.10 Imagen del punto de inyección de secuestrante de H ₂ S y el punto de muestreo de la corriente de sincrudo.....	75
Figura 4.11 Flujo de LPG dulce, en función de la tasas de consumo de químico secuestrante de H ₂ S aplicadas normalmente.....	78
Figura 4.12 Concentración del secuestrante de H ₂ S en la corriente de LPG dulce en, función de la tasas de consumo de químico.....	81
Figura 4.13 Concentración inicial de H ₂ S sin secuestrante de H ₂ S, en función de la tasa consumo de secuestrante de H ₂ S.....	87
Figura 4.14 Concentración final de H ₂ S después de la inyección de secuestrante de H ₂ S, en función de la tasa consumo de secuestrante de H ₂ S.	88

Figura 4.16 % Eficiencia a las tasas de consumo de secuestrante de H ₂ S para cada empresa.	90
Figura 4.15 Relación de ppm de H ₂ S removido por cada ppm de secuestrante de H ₂ S dosificado, en función de la tasa de consumo de secuestrante de H ₂ S.	91

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 PDVSA Petrocedeño

Petrocedeño comenzó en Noviembre de 1997 como una asociación entre Maraven (ahora PDVSA), TOTAL Venezuela, Norsk Hydro Sincor AS y Statoil AS, para formar Sincrudos de Oriente Sincor, C. A., retirándose Norsk Hydro medio año después para dejar en manos de los tres socios restantes, el proyecto de producción y mejoramiento de crudo con vigencia de 35 años después del inicio de la producción de crudo mejorado. La asociación obtiene rápidamente el financiamiento para iniciar la construcción de la Planta de Producción, concluida en Febrero del 2001, y el Complejo Mejorador, finiquitada en Marzo del 2002, tras tres años de labor, que constituyó consecuente el arranque de la Planta de Servicios Industriales, Hidrógeno y las Unidades de destilación atmosférica (CDU), torre de destilación al vacío (UDV) y coquificación retardada (DCU), con la entrada por primera vez de crudo diluido a la planta. Una excepcional obra de ingeniería construida en un área de más de 200 hectáreas ubicada en el Complejo Petrolero José Antonio Anzoátegui, en la Carretera Nacional de la Costa, en el Sector Jose del Estado Anzoátegui (ver figura 1.1).

Posteriormente se firma el acuerdo para comercializar el crudo Zuata Sweet con la Ultramer Diamond Shamrock, incluyendo el coque y el azufre, que permite disparar a Petrocedeño en pro de sus objetivos administrativos y operacionales a través de la primera carga de coque del 8 de Marzo del 2002 y el alcance de las primeras 300 toneladas/hora de Zuata Sweet del 13 de Marzo del mismo año.

La inauguración de la Planta del Mejorador se comete el 20 de Marzo del 2002, y el 28 del mismo mes se efectúa el primer embarque en el Tanquero North Ocean con

1. 269. 469 barriles de crudo mejorado pautando la vigencia de 35 años del convenio de operación. En julio de ese año sale el primer embarque de azufre líquido, con 21 mil toneladas métricas en el Buque Aurora, propiedad de Petrocedeño, y en Agosto el primer despacho de coque, con 51. 600 toneladas en el carguero M. W. Konavle.

En el transcurso del resto del 2002 se estabilizan las plantas, lo que permite llegar a los niveles de producción esperados, se culmina e inaugura la Planta de Manejo de Sólidos y el Terminal de Manejo de Sólidos. En el 2003 se inician los preparativos para la Parada 2004, inaugurando a su vez el Centro de Adiestramiento e iniciando la Prueba de Completación con una meta de producir 13. 1 millones de Zuata Sweet en 90 días continuos, meta que se cumple antes de la fecha fijada y en el primer intento.

En Enero de 2004 se realiza la parada total por 45 días, actividad altamente planificada, que permitió generar un mayor aprendizaje para el proyecto de mejoramiento de crudo y comportamiento de las unidades del complejo, a través de la actualización de criterios y realización de una exhaustiva evaluación y labor de mantenimiento profunda, el reemplazo de catalizadores y eliminación de cuellos de botella, siendo esta la base de la planificación de las paradas consecuentes, la parada menor del 2008 y los procedimientos de mantenimiento.

Luego, iniciada el 25 de febrero del 2008, la Parada Mayor con una duración de siete semanas (49 días), implicó la puesta fuera de servicio de todas las unidades de proceso del Mejorador. Durante este tiempo participaron más de 4. 000 trabajadores entre los que se encontraban técnicos y artesanos certificados en diversas áreas, 800 supervisores y especialistas contratados, y 60 representantes de PDVSA y sus empresas mixtas, así como de CITGO, gracias a la integración que permite ahora el que todas estas operadoras de la Faja Petrolífera del Orinoco sean filiales de PDVSA. En el aspecto técnico, se contó igualmente en todo momento con la presencia de representantes de las dos otras empresas socias, Total y StatoilHydro



Figura 1.1 Ubicación geográfica de las instalaciones de Petrocedeño.

1.1.1 Misión y visión de la empresa

Su actividad medular es producir crudo extrapesado, mejorarlo y comercializarlo bajo la denominación de Zuata Sweet, crudo mejorado de amplia aceptación en los mercados internacionales, junto a los productos alternos que de este proceso se derivan. Sus oficinas principales se encuentran en Caracas, Venezuela, y sus áreas de proceso son la Estación Principal de Producción y el Complejo Mejorador.

La División de Producción inicia la cadena de valor de Petrocedeño con la extracción y producción de crudo extrapesado de 8° API al sur del estado Anzoátegui de la Republica Bolivariana de Venezuela, en un área de 399,25Km² conocida como el Bloque de Producción, que pertenece al Bloque Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco a 10 Kilómetros de San Diego de Cabrutica, en la vía Mapire. En el Bloque

de Producción se encuentran el campo y la Estación Principal. En el campo, los pozos están ubicados en macollas, que son instalaciones de superficie con capacidad para agrupar de 6 a 24 pozos. Su diseño, sumado a la perforación de pozos horizontales permite el drenaje de grandes extensiones de subsuelo con un mínimo de afectación de la superficie, lo que las convierte en infraestructuras ambientalmente amigables en relación a otras. En la estación principal se recolecta el crudo de las macollas. El gas asociado se separa y el crudo es diluido, calentado y deshidratado para garantizar la calidad requerida de 16° API para su transporte hasta el Mejorador.

El Complejo Mejorador tiene la capacidad de producir hasta 180MBD de Zuata Sweet a partir de 200MBD de crudo diluido enviados a través de un oleoducto desde la estación principal a unos 210 Kilómetros de distancia. En el proceso de mejoramiento también se obtienen 6mil toneladas diarias de coque y 900 toneladas de azufre. Esta planta de mejoramiento consta de unidades diseñadas con tecnología de punta para realizar procesos de destilación atmosférica y al vacío, coquificación retardada, hidrot ratamiento, hidro craqueo, manufactura de hidrogeno, recuperación de azufre, tratamiento de gas de cola, despojadoras de aguas agrias, y almacenamiento y transporte de coque y azufre para despacho a buques (ver figura 1.2).

Toda esta labor ha sido ejecutada por un equipo integrado que permite asegurar como resultado el logro de una producción confiable y sustentable, dentro de las regulaciones tanto ambiental como de calidad.

1.1.2 Breve reseña de las empresas que integran Petrocedeno.

 **Petróleos de Venezuela S. A. (PDVSA):** Es la corporación estatal de la República Bolivariana de Venezuela encargada de la exploración, producción, almacenamiento, manufactura, transporte y mercadeo de los hidrocarburos, tareas que

realiza de manera eficiente, rentable, segura, transparente y en compromiso con la protección ambiental. Esta empresa es el motor fundamental del desarrollo económico y social del país, teniendo entre sus objetivos más importantes la promoción de la labor social, la gestión de desarrollo endógeno nacional y la incorporación de adecuaciones tecnológicas que permitan optimizar los procesos que maneja, en armonía con el medio ambiente y en pro del beneficio de los venezolanos, misión que cumple a través de su nutrido grupo de empresas filiales que emprenden tanto estas como las demás actividades propias del negocio petrolero, manipulando los 130 mil millones de barriles de crudo y 148 billones de pies cúbicos de gas natural que posee Venezuela como reservas de hidrocarburos, cifra duplicable tras la fase de certificación de reservas de crudo pesado y extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco que convertiría a Venezuela en la poseedora de las mayores reservas de hidrocarburos y a través de su empresa en uno de los 5 principales países proveedores de este producto.

 **StatoilHydro:** Es una empresa de energía noruega establecida el 1° de octubre de 2007 tras la fusión entre Statoil y las actividades de gas y petróleo de Hydro. Cuenta con alrededor de 29 mil 500 empleados en 40 países. Actualmente produce más de 1,7 millones de barriles de petróleo equivalente por día con reservas certificadas de 6 billones de barriles de crudo. Es uno de los mayores suplidores de crudo y gas en el mundo. Es reconocida como el operador de aguas profundas más grande del planeta y como líder en la captura y almacenamiento de CO₂. Está presente en Venezuela desde 1995.

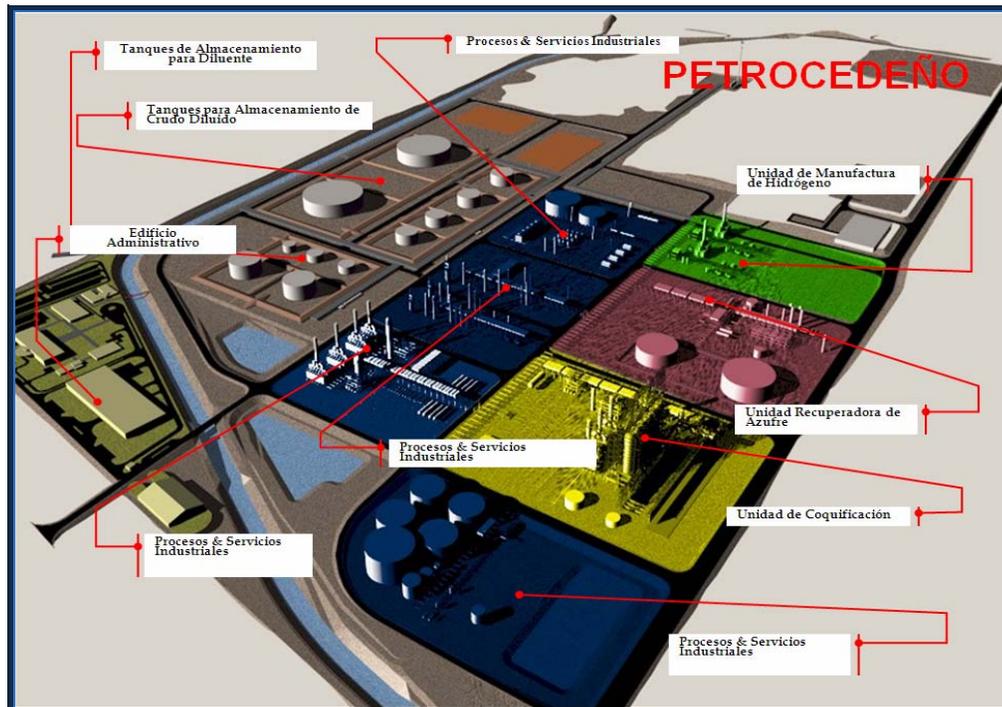


Figura 1.2 Disposición de las instalaciones del Complejo mejorador

 **La compañía francesa TOTAL:** Es el cuarto grupo petrolero mundial. Se dedica a la producción y comercialización de petróleo y gas, así como a la refinación, petroquímica y química, empleando a 110 mil 700 personas en 120 países. En Venezuela, TOTAL es uno de los mayores inversionistas privados teniendo un 30,3% de acciones de Petrocedeño junto a su participación mayoritaria en el consorcio TRIO, del cual posee el 69,5% de las acciones y cuya operadora Ypergas desarrolla los campos de gas no asociado de Yucal Placer en el estado Guárico. La producción de gas empezó en abril de 2004 con una capacidad de 100 millones de pie cúbicos diario (MMPCD), haciendo de Ypergas el pionero de la apertura del sector del gas a la inversión privada.

1.2 Planteamiento del problema

PDVSA Petrocedeño es una empresa mixta, filial de PDVSA con un 60% de las acciones en la que participan Total empresa francesa, con 30,3% y StatoilHydro empresa noruega, con 9,7%, con una vigencia de operación de 35 años después de comenzada la primera producción de crudo mejorado en el año 2002.

Las operaciones de producción de Petrocedeño se desarrollan en la zona oriental del país al sur del estado Anzoátegui, sobre la faja petrolífera del Orinoco donde se encuentran los pozos de producción en la zona de San Diego de Cabrutica sede de la estación principal, la cual cuenta con una capacidad de producción de 200 mil barriles diarios de crudo extrapesado (8,5 °API), el cual se diluye hasta aproximadamente 17 °API, para facilitar el transporte a través de un oleoducto de 210 Km hasta el mejorador Petrocedeño, que se encuentra ubicado al norte del estado Anzoátegui, sobre la costa del mar Caribe, específicamente en el Complejo Petrolero Petroquímico Industrial José Antonio Anzoátegui.

Petrocedeño es una planta construida sobre un área de más de 200 hectáreas, diseñada para procesar diariamente hasta 180 mil barriles de crudo extrapesado, transformándolo en crudo mejorado de 32 °API. La comercialización de este crudo mejorado se realiza, por vía marítima, ya que cuenta con acceso al mar, a través de los muelles de despacho.

El crudo diluido que llega al Mejorador es enviado a las unidades de destilación atmosférica y de vacío, donde se obtienen los cortes de nafta, gasóleos livianos y pesados, el residuo de vacío se envía a la unidad de coquificación retardada, en donde se produce el coque y se recuperan los gases combustibles para ser procesados; los cortes de destilados pasan posteriormente a las unidades de hidroprocesos para mejorar sus propiedades. Hidroprocesos se divide en la unidad de Hidrotratamiento

de Naftas y Destilados (NDHDT), que tiene como finalidad eliminar elementos contaminantes tales como azufre, nitrógeno, metales y a la vez hidrogenar los compuestos insaturados de las corrientes de nafta y destilados (gasóleos livianos) que se producen en las unidades de destilación. Esta unidad consiste básicamente en una sección de reacción que contiene dos trenes de reacción en paralelo, uno para hidrotratamiento de naftas y otro para hidrotratamiento de destilados, con una sección de fraccionamiento y separación, común a ambos. Por otro lado esta la unidad de Hidrocraqueo Moderado (MHC), que también tiene como finalidad remover azufre, nitrógeno y metales de las corrientes de gasóleos pesados, adicionalmente reduce la masa molecular y la densidad de las corrientes de alimentación mediante reacciones de hidrocraqueo e hidrogenación de hidrocarburos en dos trenes de reacción en paralelo.

Los productos que se generan en los reactores de las unidades de hidroprocesos se envían hacia las columnas despojadoras, para separar los gases incondensables ricos en H_2S , de los hidrocarburos líquidos como la nafta, gasóleos (livianos y pesados) y LPG (gas licuado de petróleo). La corriente de LPG es agria y se endulza en una columna extractora líquido-líquido con amina, que posteriormente es mezclado con la nafta y gasóleos para formar el sincrudo (crudo sintético), el cual presenta variaciones en el contenido de H_2S , que debe ser controlado para cumplir con las especificaciones requeridas.

Los cambios que se producen en las cargas de las corrientes de nafta, gasóleos y LPG, generan variaciones en las concentraciones de H_2S presente en el producto final sincrudo, debido a que cada corriente aporta un contenido de H_2S al mismo. En la corriente de LPG se ha tenido especial atención, ya que esta tiene una elevada concentración de H_2S , como para ser enviado directamente a mezcla y formar parte del sincrudo, por tal motivo el LPG se envía a un proceso de endulzamiento, en una columna de extracción líquido-líquido. Los niveles de H_2S han sido regulados para

mantenerlo por debajo de 10 ppm de H₂S, en la corriente de sincrudo y LPG, ya que esto garantiza una atmósfera más segura para las actividades de trabajo en el área de almacenamiento y operaciones portuarias.

Para tratar de controlar el H₂S excedente en el sincrudo, se instaló un sistema de inyección de químico secuestrante de H₂S en esta corriente, para ayudar a disminuir los niveles que excedían la especificación requerida (<10 ppm). En muchas ocasiones las dosificaciones de secuestrante de H₂S eran elevadas para mantener la calidad del producto y estar dentro de la especificación, por lo que se ideó mejorar la eficiencia de aplicación del secuestrante de H₂S y se instaló otro sistema de inyección en la corriente dulce LPG a la salida de la columna extractora, este punto se encuentra aguas arriba del punto de mezcla de las corrientes de nafta, gasóleo y LPG, lo que permite mayor tiempo de residencia para que el químico actúe eficientemente.

El punto de dosificación en la corriente de LPG funciona como dosificación primaria y el punto de mezcla de sincrudo funciona como dosificación secundaria de contingencia, en caso de que la concentración del H₂S en el sincrudo, salga fuera de especificación. Las dosificaciones del secuestrante de H₂S no han tenido una tasa fija de dosificación esto puede deberse a las variaciones en los flujos de LPG que se envían hacia la columna de extracción.

El tratamiento químico de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG, requiere ser evaluada, a fin de establecer una dosificación estándar en esta corriente y recomendar dosis para el punto de contingencia en sincrudo. A través de pruebas operacionales y análisis de laboratorio a las corrientes involucradas en el proceso se tratará de conseguir la dosis de secuestrante de H₂S, para crear regulaciones en el consumo del químico y abaratar costos a la empresa.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Analizar la influencia del endulzamiento del LPG, sobre la dosificación de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG del mejorador Petrocedeño.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Describir las condiciones de operación, asociada al endulzamiento de la corriente de LPG y los puntos de dosificación de secuestrante de H₂S.
2. Establecer el efecto de las variaciones del flujo másico de la corriente de LPG que se envía a endulzamiento, sobre la dosificación de secuestrante de H₂S.
3. Verificar los factores operacionales que afecten el endulzamiento de la corriente de LPG, e influyan en la dosificación de secuestrante de H₂S.
4. Definir un rango de dosificación de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG, de acuerdo con las condiciones de operación de endulzamiento.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Navas, H. (2009), evaluó una formulación de secuestrante de H₂S aplicada al crudo producido en el distrito morichal, con un contenido de H₂S de 90ppm, el cual estaba fuera de especificación para la calidad de entrega en el puerto de embarque de Jose. Para disminuir las concentraciones de H₂S implemento la inyección del secuestrante L-526 de la empresa Lipesa (por ser el mas eficiente entre los que produce esta empresa), luego de las dosificaciones y pruebas de laboratorio se pudo reducir las concentraciones de H₂S hasta 5ppm, logrando las especificaciones de venta y seguridad. [1]

Ramírez, M. y Lemus, J. (2003), evaluaron distintas concentraciones de secuestrantes líquidos de H₂S, en un gasoducto que transportaba 8,3 millones de pie cúbicos estándar por día (MMPCED) de gas, el cual presentaba un contenido de H₂S menor a 100 ppm. El desempeño de cada producto aplicado fue determinado por la disminución del H₂S al final del gasoducto. [2]

Aular, B. (2007), con el propósito de alcanzar las especificaciones de una corriente de gas natural, realizó la simulación de un proceso de endulzamiento utilizando el simulador HYSYS para sensibilizar las variables de operación que permitiera alcanzar la calidad del producto final. Se simulo una torre de platos utilizó MDEA al 40 % en peso como solución para remover dióxido de carbono, y pudo determinar que las variables que mas se ven afectadas son el caudal y la temperatura de regeneración de la amina. [3]

Cumplido, Y. y Salazar, A. (2006), estudiaron la corrosión en una planta de endulzamiento de gas natural, en donde evaluaron concentraciones de H_2S y CO_2 , para determinar la velocidad de corrosión, con lo cual observaron que la velocidad de corrosión disminuía a medida que se aumentaba el diámetro de la tubería. Propusieron el uso de inhibidores de corrosión para mitigar el proceso de corrosión. [4]

Este trabajo contemplará el análisis de las variaciones en los flujos másicos de la corriente de LPG dulce, como influencia en la dosificación de secuestrante de H_2S sobre esta corriente, se determinara la dosis de secuestrante que permita conseguir los niveles más bajos de concentración de H_2S en la corriente de LPG dulce, además permita de acuerdo con las condiciones de operación del sistema.

2.2 Descripción de las unidades de hidropocesos del mejorador Petrocedeno

2.2.1 Función de la unidad de hidrotatamiento de naftas y destilados (NDHDT)

La función Principal de la unidad NDHDT es la de mejorar las propiedades de los cortes livianos y medianos provenientes de las unidades de Destilación Atmosférica y Vacío (CDU y VDU respectivamente), Coquificación Retardada y Recuperación de Gases de Coquificación (DCU y GRU respectivamente), a través de reacciones de hidrogenación, desulfuración y desnitrificación. La necesidad de la unidad de hidrotatamiento radica en ofrecer un crudo mejorado con un bajo contenido de azufre residual, nitrógeno y una alta gravedad °API entre otras propiedades. [5]

2.2.1.1 Corrientes de proceso de NDHDT

La unidad de hidrotratamiento de nafta y destilados (2100) consiste básicamente en dos trenes de reacción (ver figura 2.1), un primer tren procesa una mezcla de hidrocarburos livianos (LPG y nafta) procedentes de la unidad de destilación atmosférica (CDU) y la unidad de recuperación de gases de coque (GRU) respectivamente, y un segundo tren que se encarga de una mezcla de hidrocarburos líquidos livianos conformados por gasóleo directo (SRGO), gasóleo liviano de vacío (LVGO) y gasóleo de reciclado liviano (LCGO), todas estas corrientes provenientes respectivamente de las unidades de Destilación Atmosférica (CDU), Vacío (VDU) y Coquificación Retarda (DCU).

La unidad de hidrotratamiento se alimenta, además con una corriente de hidrógeno gaseoso, que se divide en hidrógeno de alta (94 bar) y baja (47 bar) presión. La corriente de alta presión de hidrógeno es enviada desde el compresor de reposición de hidrógeno ubicado en la unidad de hidrocraqueo moderado (MHC), al reactor de desdiazación del primer tren y la corriente de hidrógeno de baja presión es enviada desde el compresor de reciclado, ubicado en la unidad de hidrotratamiento de nafta y destilados (NDHDT), a el reactor de nafta del primer tren y al reactor de destilados del segundo tren. [5]

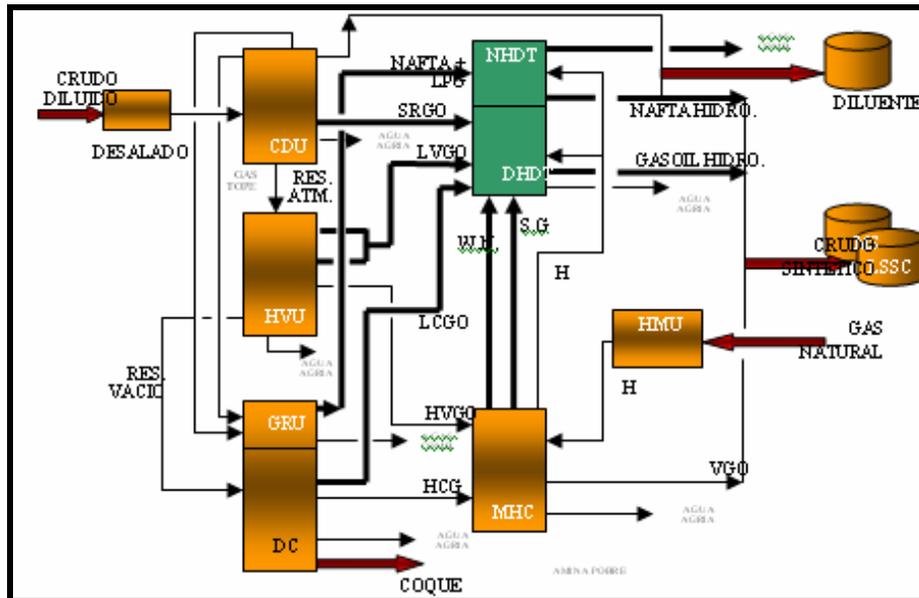


Figura 2.1 Esquema del proceso para la obtención del crudo mejorado, donde se observa la unidad de NDHDT (color verde) y su relación con las otras unidades.

La unidad de hidrotratamiento de naftas y destilados se divide en secciones, tales como reacción, separación, fraccionamiento y endulzamiento (ver figura 2.2), esta distribución permite comprender la función de los equipos dentro del proceso y la interacción que existe entre ellos.

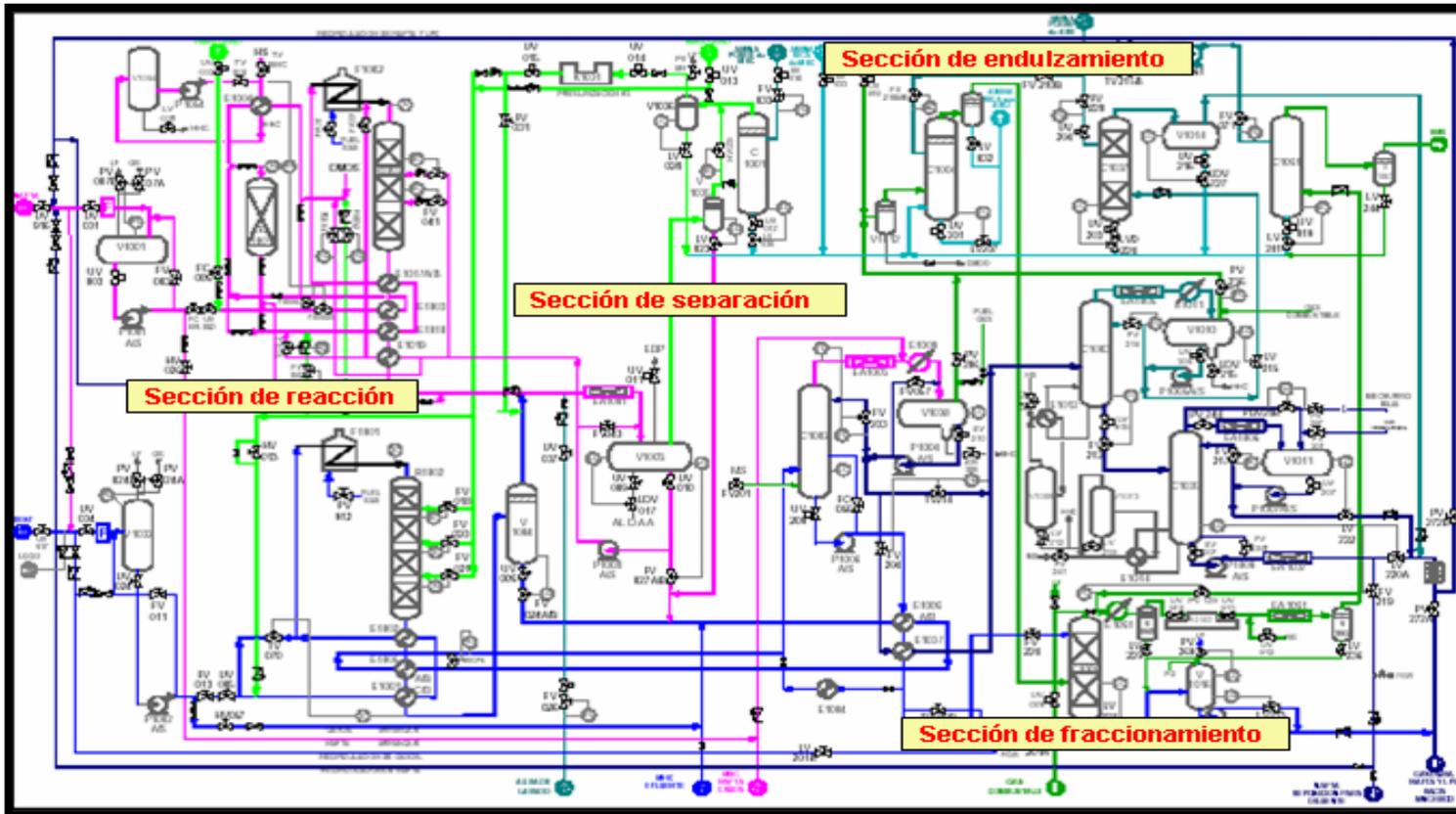


Figura 2.2 Diagrama simplificado de la unidad de hidrot ratamiento de naftas y destilados (NDHDT), donde se muestran las diferentes secciones de la unidad.

2.2.1.2 Sección de reacción de NDHDT

Esta sección está conformada por dos trenes de reacción en paralelo, el primer tren está constituido por los reactores de desdianización y de nafta, el segundo tren por el reactor de gasóleo, los efluentes de estos reactores son mezclados y enviados a la sección de separación y posteriormente a la sección de fraccionamiento, donde se obtienen los subproductos nafta, gasóleo liviano y LPG, los cuales se mezclan para formar el crudo sintético (sincrudo) de NDHDT.

2.2.1.2.1 Sección de reacción de nafta (NHT)

Esta sección representa el primer tren de reacción (ver figura 2.3), el cual recibe la corriente de alimentación constituida por la mezcla de nafta y LPG, la alimentación es bombeada y mezclada con la corriente de hidrógeno de alta presión proveniente de la descarga de la segunda etapa del compresor de reposición de hidrógeno, ubicado en la unidad de Hidrocraqueo Moderado (MHC).

En el reactor de desdianización, opera a 165 °C y 66 bar, donde se llevan a cabo reacciones, principalmente de eliminación de dobles enlaces carbono-carbono por hidrogenación de las poli-olefinas y los compuestos poli-insaturados presentes en la alimentación. Este reactor posee un lecho catalítico soportado sobre bolas de alúmina.

El reactor de hidrotratamiento de nafta, opera a 280 °C y 56 bar, este posee tres lechos catalíticos soportados sobre bases de alúmina, en la entrada del segundo y tercer lecho ingresa una corriente de hidrógeno de enfriamiento para que el gradiente de temperatura de los lechos tenga un máximo de 20 °C, dentro de este reactor ocurren reacciones de hidrogenación (saturación de olefinas), desulfuración (remoción de azufre), desnitrificación (remoción de nitrógeno), desoxigenación (remoción de oxígeno) y absorción de metales. [5]

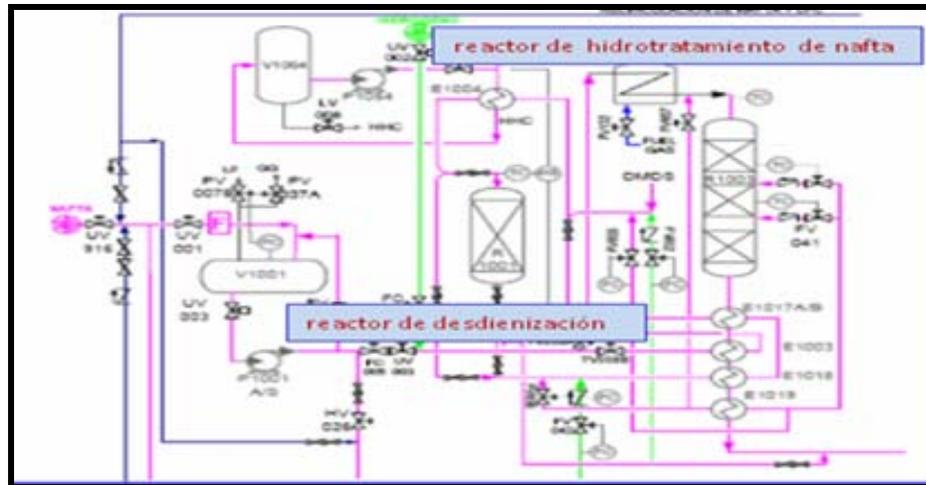


Figura 2.3 Sección de reacción de naftas (reactores de desdientización e hidrotratamiento de nafta).

El máximo rendimiento de productos de los efluentes de los reactores se consigue limitando las reacciones indeseables, tales como el hidrocrqueo, hidrogenación de compuestos oxigenados y sobre todo la coquificación, ya que son causantes de las pérdidas de actividad del catalizador de los reactores.

2.2.1.2.2 Sección de reacción de gasóleos (DHT)

Esta sección representa el segundo tren de de reacción (ver figura 2.4) el cual recibe la corriente de alimentación conformada por la mezcla de destilados livianos (SRGO, LVGO y LCGO) provenientes de las unidades de destilación y coquificación respectivamente, existe la posibilidad de tener como alimentación a esta sección la corriente que normalmente alimenta la sección de reacción de nafta, pero esto no es aplicación habitual del proceso.

El reactor de gasóleo es de flujo descendente y posee cuatro lechos, soportados cada uno sobre un colchón de bolas de alúminas, por debajo del primer,

segundo y tercer lecho ingresa una corriente de hidrógeno para enfriamiento, proveniente del compresor de reciclaje con el fin de enfriar el flujo de proceso que deja un lecho e ingresa al siguiente quedando fijado un gradiente máximo permitido de 20 °C para el incremento de temperatura del lecho. [5]

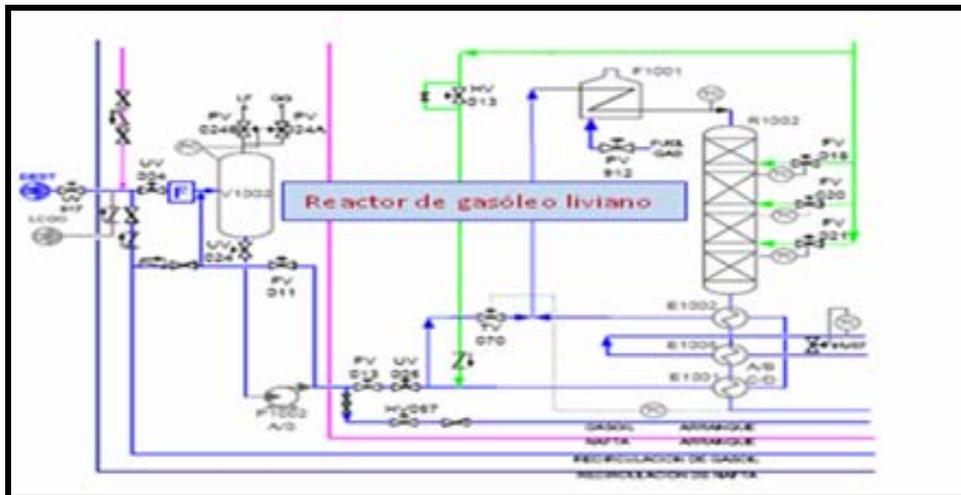


Figura 2.4 Sección de reacción de gasóleos (reactor de gasóleo).

Las reacciones que se llevan a cabo en el reactor de gasóleo son de la misma naturaleza que las descritas para la sección de nafta, solo que todas las reacciones tiene lugar dentro de un único reactor debido a las características de la alimentación, ya que es un poco más pesada que el tren de nafta.

2.2.1.3 Sección de separación y fraccionamiento de NDHDT

Las corrientes de productos de los reactores (efluentes) son enfriadas por medio de intercambio de calor con la carga de alimentación a los reactores, posteriormente se envía hacia los tambores separadores de alta presión frío y caliente (ver figura 2.5), de donde posteriormente son mezcladas las corrientes y enviadas hacia la sección de fraccionamiento. [5]

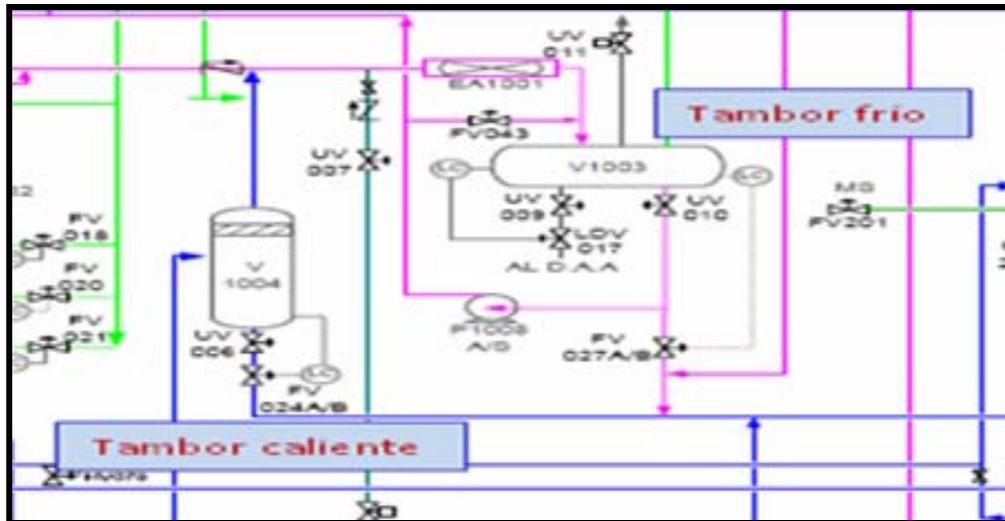


Figura 2.5 Sección de separación (tambor separador de alta presión en frío y caliente).

El tambor separador en frío de alta presión, recibe los efluentes de los reactores de desdiazación y nafta donde mediante un proceso de expansión a presión constante se separan tres corrientes, hidrocarburos gaseosos, líquidos y agua, la corriente de hidrocarburo líquida es enviada a la sección de fraccionamiento y la gaseosa a endulzamiento. Por otra parte el tambor separador caliente de alta presión, recibe la corriente efluente del reactor de gasóleo, donde ocurre una expansión súbita de los hidrocarburos, obteniéndose dos fases una gaseosa y otra líquida que se envía a mezcla con la corriente líquida del tambor separador en frío para alimentar a la sección de fraccionamiento.

La sección de fraccionamiento tiene por objetivo remover los cortes de hidrocarburos livianos de las corrientes líquidas hidrotratadas en los reactores, removiendo productos contaminantes para estas corrientes como lo son el H_2S , CO_2 , NH_3 , ya que se desea obtener un producto de alta calidad que tenga un amplio campo de venta en el mercado.

La sección de fraccionamiento es común para ambos trenes de producción (ver figura 2.6), la cual esta conformada por una columna despojadora, estabilizadora de nafta y la separadora de naftas, de cada una de estos equipos se obtienen los cortes de hidrocarburos que conforman el sincrudo. [5]

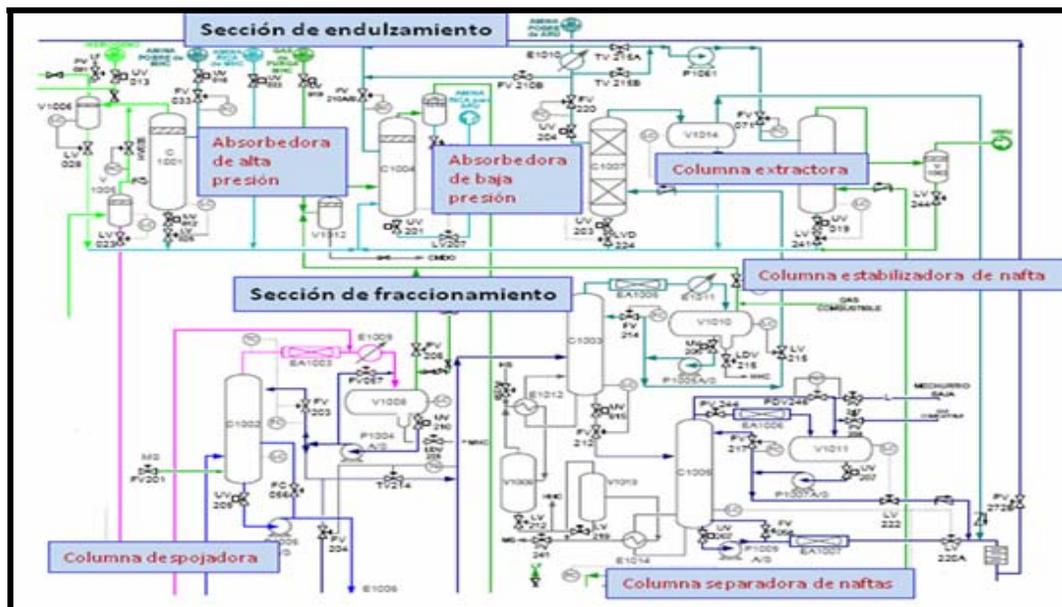


Figura 2.6 Sección de fraccionamiento y endulzamiento (columnas fraccionadoras y absorbedoras).

2.2.1.3.1 Columna despojadora

La columna despojadora, es el equipo principal de la sección de fraccionamiento, recibe la carga que proviene de los efluentes de los reactores e ingresa, en este equipo se obtiene por el tope una corriente de hidrocarburos livianos (nafta), H_2S , NH_3 y CO_2 , la separación se logra con la ayuda de una corriente de vapor de media que ingresa por el fondo de la columna por debajo del último plato. La corriente de hidrocarburos livianos y otros gases que sale por el tope, se

envía hacia la columna estabilizadora de nafta y la corriente que sale por el fondo de la despojadora (gasóleo liviano) se envía a mezcla con las corrientes de nafta y LPG, que se producen en esta sección. [5]

2.2.1.3.2 Columna estabilizadora de nafta

La columna estabilizadora, procesa la corriente de nafta que proviene de la columna despojadora, de la cual se obtiene por el fondo la nafta estable que posteriormente se envía a la columna separadora de naftas (liviana y pesada), por el tope de la columna se obtiene una corriente de hidrocarburos más livianos LPG (gas licuado de petróleo), esta corriente se envía hacia endulzamiento ya que la composición de H_2S en esta corriente es muy elevada H_2S como para enviarla directamente a mezcla, ya que ocasionaría que la concentración de H_2S en el sincrudo salga de especificación ($<10ppm$).

2.2.1.3.3 Columna separadora de naftas

La columna separadora de naftas, procesa la carga de nafta estabilizada que proviene del fondo de la columna estabilizadora, se separa la nafta liviana de la nafta pesada, estabilizando sus propiedades, la nafta pesada es usada como diluyente, mientras que la nafta liviana es enviada al punto de mezcla con el gasóleo liviano y el LPG dulce en NDHDT, y posteriormente se mezclan con la corriente del gasóleo pesado que se produce en la unidad de Hidrocraqueo Moderado (MHC).

2.2.1.2 Sección de endulzamiento de NDHDT

La sección tiene como objetivo, endulzar las corrientes de gases residuales provenientes de las de los tambores de cabecera de las columnas despojadoras y la

estabilizadora de nafta, además tratar la corriente de LPG en una columna de extracción líquida, ya que esta corriente se envía la mezcla de sincrudo. [5]

2.2.1.2.1 Columna absorbadora de amina de alta presión

La columna absorbadora de alta presión, endulza los gases provenientes del tambor separador en frío de alta presión, con una corriente de amina pobre que llega desde MHC, la amina rica se envía a la columna absorbadora de baja presión.

2.2.1.2.2 Columna absorbadora de amina de baja presión

La columna absorbadora de amina de baja presión, procesa las corrientes de gases residuales de la columna despojadora y la columna estabilizadora de nafta, poniéndose en contacto con una corriente de amina pobre, para remover los gases ácidos, esta columna tiene una segunda función de colectar la amina rica que desciende de la misma columna y la proveniente de el absorbador de alta presión y del extractote amina/LPG, toda esta amina es enviada luego a la unidad recuperadora de amina (ARU).

2.2.1.2.3 Columna extractora de Amina/LPG

La columna extractora de amina/LPG, procesa la corriente de LPG que proviene de la columna estabilizadora de nafta, el LPG ingresa por la parte inferior de la columna y asciende por diferencia de densidad con la amina, mientras la amina desciende hasta el fondo por ser más pesada, removiendo los componentes ácidos presentes en el LPG, la acción de remoción de los componentes ácidos por parte de la amina es la misma que en las columnas de absorción pero la diferencia es que aquí ambas fases se encuentran líquidas.

2.2.2 Función de la unidad de hidrocrqueo moderado (MHC)

La unidad de hidrocrqueo moderado (2300/2400), tiene como finalidad es reducir el contenido de azufre y nitrógeno, así como hidrogenar los compuestos insaturados presentes en las corrientes de gasoil pesado producido en las unidades de destilación atmosférica, vacío y coquificación. Por medio de reacciones, se transforman las moléculas grandes de hidrocarburos mediante la adición de hidrógeno. Básicamente ocurren las mismas reacciones que se producen en los reactores de NDHDT (desnitrificación, desoxigenación, desulfuración) sólo que se manejan corrientes de hidrocarburos mucho más pesadas que las que se procesan en NDHDT.

2.2.2.1 Corrientes de proceso de MHC

- La corriente de alimentación integrada por una mezcla de hidrocarburos pesados es almacenada en un tanque de alimentación. Este tanque se encuentra ubicado en el área de almacenaje intermedio y recibe corrientes desde DCU y VDU, en el cual se mezcla una corriente de Gasóleo de Vacío (HVGO) proveniente de VDU (78,5%) y Gasóleo de Reciclo Pesado (HCGO) proveniente de DCU (21,5%). Existe la posibilidad de tener corrientes de alimentación alternas en el caso de que NDHDT esté fuera de servicio (ver figura 2.7).
- La unidad de hidrocrqueo moderado, recibe una corriente de hidrógeno proveniente de la unidad de manufactura de hidrógeno (HMU), el cual llega al compresor de reposición, que distribuye el hidrógeno que necesitan tanto las unidades de hidrotatamiento de naftas y destilados como en la de hidrocrqueo moderado, el compresor trabaja por dos etapas una de baja presión a 47 bar y una de alta presión a 94 bar. [5]

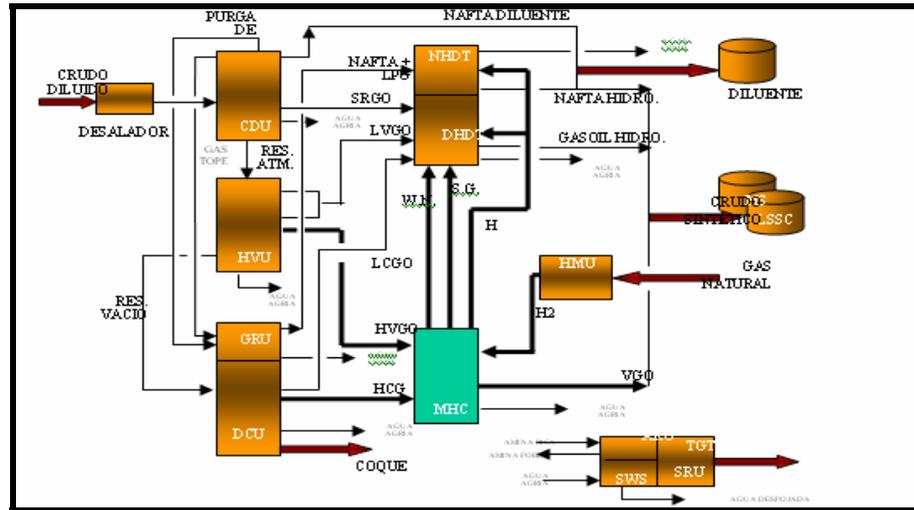


Figura 2.7 Esquema del proceso para la obtención del crudo mejorado, donde se observa la unidad de MHC (color verde) y su relación con las otras unidades.

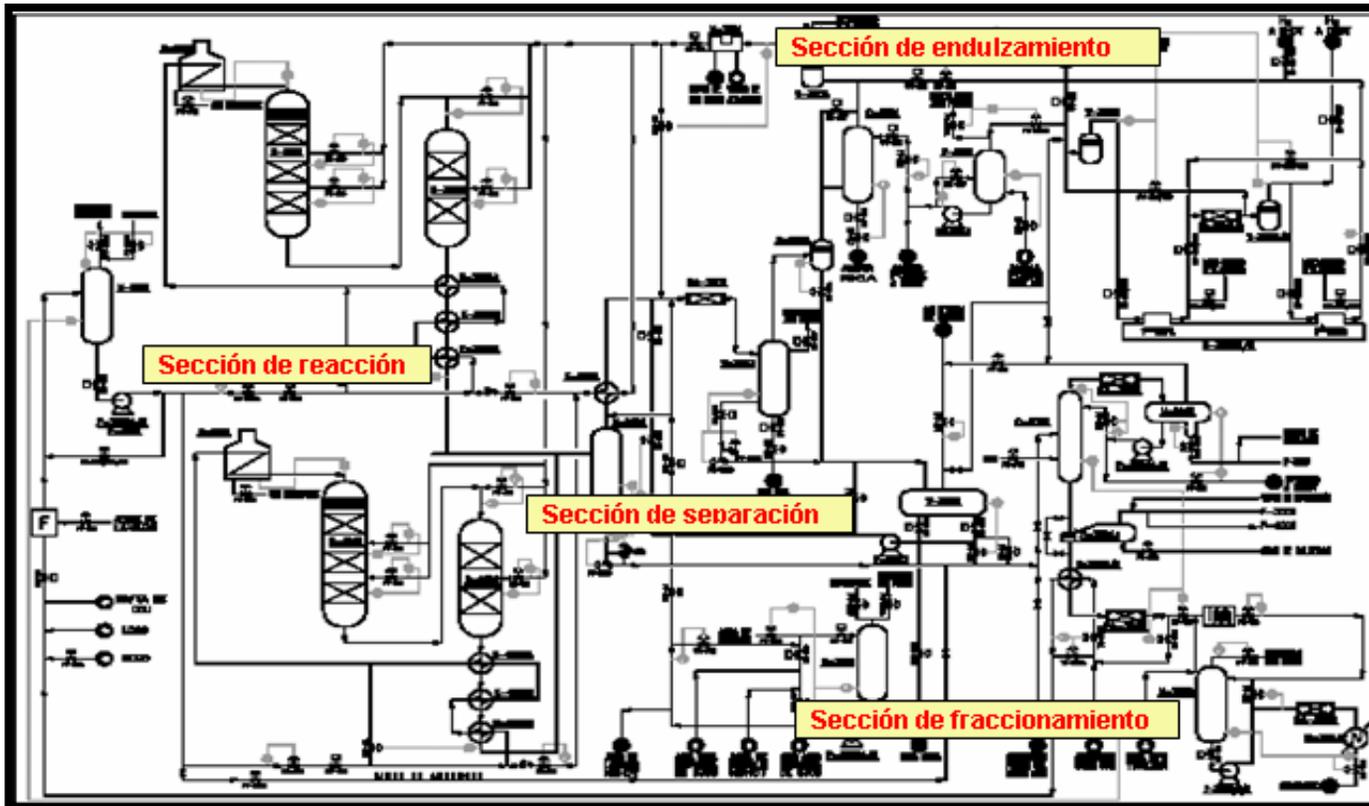


Figura 2.8 Diagrama simplificado de la unidad de hidrocrqueo moderado (MHC), donde se muestran las secciones de operación de la unidad.

2.2.2.2 Sección de reacción de MHC

Esta sección esta conformada por dos trenes idénticos de reacción en paralelo (2300/2400), respectivamente (ver figura 2.9), en estos trenes se encuentran dos reactores en serie de hidrocrqueo e hidrotratamiento en estos reactores ocurren reacciones de hidrotratamiento y principalmente de hidrocrqueo, ya que se alimentan moléculas de hidrocarburos más pesados que requieren mayor cantidad de energía para ser transformadas.

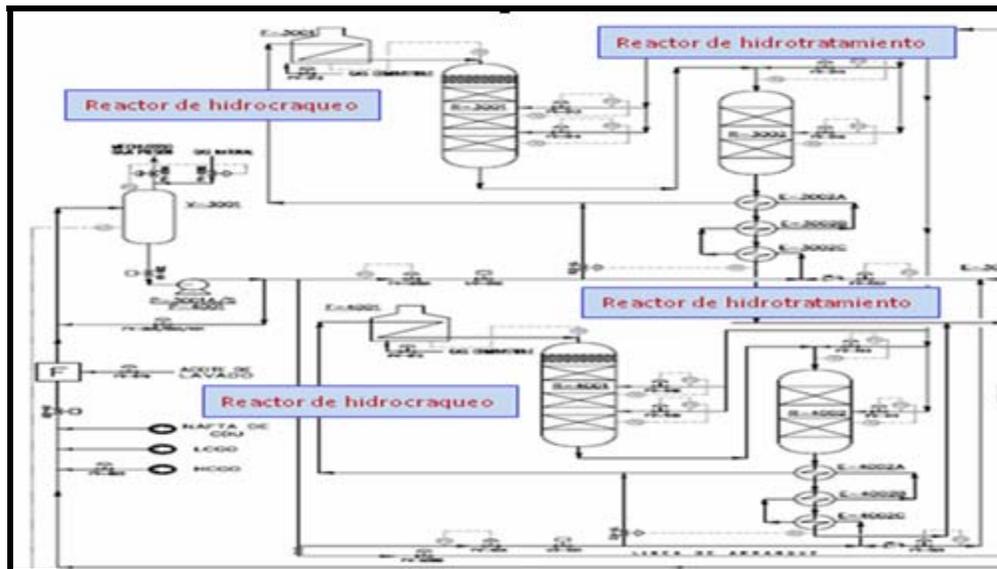


Figura 2.9 Sección de reacción de MHC (reactores de hidrocrqueo e hidrotratamiento).

La alimentación que ingresa a la sección de reacción, se divide en un 50% para cada tren, en cada reactor ocurren reacciones de hidrodensnitrificación, hidrodensulfuración, hidrodensoxigenación. Las reacciones de hidrogenación e hidrocrqueo se caracterizan porque requieren mucha energía (alta temperatura), son muy exotérmicas, se favorecen por alta presión y consumen mucho hidrógeno, además requieren de uso de catalizadores para su facilidad. Las reacciones de

hidrogenación y de hidrocrackeo, sirven para disminuir las olefinas y los poli-aromáticos de las corrientes y además prevenir la formación de coque y la liberación de metales, ya que tienden a desactivar los catalizadores.

2.2.2.3 Sección de separación y fraccionamiento de MHC

Las corrientes de productos de los reactores del primer y segundo tren, son enfriadas por medio de intercambio de calor con la carga de alimentación a los reactores, estas se mezclan y posteriormente se envían hacia los tambores separadores de alta presión frío y caliente (ver figura 2.10), desde aquí se envían luego a la sección de fraccionamiento.

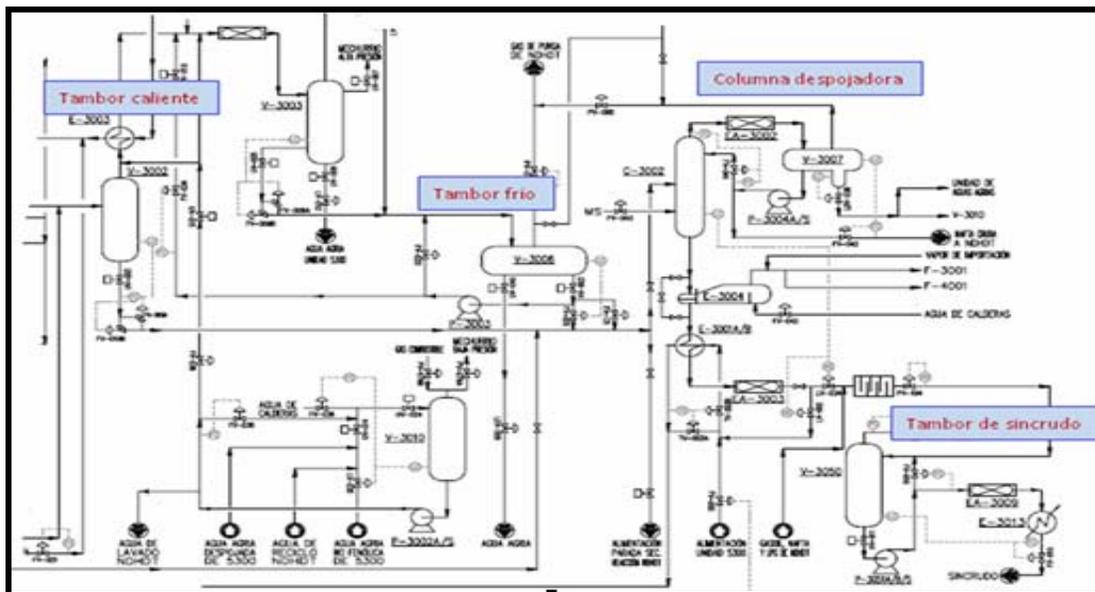


Figura 2.10 Sección de separación y fraccionamiento (columna despojadora y tambores de alta y baja presión).

El fraccionamiento, cuenta con una columna de despojamiento con vapor de media, el cual ingresa por la parte inferior de la columna y separa los componentes

livianos de los pesados, obteniéndose la nafta cruda por el tope de la columna, la cual se envía a la unidad de hidrotreatmento, específicamente a la sección de fraccionamiento, mientras que por el fondo de la columna se obtiene el gasóleo hidrocraqueado que se envía directamente a mezcla para formar el crudo sintético (sincrudo). [5]

2.2.2.4 Sección de endulzamiento de MHC

Cuenta con una columna de absorción con amina, cuya función principal es la de remover los componentes ácidos de las corrientes de gases proveniente de los tambores de separación de alta presión frío y caliente, además esta sección recibe el flujo de amina desde ARU, el cual se distribuye a la unidad de hidrotreatmento a la sección de de endulzamiento.

2.3 Sulfuro de hidrógeno (H₂S)

2.3.1 Gas ácido

Al H₂S y al CO₂ se les denomina gases ácidos del gas natural. En muchos campos de donde es extraído el gas natural la presencia de estos compuestos es elevada los cuales le dan la denominación de “amargo” al gas natural. El ácido sulfhídrico, también conocido como sulfuro de hidrógeno, tiene la característica de tener un desagradable olor y ser muy tóxico.

La presencia de H₂S debe ser tomada como un problema crítico tanto para las personas como para los equipos e instalaciones involucradas en los procesos de producción de petróleo y combustibles debido a que el H₂S es un gas altamente tóxico, inflamable, corrosivo, de mayor densidad que el aire y el cual es frecuente

encontrar tanto en los campos como en las refinerías de petróleo. Los niveles observados van desde trazas de H₂S hasta valores por encima de 1000 ppm. [6]

2.3.2 Propiedades

El sulfuro de hidrógeno tiene una estructura similar a la del agua (figura 2.11), sin embargo el azufre no es tan electronegativo como el oxígeno, por lo que el H₂S no es tan polar como el agua, lo que representa unas fuerzas intermoleculares relativamente más bajas que las que presenta el agua. Sus propiedades físicas y químicas mostradas en la tabla 2.1, evidencia puntos de ebullición y fusión menores a los que posee el agua, así como también presenta una densidad menor que la del aire. [1]

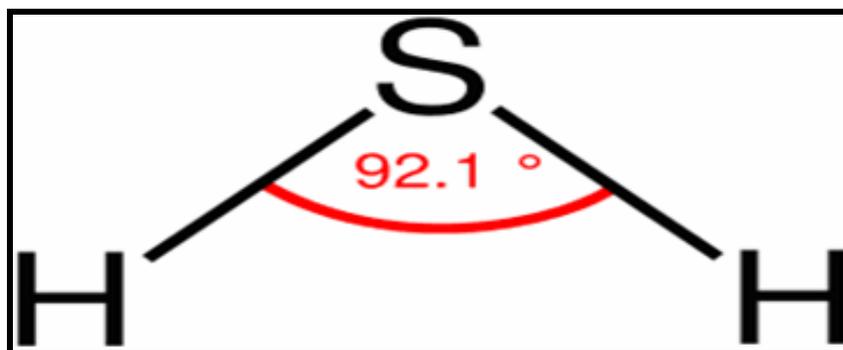


Figura 2.11 Estructura molecular del H₂S (sulfuro de hidrógeno).

Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas del H₂S (sulfuro de hidrógeno) [6].

Sulfuro de Hidrógeno

Color	Incoloro	Volumen específico. (21°C, 1 atm)	11,2 Pie ³ /lb
Olor	Huevo podrido	Densidad del líquido (0°C)	1,54 g/l
Olor detectable al humano	0,0094 ppm	Solubilidad en agua (20°C)	2,9%
Punto ebullición	-61 °C	pH (solución saturada)	4,5
Punto congelamiento	-86 °C	Límites mezcla explosiva	4,3 – 46 %
Presión vapor (25°C)	15200 mm Hg	Auto ignición	260°C
Densidad del vapor (aire=1)	1,189 g/mL	Masa molecular	34,08g/mol

2.3.3 Efectos del H₂S

2.3.3.1 Sobre el ambiente

Los efectos de venteo de gases a la atmósfera solo pueden ser evaluados en gran escala y a largo plazo, pues hay pocas fuentes de emisión tan grandes como para resultar responsables directamente de efectos identificables. La suma de contribuciones pequeñas, sin embargo, produce efectos notables a largo plazo. Esta característica de la contaminación atmosférica hace que las medidas de cuidado ambiental sean difíciles de aceptar y adoptar, tanto por los gobiernos como por la población. [7]

La emisión de compuestos de azufre, como SO₂ (dióxido de azufre) resultante de la combustión masiva de combustibles con azufre, es responsable de daños importantes a la vegetación y a las propiedades circundantes a la fuente. El mecanismo responsable de este daño es llamado “lluvia ácida”. El SO₂ se transforma en la atmósfera en ácido sulfúrico, que luego regresa a la superficie con la lluvia en las zonas cercanas a la emisión, donde la concentración de SO₂ es alta.

Los ejemplos más conocidos de estas fuentes de contaminación son plantas de procesos o de generación de energía, donde el combustible utilizado es carbón con

alto contenido de azufre. La quema de gas natural con H₂S podría producir efectos similares dependiendo de la escala. [7]

2.3.3.2 Sobre las personas

Con relación a la toxicidad del H₂S (tabla 2.2), es un gas de fácil percepción por su olor característico, pero presenta un inconveniente, ya que la exposición prolongada a los gases hace el sentido del olfato inoperante. Reacciona con las enzimas en la corriente sanguínea e inhibe la respiración celular. Las exposiciones a bajas concentraciones de gas pueden irritar las vías respiratorias y causar hinchazón alrededor de los ojos. El sulfuro de hidrógeno es más pesado que el aire, por lo que tiende a acumularse en zonas bajas, lo que aumenta su peligrosidad. Es un gas combustible en concentraciones de 4 a 45 % en volumen de aire.

Los efectos fisiológicos del gas sobre el organismo dependen de la concentración, del tiempo de exposición, de la frecuencia de exposición, y del individuo. El mayor peligro reside en su acción paralizante sobre la respiración.

Si se quema gas con H₂S, (en motores, antorchas, quemadores, hornos, etc.) se producirá SO₂ como subproducto de la combustión. Éste gas es también tóxico, produciendo irritación del tracto respiratorio superior, inflamación de mucosas, tos y ardor en los ojos en concentraciones de hasta 100 ppm. Puede producir bronquitis, neumonía crónica o muerte por asfixia en concentraciones mayores y exposiciones prolongadas. [1]

Tabla 2.2 Efectos del H₂S (sulfuro de hidrógeno) sobre la salud [6].

Niveles de H ₂ S (ppm)	Efectos en los seres humanos
< 0.1 ppm	Olor perceptible.

3 a 5 ppm	Olor fácilmente detectable.
10 ppm	Posible irritación ocular. Valor límite máximo para exposición prolongada.
27 ppm	Olor fuertemente desagradable.
100 ppm	Severa irritación ocular y respiratoria, pérdida del olfato de 2 a 5 minutos.
200 ppm	Muy severa irritación ocular y respiratoria, dificultad para respirar en 60 minutos.
500 ppm	Mareos, dificultad para respirar en 30 min. Posible muerte en 60 minutos.
700 ppm	Pérdida conciencia en 15 minutos, daño cerebral y muerte.
1000 ppm	Permanente daño cerebral, muerte.

2.3.3.3 Efectos del H₂S en la industria petrolera

Tanto el H₂S proveniente de la formación de un yacimiento, como el originado de la actividad de bacterias sulfato reductora, puede estar presente distribuido en las fases gas, crudo y agua, generando serios problemas de corrosión y provocando fallas de los materiales en el corto plazo. Las zonas críticas a monitorear y proteger, en un sistema de gas, son principalmente las zonas húmedas y en contacto con agua conteniendo H₂S, tales como separadores, trampas de agua, etc. [3]

Los tipos de corrosión normalmente observados son:

2.3.3.3.1 Corrosión general y pitting (picadura)

La presencia de H₂S promueve la reacción anódica de disolución y picado del acero y además actúa despolarizando las zonas catódicas, favoreciendo aún más la

corrosión. Generalmente se puede observar la formación de una película negra de sulfuro de hierro que puede disminuir la velocidad de corrosión en algunos casos y además ocultar fallas latentes del material las cuales pueden aparecer repentinamente cuando se realizan trabajos de limpieza y mantenimiento de los equipos y líneas. [3]

2.3.3.3.2 Stress sulfide corrosion cracking – hydrogen blistering

El metal de las instalaciones puede sufrir fragilización y falla por efecto de la absorción molecular de hidrógeno proveniente de la disociación H_2S presente sobre la superficie metálica y Muchas de las fallas observadas se encuentran en metales de alta dureza, sometidos a condiciones de stress. En condiciones de alta velocidad de penetración de H_2 , el metal puede llegar a presentar ampollamiento, acelerando el tiempo de deformación y rotura. Las variables principales que afectan la absorción de H_2 y la fragilización del metal son: pH, concentración de H_2S , temperatura y condición de la superficie metálica. [3]

2.2.3.3.3 Corrosión microbiológica

La presencia de bacterias reductoras de sulfatos (BRS) principalmente en zonas de baja velocidad y en ausencia de oxígeno, como son tanques de proceso o almacenamiento, producen altas tasas de corrosión en cortos períodos. La actividad microbiológica transforma los iones sulfatos contenidos en el agua a ácido sulfhídrico provocando el ataque del material formando continuas películas de sulfuro de hierro. [3]

2.4 Proceso de endulzamiento

El endulzamiento se hace con el fin de remover el H_2S y el CO_2 del de los gases combustibles. Como se sabe el H_2S y el CO_2 son gases que pueden estar presentes en el gas combustible y en algunos casos, especialmente el H_2S , ocasionan problemas en el manejo y procesamiento del gas; por esto hay que removerlos para llevar el contenido de estos gases ácidos a los niveles exigidos por los consumidores. [8]

2.4.1 Etapas generales de un proceso de endulzamiento

2.4.1.1 Endulzamiento

Se remueve por algún mecanismo de contacto el H_2S y el CO_2 al gas. Esto se realiza en una unidad de endulzamiento y de ella sale el gas libre de estos contaminantes, o al menos con un contenido de estos igual o por debajo de lo aceptable. [8]

2.4.1.2 Regeneración

En esta etapa la sustancia que removió los gases ácidos se somete a un proceso de separación donde se le remueve los gases ácidos con el fin de poderla reciclar para volver a utilizarse en la etapa de endulzamiento. Los gases que se deben separar son obviamente en primer lugar el H_2S y el CO_2 pero también es posible que haya otros compuestos sulfurados como mercaptanos (RSR), sulfuros de carbonilos (SCO) y bisulfuro de carbono (CS_2). [8]

2.4.1.3 Recuperación del azufre

Como el H_2S es un gas altamente tóxico y de difícil manejo, es preferible convertirlo a azufre elemental, esto se hace en la unidad recuperadora de azufre. Esta unidad no siempre se tiene en los procesos de endulzamiento pero cuando la cantidad de H_2S es alta se hace necesaria. En la unidad recuperadora de azufre se transforma del 90 al 97% de H_2S en azufre sólido o líquido. [8]

2.4.1.4 Limpieza del gas de cola

El gas que sale de la unidad recuperadora de azufre aún posee de un 3 a un 10% del H_2S removido del gas combustible y es necesario retirarlo de este, dependiendo de la cantidad de H_2S y las reglamentaciones ambientales y de seguridad. La unidad de limpieza de gas de cola continua la remoción de H_2S bien sea transformándolo en azufre o enviándolo a la unidad recuperadora de azufre, esta unidad sólo existirá si existe la unidad recuperadora. [8]

2.4.1.5 Incineración

Aunque el gas que sale de la unidad de limpieza del gas de cola posee entre 0,3 y 1% del H_2S removido, aún así no es recomendable descargarlo a la atmósfera y por eso se envía a la unidad de incineración donde mediante combustión el H_2S es convertido en SO_2 , un gas esmeros contaminante que el H_2S . [8]

2.5 Tipos de procesos de endulzamiento

Los procesos que se aplican para remover H_2S y CO_2 se pueden agrupar en cinco categorías de acuerdo a su tipo y pueden ser desde demasiado sencillos hasta

complejos dependiendo de si es necesario recuperar o no los gases removidos y el material usado para removerlos. En algunos casos hay regeneración con recobro y en otros no. Entre las categorías tenemos: [9]

2.5.1 Absorción química

Estos procesos se caracterizan porque el gas agrio se pone en contacto en contracorriente con una solución en la cual hay una sustancia que reacciona con los gases ácidos. El contacto se realiza en una torre conocida como contactora, en la cual la solución entra por la parte superior y el gas entra por la parte inferior. Las reacciones que se presentan entre la solución y los gases ácidos son reversibles y por tanto la solución al salir de la torre se envía a regeneración. Los procesos con aminas son los más conocidos de esta categoría y luego los procesos con carbonato.

El punto clave en los procesos de absorción química es que la contactora sea operada a condiciones que fueren la reacción entre los componentes ácidos del gas y el solvente (bajas temperaturas y altas presiones), y que el regenerador sea operado a condiciones que fueren la reacción para liberar los gases ácidos (bajas presiones y altas temperaturas). [9]

2.5.1.1 Procesos con aminas

Las aminas que tienen un mayor interés comercial para ser usadas en la purificación del gas natural son la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y la metildietanolamina (MDEA). La trietanolamina (TEA) ha sido desplazada, debido principalmente a su baja capacidad de absorción (por su elevada masa molecular), su baja reactividad (como amina terciaria), y su poca estabilidad. Cada tipo de amina tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo amino. Generalmente se puede

considerar que el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor e incrementar la solubilidad en agua, mientras que el grupo amino proporciona la alcalinidad necesaria en soluciones acuosa para dar lugar a la absorción de gases ácidos.

La selección del tipo de amina adecuada para el proceso de endulzamiento, son fundamentalmente las condiciones de operación del proceso tales como la presión, los rangos de temperaturas de operación, la composición del gas a tratar y finalmente la pureza del gas deseado. En algunos casos los requerimientos finales del proceso pueden ser conseguidos por más de una solución técnicamente viable, por lo que se requiere una posterior evaluación económica. [3]

2.5.1.1.1 MEA (Monoetanolamina)

La monoetanolamina (MEA), es una amina primaria, es la más reactiva de las etanolaminas y además es la base más fuerte de todas las aminas. La MEA ha tenido un uso difundido especialmente en concentraciones bajas de gas ácido. Tiene una masa molecular de 61,08 lb/lbmol, el cual se considera pequeño, es por ello, que la MEA tiene la mayor capacidad de absorción de gases ácidos (sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono). Esto significa menor tasa de circulación de la MEA para remover una determinada concentración de los gases ácidos, de un gas de alimentación. La utilización de la MEA no se recomienda, cuando hay presencia de impurezas tales como COS, CS₂ y O₂. Con todos estos compuestos se forman productos de degradación, los cuales deben ser removidos añadiendo una solución alcalina, además un sistema de recuperación. [3]

Con la MEA se logran concentraciones muy bajas de CO₂/H₂S, y es suficiente en procesos donde la presión parcial del gas en la corriente de entrada es baja. La corrosión y la formación de espuma son los principales problemas de operacionales de la MEA, las soluciones de monoetanolamina son más corrosivas que otras

soluciones de aminas, especialmente cuando la concentración es superior de 20 %p/p y las soluciones absorben grandes cantidades de gases ácidos. La concentración porcentual en %p/p, tiene un máximo valor de 15%, por lo que requiere grandes cantidades de calor de solución en el sistema, conllevando a una alta demanda calorífica, en el proceso. Técnicamente es muy estable sin embargo, la presión de vapor de la MEA es mayor que otras aminas en iguales temperaturas. Esto puede incrementar las pérdidas por vaporización, a veces se requiere un lavado con agua del flujo de gas desulfurizado con el fin de reducir las pérdidas por evaporación. Para mantener el proceso de corrosión bajo, se requiere que la concentración de la solución y la carga del gas ácido en la solución deben mantenerse suficientemente bajos, para que eviten la formación de bicarbonatos (HCO_3^-) y carbonatos (CO_3^{2-}), compuestos altamente corrosivos no regenerativos. [3]

2.5.1.1.2 DEA (Dietanolamina)

Las soluciones acuosas de dietanolamina han sido usadas durante muchos años para el tratamiento de gases de refinería que contienen normalmente apreciables cantidades de COS y CS_2 , además de H_2S y CO_2 . Las aminas secundarias son mucho menos reactivas con COS y CS_2 que las aminas primarias, y por ello los productos de reacción no son excesivamente corrosivos. Tiene dos importantes desventajas, una es que la recuperación de las soluciones contaminadas se tienen se tiene que hacer por destilación al vacío, y la otra es que da lugar a muchas reacciones irreversibles con el CO_2 , formando gases con alto contenido de este gas ácido.

La DEA es una amina secundaria, que tiene su mayor aplicabilidad en el tratamiento de gas de refinerías, en los cuales pueden existir compuestos sulfurosos que pueden degradar la DEA. La DEA es más débil que la MEA, pero los productos de la reacción con la DEA no son corrosivos. Además la presión de vapor de la DEA es más baja que la MEA, luego las pérdidas por evaporación con la DEA es menor

que con la MEA. La reacción de la DEA con COS CS₂ es muy lenta, luego prácticamente no causa problemas por degradación del solvente. La DEA se utiliza para endulzar corrientes de gas natural que contengan hasta un 10%, o más de gases ácidos. Los procesos de solución de DEA han sido diseñados para operar con concentraciones de solución entre (30-35 %p/p), incluso a esta concentración la DEA no es corrosiva. [3]

2.5.1.1.3 MDEA (Metildietanolamina)

La MDEA es una amina terciaria, es un compuesto selectivo de alta efectividad, para remover al sulfuro de hidrógeno ante la presencia de elevadas concentraciones de dióxido de carbono. Es menos corrosivo y puede operarse con cargas mayores de H₂S que cualquier otra amina primaria o secundaria.

La MDEA se usa normalmente en un rango del 20 al 50 %p/p. bajas concentraciones son usadas generalmente en presiones muy bajas. Debido a los pocos problemas con la corrosión, la carga de gas ácido puede ser hasta 0,5 moles de gas ácido por mol de MDEA. La MDEA tiene muchas ventajas frente a las aminas primarias y secundarias, tales como bajas pérdidas en la amina debido a que la presión de vapor es baja, bajos calores de reacción con los gases ácidos (40 % más bajo que las aminas primarias), alta resistencia a la degradación, bajos problemas de corrosión, y sobretodo, selectividad en la absorción de H₂S en presencia de CO₂.

El uso de la MDEA como solvente en procesos de endulzamiento de gases de refinería, demuestra su capacidad de absorber reversiblemente, sin degradarse en compuestos de azufre COS, CS₂ y diversos mercaptanos. [3]

2.5.1.1.4 TEA (Trietanolamina)

La TEA es una amina terciaria, es altamente selectiva hacia el H₂S, ya que la reacción con el CO₂, es muy lenta y desde luego la formación de bicarbonatos y carbonatos es también muy lenta. La Trietanolamina (TEA) fue la primera amina que se utilizó, pero su escasa capacidad de absorción y estabilidad hicieron que ésta se reemplazara. [3]

2.5.2 Absorción física

La absorción física depende de la presión parcial del contaminante y estos procesos son aplicables cuando la presión del gas es alta con cantidades apreciables de contaminantes. 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 pero como gas en solución y sin que se presenten reacciones químicas; obviamente que mientras más alta sea la presión y la cantidad de gas, mayor es la posibilidad de que se disuelva el gas en la solución. Entre estos procesos está el selexol y el lavado con agua. [9]

2.5.3 Procesos híbridos

Los procesos híbridos 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 H₂S, a valores bajos, y de los procesos físicos en lo relativo a bajos niveles de energía en los procesos de regeneración.

El proceso híbrido más utilizado es el sulfinol que usa un solvente físico, sulfano (dióxido de tetrahidrotiofeno), un solvente químico (DIPA) y agua. Una composición típica del solvente es 40-40-20 de sulfano, DIPA y agua

respectivamente. La composición del solvente varía de pendiendo de los requerimientos del proceso de endulzamiento especialmente con respecto a la remoción de COS, RSR y la presión de operación. [9]

2.5.4 Procesos de conversión directa

Estos procesos remueven el H_2S y lo convierten directamente a azufre elemental sin necesidad de unidad recuperadora de azufre. Estos procesos utilizan reacciones de oxidación- reducción que involucra la absorción de H_2S en una solución alcalina. Entre estos métodos está el stretford y el proceso del hierro esponja. [9]

2.5.5 Procesos de absorción en lecho seco (absorción)

En este proceso el gas agrio se hace pasar a través de un filtro que tiene afinidad por los gases ácidos y en general las moléculas polares presentes en el gas entre las que también se encuentra el agua. El más común de estos procesos es el de las mallas moleculares aunque algunos autores la clasifican el proceso de hierro esponja en esta categoría. [2]

2.5.6 Otros procesos

Para la eliminación del H_2S en el crudo uno de los métodos más usados es la aplicación de aditivos como los biocidas (para la eliminación de bacterias que causan la aparición del H_2S) y secuestrantes de H_2S (para disminuir su concentración) por tratamientos de bacheo o de inyección continua. En los procesos de refinación se utiliza el hidrotreamiento o hidrosulfuración cuyo nombre se deriva por el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos

para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial.[1]

2.6 Química de las aminas

Los gases ácidos como el CO_2 y el H_2S forman soluciones de ácidos cuando se disuelven en agua. El CO_2 disuelto en agua es llamado ácido carbónico o agua carbonatada. Es un ácido relativamente fuerte que podría causar corrosión severa en las líneas de acero al carbono. El camino mas obvio para remover el gas ácido es lavarlo con un compuesto básico y formar una sal en la reacción clásica de neutralización o una absorción química. Todas las reacciones ácido-base están acompañadas de liberación de energía. Si bien un lavado cáustico del sistema es muy efectivo en la operación y los químicos son consumidos en un período de tiempo determinado. Esto requiere que la solución cáustica consumida sea dispuesta y puede llegar a ser un problema debido a las regulaciones ambientales. El objetivo entonces estaba centrado en encontrar un solvente o base que fuera lo suficientemente fuerte y efectivo para remover los gases de la corriente de gas tratada. Al mismo tiempo la base requerida debería tener una pequeña liberación de energía de reacción y que el solvente pueda ser regenerado y reusado al devolver el calor de reacción en el sistema y revertir la reacción ácido-base. Los solventes desarrollados para este uso fueron los alcanos aminas. Los primeros solventes usados fueron la trietanolamina (TEA) y la monoetanolamina (MEA), posteriormente la dietanolamina (DEA) se convirtió en el solvente mas común, capturando los mercados. Recientemente la metildietanolamina (MDEA) entra en escena y empieza a tomar el mercado. En la tabla 3 se muestran algunos ejemplos de grupos de aminas. [10]

Tabla 2.3 Grupo de aminas y formulas empíricas [3].

Tipo de amina	Nombre	Formula
Aminas primarias	Monoetanolamina (MEA)	$C_2H_4OH - NH_2$
	Diglicolamina (DGA)	$HOC_2H_4OC_2H_4 - NH_2$
Aminas Secundarias	Dietanolamina (DEA)	$C_2H_4OH - NH - C_2H_4OH$
	Di-isopropanolamina (DIPA)	$C_3H_5OH - NH - C_3H_5OH$
Aminas Terciarias	Trietanolamina (TEA)	$(C_2H_4OH)_3 - N$
	N-Metildietanolamina (MDEA)	$(C_2H_4OH) - N - CH_3$

2.6.1 Las reacciones de aminas terciarias

Estas son selectivas en la remoción de H_2S , estas aminas no forma carbonatos. Las aminas pueden degradar en condiciones de planta en dos tipos de productos: iónicos y no-iónicos. Los productos iónicos poseen carga eléctrica y son comúnmente encontrados en las soluciones de amina. Los productos iónicos son el resultado de dos diferentes procesos, degradación de la amina que forman aniones tales como los acetatos, formaldehídos y oxalatos y reacciones químicas del H_2S con el oxígeno que forman sulfatos y tiosulfatos. Los productos iónicos formados reaccionan inmediatamente con la amina muchos de la misma manera que el gas ácido lo hace, pero estos son mucho mas ligados. El término sales estables al calor, es dado para aquellas sales formadas y sus compuestos no son regenerables con el calor como el CO_2 y el H_2S . La amina que tiene esta clase de sales, esta imposibilitada de reaccionar con los gases ácidos y de ahí reduce la capacidad de endulzamiento de la solución de amina en general. Los compuestos de degradación no-iónicos con una

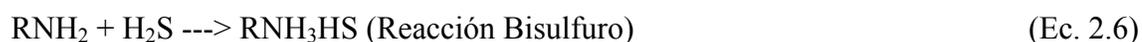
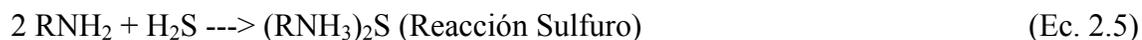
carga eléctrica no asociada son también comúnmente encontrados en soluciones de amina. Al contrario de los compuestos iónicos, los productos de degradación no iónicos no forman sales estables con la amina. Los compuestos no-iónicos de degradación vienen básicamente de la degradación de la misma amina debido a medios termales o a las reacciones con el CO_2 , O_2 y compuestos orgánicos sulfurosos como el COS , CS_2 a temperaturas relativamente altas. [10]

A continuación se pueden observar algunos ejemplos de las reacciones entre las aminas y los gases ácidos (CO_2 y H_2S).

Amina + CO_2



Amina + H_2S



2.6.2 Procesos de endulzamiento con aminas para hidrocarburos líquidos

Las soluciones de aminas pueden ser usadas para remover el H_2S y el CO_2 de las corrientes de los hidrocarburos líquidos. Las reacciones involucradas son esencialmente las mismas involucradas para remover el H_2S y el CO_2 del gas natural.

Una contactora empacada o por etapas es a menudo utilizada para el tratamiento de hidrocarburos líquidos, tal como se muestra en la figura 2.13 Como extractores líquidos se han utilizados los mismos empaques al azar empleados para el contacto gas-líquido. El empaque sirve para reducir el mezclado axial ligeramente y para empujar y distorsionar las gotas de la fase dispersa (hidrocarburo líquido). Una torre empacada típica, es arreglada para dispersar el líquido ligero (hidrocarburo líquido). El espacio vacío en el empaque está bastante lleno con el líquido pesado (amina), que fluye en forma descendente. El resto del espacio vacío esta lleno con gotas del líquido ligero que se forma en un distribuidor inferior, y ascienden a través del líquido pesado y coalescen en la parte superior en una sola capa; formando así una interfase que permite separarla. [11]

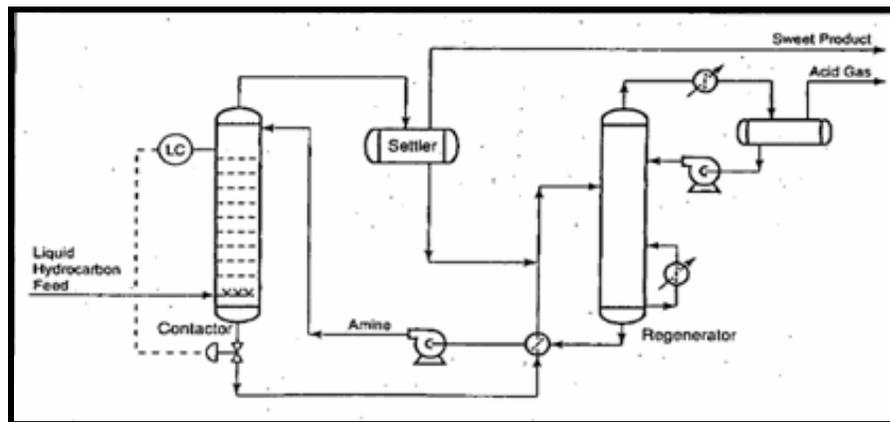


Figura 2.13 Diagrama de flujo esquemático para el la extracción con amina en contacto continuo.

2.7 Programas de tratamiento por medio de secuestrante de H₂S

El alto costo de materiales en aleaciones especiales o con revestimientos, propone la aplicación de un programa químico de control, como una mejor opción técnica/económica y en especial para sistemas que ya se encuentran en producción y

deben aplicar un plan de mitigación contra el incremento de los niveles de H₂S. Las principales ventajas de aplicar un programa de monitoreo y control químico van desde un bajo capital de inversión hasta una mayor flexibilidad en aplicación y resultados en diversos tipos de sistemas. [12]

El programa de tratamiento químico mediante el uso de un secuestrante de H₂S adecuado, debe ser compatible con el proceso, no provocar subproductos, proteger los equipos, tener un programa de monitoreo y deber ser de fácil manejo para el personal involucrado en la operación. [12]

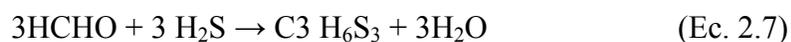
2.7.1 Secuestrante de H₂S

Es un aditivo que se le añade directamente al crudo con la finalidad de disminuir la concentración del sulfuro de hidrógeno que éste presenta; éstos barren el H₂S de los sistemas del proceso para mejorar la seguridad, proteger los equipos y cumplir con las especificaciones de venta. Son utilizados en sistemas no regenerativos.

Los procesos en pequeña escala de remoción de H₂S del crudo se dividen en seis clases: [12]

2.7.1.1 Basados en formaldehído-metanol

El químico puede ser inyectado en fondo de pozo o el gas agrio puede pasarse por una torre absorbadora. La reacción consiste en una serie de reacciones donde el producto final tiene varias formas de moléculas cíclicas de azufre-carbono.



Aunque gran parte de los productos de reacción son solubles en agua (las reacciones no se completan) la principal objeción es la presencia de mercaptanos en el gas de entrega, que causa problemas en las emisiones y en torres de deshidratación. [12]

2.7.1.2 Sistemas basados en gránulos de óxido de zinc

Se basan en la siguiente reacción:



Los hidrocarburos líquidos inactivan lentamente los gránulos por lo que debe precalentarse el gas, por sobre la temperatura del contactor. El residuo no puede disponerse como tal y debe tratarse con ácido mineral. En el proceso, se usa una solución de óxidos de hierro. El contacto requiere revestimiento interno de epoxy y debe inyectarse 5% de aire en el gas natural para catalizar la reacción. Cuando se inyecta en pozo requiere la aplicación de antiespumantes. [12]

2.7.1.3 Procesos base cáusticos

Utilizan una serie de reacciones redox, y además del H_2S también remueven mercaptanos. El residuo puede disponerse en pozo profundo (solución acuosa alcalina y sólido S°). La reacción que tiene lugar es la siguiente:



2.7.1.4 Reactivo líquido basado en nitrito de sodio

Este reactivo consiste en una solución acuosa de nitrito de sodio (NaNO_2). Esta sustancia reacciona con el H_2S cuando el gas se hace burbujear en la masa del líquido. La reacción produce partículas de azufre, que se acumulan en forma de lodos, además de sales de sodio y amonio que permanecen en la solución. La reacción es rápida, permitiendo altas relaciones de azufre removido/reactivo.

Los parámetros a controlar para mantener la reacción en condiciones óptimas, son: la temperatura y el pH de la solución. En presencia de CO_2 y O_2 , se pueden formar, mediante reacciones paralelas, gases tóxicos de amoniaco y óxido nitroso. Si hay hidrocarburos en forma líquida en la solución, se presentan problemas de espuma, que son evitados manteniendo la solución a mayor temperatura que el gas de entrada.

La disposición final del azufre, normalmente una suspensión en la solución del reactivo, es el principal problema de esta tecnología. Normalmente el producto final se acumula en tambores, para realizar su disposición final cuando la cantidad lo justifique. El reactivo agotado no es tóxico ni peligroso, pero el reactivo nuevo si lo es; por lo tanto, si el reactivo no ha sido completamente consumido en la operación, cosa que puede ocurrir si se interrumpe el proceso por el taponamiento del distribuidor, es un reactivo tóxico en algún grado; por esto, se debe además tomar precauciones suficientes en la manipulación del reactivo nuevo. [12]

2.7.1.5 Otros procesos

- Empleando formaldehído/metanol que forma metilmercaptano y dimetil eter mercaptano. Es un producto inflamable.

- Compuesto basado en Cl_2O que se emplea mucho en el tratamiento de las aguas agrias. Forma HCl corrosivo.
- Tamiz molecular. Usa dos absorbentes en serie. Es selectivo para H_2S , COS y mercaptanos y no remueve CO_2 . Entrega el gas seco, es fuerte competidor de MDEA y se cambia cada 2-4 años.
- Lecho sólido de oxido de zinc. El oxido es granulado, absorbe 3 veces más que el sistema basado en los gránulos. El proceso es limpio y el residuo puede venderse para recuperación de zinc.

En la actualidad productos que contengan formaldehído no son usados debido a que son muy dañinos para el ambiente, por lo cual la base de este aditivo son aminas terciarias mejor conocidas como triazinas, las cuales presentan una altísima efectividad comparada con las distintas estructuras químicas capaces de secuestrar el H_2S . Esta remoción se lleva a cabo por una reacción estequiométrica.

2.7.1.6 Triazinas

Son compuestos basados en la condensación de una amina (MEA) con un aldehído (metanal) de formula cíclica: $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{R}_6$ donde R puede ser hidrogeno o algún grupo alquilo. Presentan una estructura de anillo heterocíclico, análogas a las de seis miembros anillo bencénico, pero con tres carbonos sustituidos por nitrógenos. Los tres isómeros de la triazina se distinguen unos de otros por las posiciones de sus átomos de nitrógeno, y se conocen como 1,2,3-triazina, 1,2,4-triazina, y 1,3,5-triazina (ver figura 2.14). El grado de sustitución varía según el fabricante. Las triazinas reaccionan de forma irreversible con el H_2S , formando productos no volátiles, solubles en fase acuosa, muy estables térmicamente, totalmente biodegradable. Su uso en los productos refinados del petróleo durante su transporte, almacenamiento y manejo, proporciona seguridad además de disminuir la formación de residuos. [13]

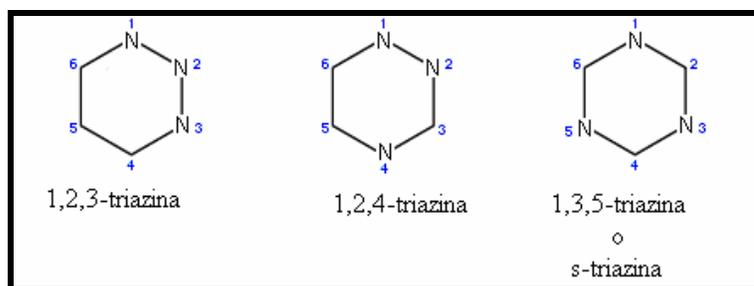


Figura 2.14 Isómeros de la triazina.

Las triazinas, en comparación con otros procesos para remover H_2S , son económicamente más viables, por no necesitar de la instalación de grandes equipos, solo de una bomba dosificadora, un tanque de almacenamiento y una boquilla para la inyección, además de no presentar la formación de sólidos que a la larga crearían un taponamiento a los oleoductos lo cual presentaría un costo adicional por mantenimiento de la tubería. [13]

Algunas de sus características son las siguientes:

- Su estado es líquido.
- Los productos de la reacción con el H_2S son líquidos (no se forman sólidos).
- La reacción entre la triazinas y el H_2S es virtualmente instantánea.
- Los productos de la reacción son solubles en agua y excelentes inhibidores de corrosión.
- Las triazinas como los productos de reacción no son peligrosos y presentan baja toxicidad.
- Son selectivas con el H_2S y no reaccionan con el CO_2 .
- Tanto para oleoductos como para gasoductos, presenta la ventaja que se pueden lograr bajos niveles de concentración del H_2S . [13]

La inyección continua es el método de aplicación más común y su efectividad resulta afectada por diversos factores, incluyendo la temperatura y velocidad del gas, la cantidad de líquidos en la línea, el tiempo de retención disponible para eliminar el H₂S y la capacidad para inyectar adecuadamente el secuestrante en la corriente del gas. El secuestrante se inyecta continuamente usando un atomizador de inyección para proporcionar un patrón de rocío uniforme en la corriente de gas. El uso de un amortiguador de pulsación entre la bomba de inyección y el atomizador ayuda a garantizar el flujo constante del químico en el sistema.

Algunas refinerías prefieren evitar el uso de triazinas para no correr riesgos de posible corrosión ya que alguna de los efectos de usar triazinas pueden ser los siguientes: [14]

- Formación de MEA como subproducto.
- Parte de la MEA permanece en el crudo al salir de los desaladores.
- La Triazina no reaccionada forma mas MEA por hidrólisis o descomposición térmica aguas debajo de los desaladores (ver figura 2.15).
- Las sales residuales hidrolizan para formar HCl aguas debajo de los desaladores
- La MEA y el HCl se combinan para formar una sal en la parte superior de las columnas de crudos.
- La sal formada entre MEA-HCl es líquida la cual causa corrosión por donde fluye. [14]

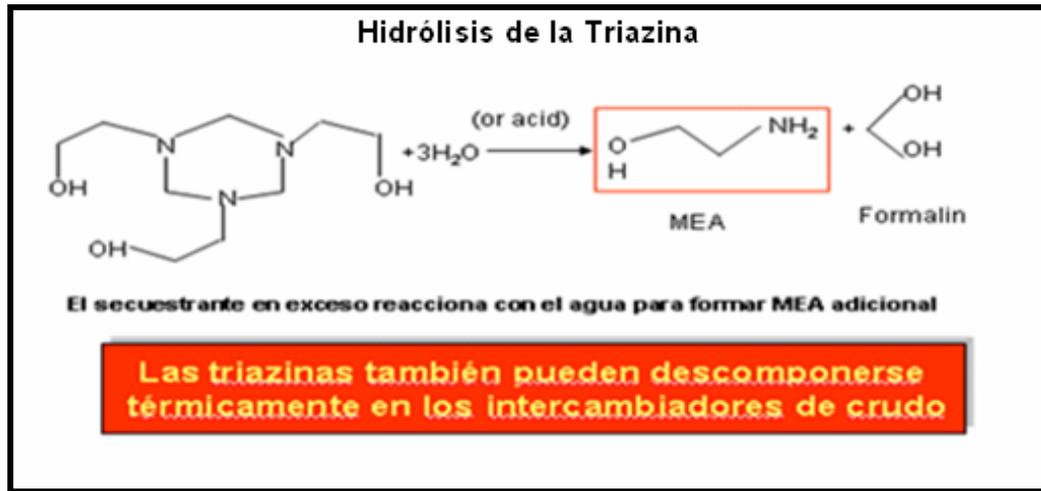


Figura 2.15 Mecanismo de hidrólisis de la triazina.

2.7.2 Sistemas de inyección en oleoductos

El arte de la inyección química es una tecnología compleja. Independientemente del tipo de inyección o fluido inyectado (ver figura 2.16), se deben considerar factores relativos al sistema del proceso y al sistema de inyección. Los principales son los siguientes: [14]

2.7.2.1 Diferencial de presión

Es la diferencia entre la presión de la bomba de inyección y la de la línea del proceso. Idealmente, el diferencial debería ser de 100 psi (6,8 bar). Sin embargo, se pueden alcanzar tasas variadas de inyección cambiando el diferencial de la presión. [14]

2.7.2.2 Temperatura

La temperatura afecta directamente a la viscosidad. Lo ideal sería que la temperatura tanto en la química inyectada como la del fluido de la línea, sea de aproximadamente de 70 °F (21 °C). [14]

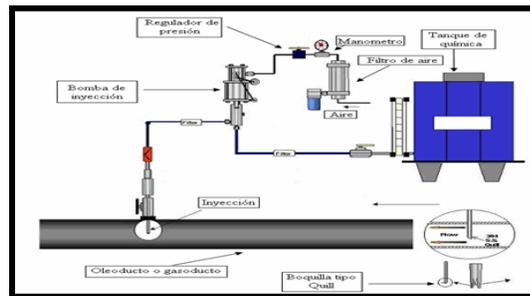


Figura 2.16 Diagrama de la inyección continua en un oleoducto.

2.7.2.3 Angulo de dispersión

Es la ubicación de la boquilla de dispersión dentro del oleoducto, la cual se puede rotar con respecto a la horizontal desde 0° a 90° (grados), siempre en dirección del fluido. El ángulo de dispersión es afectado por la viscosidad, la distancia del spray y el diferencial de la presión. [14]

2.7.2.4 Viscosidad

Es la medida de la resistencia del fluido al flujo. Mientras más viscoso es el fluido, más pequeño es el ángulo de dispersión, pues el químico inyectado encuentra mayor resistencia para su difusión. [14]

2.7.2.5 Cobertura del atomizador

Es el área alcanzada por el químico inyectado en todo el diámetro del oleoducto. Ésta es lograda por alguno de los siguientes dispositivos según su radio de acción (ver figura 2.17: [14])

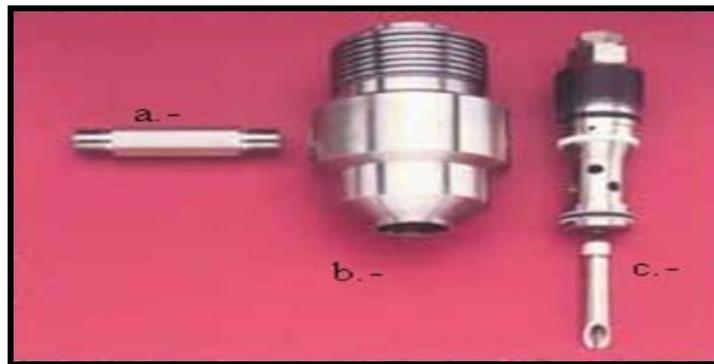


Figura 2.17 Diferentes tipos de atomizadores: a- Abierto, b- Rosca de tubería cónica (NPT), c- Quill.

A. Abierto

Es un tubo totalmente abierto. La turbulencia natural de la tubería es usada para asegurar la distribución pareja. Esencialmente, no existe diferencial de presiones en el orificio, así que es necesario controlar la tasa de inyección en la bomba de inyección o la válvula de cierre ó corte. Ideal para sistemas razantes. [14]

B. Rosca de tubería cónica nacional (NPT)

Es similar al tubo tipo abierto, pero posee una rosca en la terminación de la dispersión. La inyección puede ser perpendicular al flujo con el uso de un dispersor recto, o paralelo al flujo, con el uso de un dispersor de ángulo recto. [14]

C. Quill

Es un tubo con el final abierto cortado a un ángulo de 45°. Emplea la turbulencia creada por su diseño único para conseguir la distribución de la química inyectada al flujo del producto. Los tubos de inyección tipo Quill son a prueba de obstrucciones y brinda una dispersión extremadamente buena si la velocidad del flujo de la línea es de 15 pies por segundo o más. La tasa de inyección debe ser controlada desde la bomba de inyección o la válvula de paso. [14]

2.7.2.6 Gravedad específica

La gravedad específica de un líquido es la razón de la densidad del fluido con respecto al agua. La tasa de flujo de un líquido es afectada por su gravedad específica. [14]

2.7.2.7 Tasa de inyección

Es la cantidad de química que debe ser inyectada en un tiempo específico y está definido en galones por hora (gph), litros por día (lpd), etc. Los sistemas de inyección están disponibles para tasas que oscilan desde 0,1 gph (0,38 litros/h) hasta 65,7 gph (250 litros/h). [14]

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 Descripción de las condiciones de operación asociadas al endulzamiento de la corriente de LPG y puntos de dosificación de secuestrante de H₂S

Para conocer el funcionamiento y operación de endulzamiento de la corriente de LPG (gas licuado de petróleo), fue necesaria la revisión de los manuales de operación de la unidad de hidrot ratamiento de naftas y destilados (NDHDT), y la unidad de hidrocraqueo moderado (MHC), para comprender el proceso y la función principal de estas unidades, además de como se relacionan entre si. Se realizaron entrevistas a los técnicos de campo y operadores del panel de control, para verificar como opera la unidad de hidrop rocesos, específicamente el área que involucra el endulzamiento de la corriente de LPG en la columna extractora con amina (MDEA), 02-C-1007.

Se revisaron las condiciones de diseño la columna extractora y se compararon con las condiciones de operación, para ello se requirió el uso del software PI processbook, monitoreándose en tiempo casi real las variables de proceso, tales como temperatura, presión y flujo de las corrientes que ingresan y salen de la columna extractora.

A través de visitas a campo se pudieron ubicar los puntos de inyección del químico secuestrante de H₂S y los puntos de muestreo, verificándose la condición de operación para la realización de las pruebas.

3.1.1 Característica de la columna extractora líquida con amina (MDEA), 02-C-1007

La unidad de hidrotreamiento de naftas y destilados, cuenta con una columna de extracción líquida con amina (MDEA), la cual posee dos lechos empacados rellenos con anillos tipo Pall para permitir el contacto necesario entre la amina y el LPG (ver tabla 3.1 y 3.2), lo que ayuda a la transferencia de masa del H₂S desde el LPG hacia la amina, el proceso se logra introduciendo la amina por la parte superior de la columna, a través de unos distribuidores de líquido, la amina desciende por efecto de la densidad, ya que es más densa que el LPG, por otro lado el LPG ingresa por la parte inferior de la columna por medio de distribuidores de líquido que permiten la distribución del flujo, el LPG por ser más ligero que la amina asciende, como pequeñas gotas dentro de la amina.

Tabla 3.1 Especificaciones y características de la columna extractora.

Altura de la columna (m)	12,3
Diámetro interno de la columna (m)	1,3
Capacidad de la columna (m³)	10
Espacio para la formación de la interfase (m)	3,05
Altura del espacio empacado (m)	3,5
N° Etapas empacadas	2
Tamaño de los empaques (mm)	40
Tipo de empaque	Anillo Pall
Material del empaque	Acero inoxidable 304L

Tabla 3.2 Especificaciones de operación de diseño de la columna extractora.

Variable	Tope	Fondo
Presión de la columna (bar)	11,0	12,4
Temperatura amina (°C)	40	52
Temperatura LPG (°C)	52	40
Flujo másico amina (Kg/h)	8801	8593
Flujo másico LPG (Kg/h)	7593	7331
Caída de presión (bar)	1,4op /1,7 máx	

La columna de extracción se encuentra ubicada, en la sección de endulzamiento de la unidad de hidrotreatmento de naftas y destilados (NDHDT), la cual recibe la corriente de LPG proveniente del tambor de cabecera de la columna estabilizadora de nafta.

3.1.2 Condiciones de operación de la columna extractora con amina

Por medio del uso del software PI processbook se recopilaron los datos sobre la temperatura, presión y flujo de la corriente de LPG y amina de la columna extractora (02-C-1007). Para la búsqueda de los datos, se ubicaron los TAG's de las corrientes asociadas a la columna extractora en la ventana del programa PI Process Book, ver la figura 3.1.

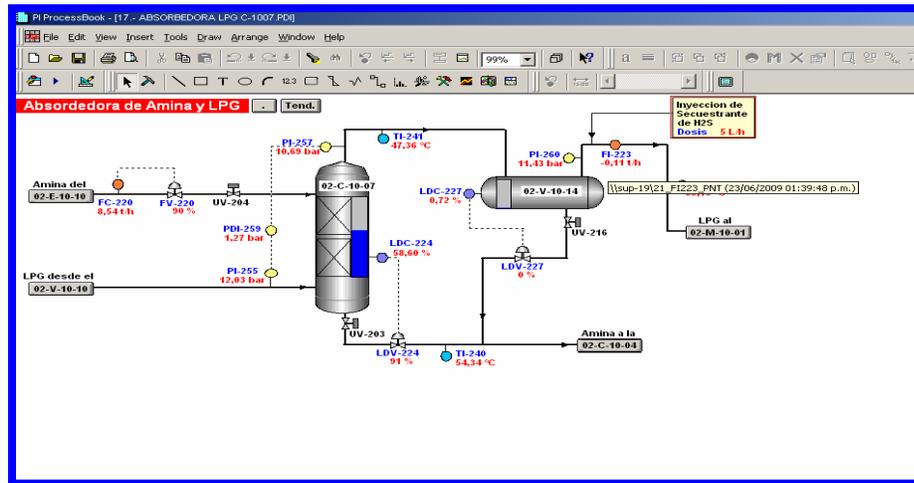


Figura 3.1 Ventana del Programa PI Process Book, Columna extractora 02-C-1007.

Luego de identificar los TAG's en la ventana del programa PI processbook, se hizo uso del programa Excel ver figura 3.2, el cual tiene la conexión al programa PI para descargar la data requerida.

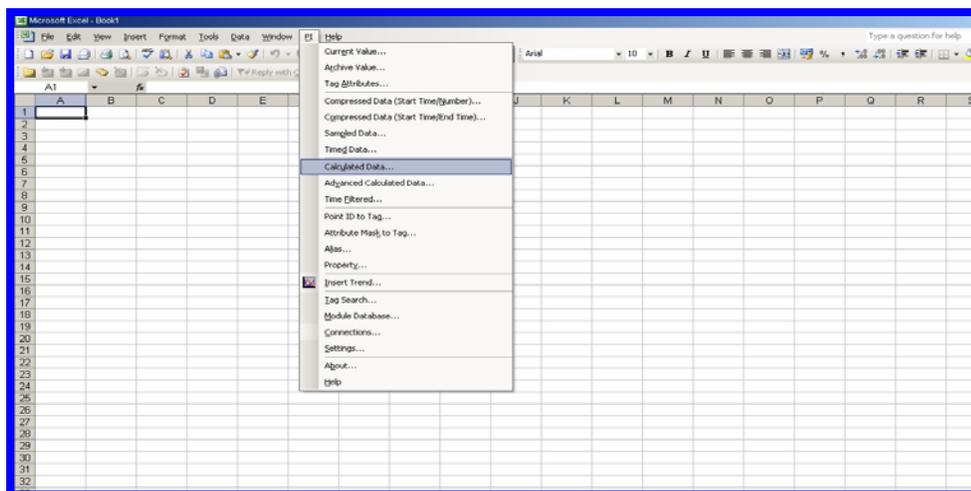


Figura 3.2 Ventana del programa Excel, despliegue de las opciones con conexión al programa PI.

Los datos recopilados asociados a la operación de endulzamiento de la corriente de LPG y amina, permitieron monitorear los valores de presión, temperatura y flujo de operación de la columna extractora.

3.1.3 Descripción de los puntos de dosificación y muestreo

Se pudo constatar, a través de visitas a campo la existencia de dos puntos de inyección de secuestrante de H₂S, el primer punto se encuentra ubicado en NDHDT, en la corriente de LPG dulce proveniente de la columna extractora 02-C-1007, justo a la salida del tambor decantador de esta columna 02-V-1014 (ver figura 3.3), este punto es usado como dosificación principal, ya que presenta elevadas concentraciones de H₂S que impactan potencialmente sobre el sincerado.

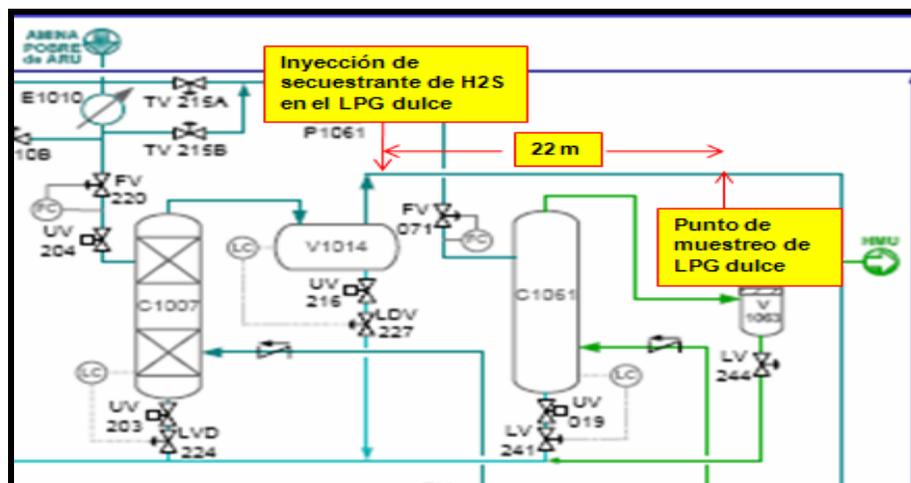


Figura 3.3 Ubicación en el diagrama de proceso del punto de inyección de secuestrante de H₂S y punto de muestreo de LPG dulce.

El segundo punto de inyección de secuestrante de H_2S se encuentra ubicado en MHC, en la corriente de sincrudo, justo a la entrada del mezclador de nafta, gasóleo y LPG. Se pudo conocer, que el punto de dosificación ubicado en MHC (ver figura 3.4), se utiliza como medida de contingencia en el caso que el H_2S remanente exceda los valores de especificación (<10 ppm de H_2S fase vapor), en la corriente de sincrudo.

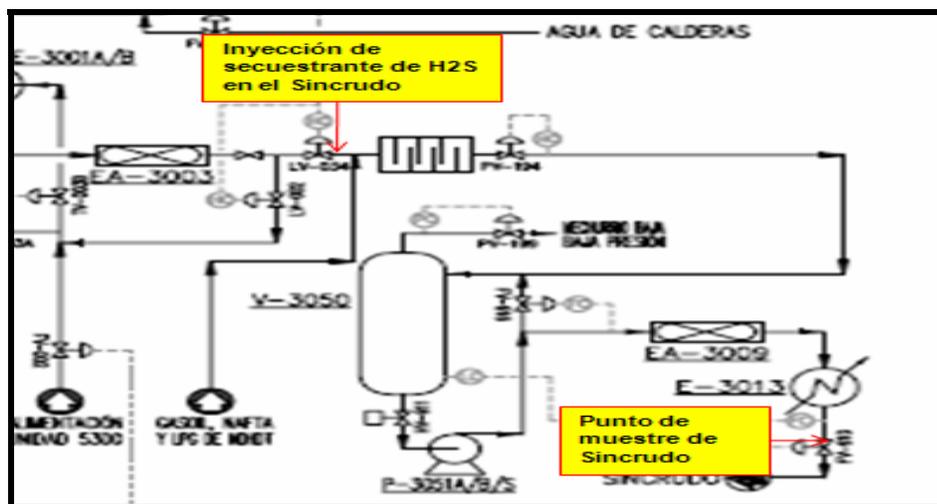


Figura 3.4 Ubicación en el diagrama de proceso del punto de inyección de secuestrante de H_2S y punto de muestreo de Sincrudo.

Durante las visitas a campo se pudo observar que la condición y características en la que se encuentran los puntos de dosificación, son las siguientes:

3.1.3.1 Descripción del punto de dosificación de secuestrante de H_2S en NDHDT

- Cuenta con dos contenedores de acero inoxidable de 1514 L de capacidad, estos tanques se encuentran dispuestos en campo, conectados a las bombas dosificadoras, de forma tal que, se pueda realizar un trasegado del químico sin necesidad de moverlos.

- Cuenta con la facilidad para realizar conexión de contenedores móviles de químico.
- Existen dos bombas dosificadoras de 1/3 Hp, conectadas a tuberías de instrumentación de 3/8", estas bombas poseen un regulador de descarga para controlar el flujo del químico dosificado.
- Las bombas están conectadas en paralelo para alternar su uso, mientras una esta operativa la otra se encuentra apagada.
- La línea donde se inyecta el químico secuestrante de H₂S es de 3" de diámetro, justo a la salida del tambor decantador 02-V-1014.
- La inyección del químico secuestrante de H₂S no se realiza en forma directa a la línea de 3" de la salida del tambor decantador, sino que la conexión del punto de inyección se realiza, a través del tubing de un instrumento indicador de presión (ver figura 3.5).
- El punto de dosificación no cuenta con un dispositivo de aspersion del químico secuestrante de H₂S, ya que la inyección no es directa en la línea, sino que se realiza, a través del tubing de instrumentación de un instrumento indicador de presión.



Figura 3.5 Punto de inyección de secuestrante de H_2S en la corriente de LPG, a la salida del tambor 02-V-1014.

3.1.3.2 Descripción del punto de muestreo de LPG dulce en NDHDT

- Se encuentra ubicado en la unidad de hidrotreatmento de naftas y destilados (NDHDT) a 22 metros aproximadamente del punto de inyección.
- Posee una cabina protectora para evitar riesgos al momento de tomar la muestra.
- Este punto esta diseñado para coleccionar muestras gaseosas (ver figura 3.6), por medio de un cilindro presurizado. El punto tiene conexiones check para evitar fugas de gases y permitir una fácil conexión a las válvulas de aguja del cilindro presurizado, de forma que el flujo de la muestra fluya, sólo cuando se conecte el cilindro.
- El punto toma muestra cuenta con una recirculación para purgar la tubería hacia el sistema de alivio del gas combustible.

- No se cuenta con un punto de muestreo para el LPG dulce aguas arriba del punto de inyección del secuestrante de H_2S , es decir justo a la salida del tambor decantador 02-V-1014.



Figura 3.6 Toma muestra de LPG dulce, con facilidad de conexión para el cilindro presurizado.

3.1.3.3 Descripción del punto de dosificación de secuestrante de H_2S en MHC

- Al igual que el punto ubicado en NDHDT, también se cuenta con dos contenedores de acero inoxidable de 1514 L de capacidad, dispuestos en campo y conectados directamente a las bombas dosificadoras de químico.
- La distribución del espacio físico no permite colocar tanques alternos de químicos.
- Se cuenta con dos bombas de 1/3 Hp, conectadas a una tubería de 1", poseen un regulador de descarga para controlar la dosis de químico aplicado.
- Las bombas se encuentran conectadas en paralelo para alternar su uso.

- La inyección del químico es aplicada justo a la entrada del mezclador de sincrudo, a través de una tubería de 1" (ver figura 3.7), proveniente de la descarga de las bombas dosificadoras.



Figura 3.7 Punto de inyección de secuestrante de H₂S en la corriente de sincrudo, a la entrada del mezclador ubicado en MHC.

3.1.3.4 Descripción del punto de muestreo de sincrudo en MHC

- Se encuentra ubicado aguas abajo del tambor amortiguador de sincrudo, justo a la salida del intercambiador de calor de esta corriente.
- Esta diseñado para recolectar muestras líquidas (ver figura 3.8), el cual posee una rejilla con drenaje para hidrocarburos.
- El punto toma muestra se encuentra abierto, sin cabina protectora.



Figura 3.8 Toma muestra de sincrudo, dispuesto para muestras líquidas.

3.2 Establecimiento del efecto de las variaciones del flujo másico de la corriente de LPG que se envía a endulzamiento, sobre la dosificación de secuestrante de H₂S

Se realizaron pruebas de dosificación de químicos secuestrante de H₂S con cuatro empresas o casas tratantes, el químico de cada una de estas empresas fue aplicado en la corriente de LPG dulce que sale del tambor decantador 02-V-1014.

Durante las pruebas de inyección del químico secuestrante de H₂S se monitoreo el flujo de la corriente de LPG agrio y dulce, por medio del uso del programa PI processbook identificando los TAG's correspondientes a las corrientes involucradas para descargar la información requerida.

3.2.1 Descripción del procedimiento operacional para la dosificación del químico secuestrante de H₂S de las casas tratantes

Las pruebas de dosificación se realizaron con la participación de cuatro empresas las cuales se identificaron con las letras **A**, **B**, **C** y **D** respectivamente para cada empresa, las cuales contaron cada una con dos días para probar su químico secuestrante de H₂S (ver tabla 3.3), en la corriente de LPG dulce a la salida del tambor decantador 02-V-1014. Para la realización de las pruebas se estableció un procedimiento de inyección del químico secuestrante de H₂S, conjuntamente con un muestreo para LPG (agrio y dulce).

Tabla 3.3 Propiedades fisicoquímicas del secuestrante de H₂S de cada empresa.

Propiedades Fisicoquímicas	A	B	C	D
Apariencia	Amarillo claro	Amarillo claro	Amarillo claro	Amarillo claro
Estado Físico	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Densidad (g/mL)	1,001	1,04	1,096	1,018
Solubilidad	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
pH	11,1	11,3	11,2	11
Viscosidad (cst)	12	11,8	11,5	11,6
Punto de Inflamación (°C)	66	68	67	67

Las actividades de dosificación para las pruebas con el secuestrante de H₂S, se iniciaron con la empresa **A** y el tiempo de la prueba se llevo a cabo en dos días, en los cuales se distribuyeron las dosificaciones y muestreo de la forma siguiente:

Primer día de dosificación de secuestrante de H₂S:

- A las 12:00 am se ajustó el flujo de secuestrante de H₂S en 20 L/h.
- A las 05:00 am se recolectaron muestras de LPG (agrio y dulce).
- A las 05:10 am se ajustó el flujo de secuestrante de H₂S en 15 L/h.
- A las 10:00 am se recolectaron muestras de LPG (agrio y dulce).

Segundo día de dosificación de secuestrante de H₂S:

- A las 12:00 am se ajustó el flujo de secuestrante de H₂S en 10 L/h.
- A las 05:00 am se recolectaron muestras de LPG (agrio y dulce).
- A las 05:10 am se ajustó el flujo de secuestrante de H₂S en 5 L/h.
- A las 10:00 am se recolectaron muestras de LPG (agrio y dulce).

Luego de culminadas las actividades con la empresa **A** se procedió a instalar el químico de la empresa **B** para cumplir con el mismo procedimiento, esta operación se cumplió de igual manera para las empresas **C** y **D**.

3.2.2 Monitoreo de los flujos de las corrientes de LPG agrio y dulce

Con la ayuda del programa PI processbook se pudo recolectar la data de operación de la columna extractora, durante el período de pruebas con secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce, a través de la visualización que presenta el programa se pudo conseguir los TAG de los instrumentos indicadores de flujos (ver figura 3.9), además se hizo uso de los P&ID y consultas a los operadores de control, para confirmar la existencia y funcionamiento de estos instrumentos.

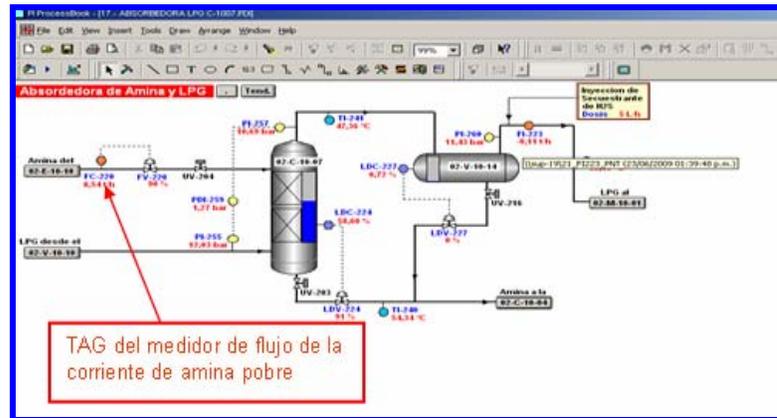


Figura 3.9 Ventana PI, visualización de la columna extractora 02-C-1007, para ubicar los TAG's de interés.

Una vez que se identificaron los TAG's de los instrumentos a utilizar, se procedió a hacer uso del programa Excel, el cual posee conexión con el programa PI processbook (ver figura 3.10), entre las opciones de la barra de herramientas de donde se puede desplegar una ventanilla de nuevas opciones, entre las que aparece "Calculated Data" para colocar los TAG's a utilizar, la fecha y el intervalo de tiempo con el cual se hizo el registro de los datos.

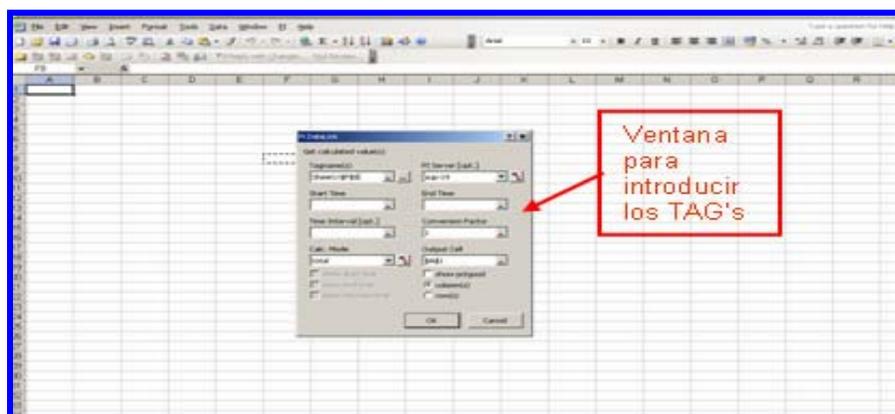


Figura 3.10 Ventana Excel, para descargar la data de los registros de las variables de procesos por la conexión con el programa PI.

En la tabla 3.4 se puede observar el registro obtenido de las corrientes de LPG agrio y dulce, tomados a las horas establecidas para el procedimiento de dosificación del secuestrante.

Tabla 3.4 Registro de los flujos promedios en horas de las corrientes de LPG (agrio y dulce) y amina pobre, durante las pruebas con secuestrante de H₂S.

Casa tratante	Fecha	Hora	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	LPG Agrio (Kg/h)	LPG Dulce (Kg/h)
A	29/06/2009	05:00 a.m.	20	5073	3565
		10:00 a.m.	15	3691	2584
	30/06/2009	05:00 a.m.	10	4196	2937
		10:00 a.m.	5	3921	3535
B	01/07/2009	05:00 a.m.	20	4467	2814
		10:00 a.m.	15	4484	3183
	02/07/2009	05:00 a.m.	10	3002	2101
		10:00 a.m.	5	4051	2468
C	03/07/2009	05:00 a.m.	20	5500	4009
		10:00 a.m.	15	4599	3424
	04/07/2009	05:00 a.m.	10	4960	3643
		10:00 a.m.	5	3670	2564
D	05/07/2009	05:00 a.m.	20	2913	2039
		10:00 a.m.	15	2349	1644
	06/07/2009	05:00 a.m.	10	3134	2194
		10:00 a.m.	5	2571	1800

3.2.3 Cálculo de la concentración del secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce

Con los valores de los flujos de LPG dulce (salida del tambor decantador 02-V-1014) y la cantidad de secuestrante de H₂S aplicado, de acuerdo con el procedimiento se pudo determinar la concentración de secuestrante de H₂S (ppm), en la corriente de LPG dulce durante la realización de las pruebas de inyección del químico. Utilizando la ecuación 3.1, se cálculo la concentración del químico secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce.

$$ppm \text{ secuestrante} = \frac{FS \cdot \rho_s \cdot 1 \times 10^6}{LPG \text{ Dulce} + FS \cdot \rho_s} \quad (\text{Ec 3.1})$$

Donde:

ppm secuestrante: Partes por millón de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce (mg/Kg).

FS: Flujo de secuestrante de H₂S aplicado (L/h).

ρ_s : Densidad del secuestrante de H₂S aplicado (Kg/L).

LPG Dulce: Flujo másico del LPG dulce a la salida del tambor 02-V-1014 (Kg/h).

3.3 Verificación de los factores operacionales que afecten el endulzamiento de la corriente de LPG, e influyan en la dosificación de secuestrante de H₂S

Se analizaron las corrientes de LPG agrio y dulce, por medio de cromatografía usando el método ASTM D-1945, lo que permito caracterizar estas corrientes,

también se caracterizaron las corriente de amina pobre y rica usando el método UOP-827, y a través de un balance de masa se pudo caracterizar la corriente de LPG dulce justo a la salida del tambor decantador 02-V-1014, ya que solo existe un toma muestra para esta corriente de LPG dulce que se encuentra aguas abajo del punto de inyección del secuestrante de H_2S , lo cual hace difícil la caracterización de esta corriente cuando se inyecta secuestrante de H_2S por medios físicos directamente en campo.

Se realizó un balance de masa para caracterizar la corriente de LPG dulce antes de la inyección del secuestrante de H_2S , justo en la salida del tambor 02-V-1014, con el fin de determinar la concentración de H_2S en este punto, ya que solo se cuenta con un toma muestra de LPG dulce aguas abajo del punto de inyección de secuestrante de H_2S . El balance de masa realizado ayudo también a determinar la eficiencia de absorción de la columna extractora 02-C-1007.

3.3.1 Caracterización de las corrientes de LPG y Amina

3.3.1.1 Caracterización de las corrientes de LPG agrio y dulce

Los análisis a la corrientes de LPG (agrio y dulce) se realizaron, aplicando el método ASTM D-1945, el cual hace uso de un cromatógrafo para gases, las muestras de LPG (agrio y dulce) fueron recolectadas y almacenadas en un cilindro presurizado, de acero inoxidable y recubierto internamente con teflón para evitar que el H_2S reaccione con el metal, el LPG (agrio y dulce), recolectado dentro del cilindro permanecía en fase líquida y para poder aplicar el método se tuvo que expandir a otro cilindro presurizado (ver figura 3.11), para inyectar de forma cuidadosa el gas expandido en el cromatógrafo, evitando la entrada de líquido a la columna interna del cromatógrafo, ya que esto podría ocasionar problemas o interferencias en la lectura de la composición. En la tabla 3.5, se puede observar los resultados de la composición de

H₂S en la corriente de LPG agrio y dulce correspondiente a la empresa **A** durante las pruebas realizadas.



Figura 3.11 Montaje del cilindro presurizado para conexión al cromatógrafo.

Los resultados de los análisis cromatográfico del LPG dulce que se reflejan en la tabla 3.5, corresponden a la empresa **A**, luego de haber aplicado el químico secuestrante de H₂S en esta corriente. Se tuvo que realizar un balance de masa para caracterizar el LPG dulce sin secuestrante de H₂S, es decir a la salida del tambor 02-V-1014 justo antes de aplicar el químico secuestrante de H₂S, ya que no se cuenta con un toma muestra justo en este punto.

Tabla 3.5 Composición cromatografica realizada a la corriente de LPG (agrio y dulce), durante las pruebas con el secuestrante de H₂S de la empresa **A**.

Fecha	29/06/2009				30/06/2009			
Consumo de secuestrante (L/h)	20		15		10		5	
Composición (%Mol)	LPG Agrio	LPG Dulce	LPG Agrio	LPG Dulce	LPG Agrio	LPG Dulce	LPG Agrio	LPG Dulce
Metano	0,1409	0,1783	0,146	0,1079	0,4616	0,2356	0,1833	0,1223
Etano	0,9804	0,9878	0,938	0,6913	1,5694	1,2417	2,5769	1,7941
Propano	27,0613	28,9972	27,2133	24,5165	25,3381	28,8362	31,203	31,7659
Isobutano	16,3061	17,4328	16,2809	17,8629	14,207	15,9715	13,599	16,5258
n-Butano	42,0949	48,5692	43,0066	53,4038	41,2977	46,2724	34,543	44,191
Isopentano	1,8183	2,4261	1,1911	2,0811	2,0675	2,7291	2,7918	3,7551
n-Pentano	0,7246	1,1047	0,5476	1,0182	1,3836	2,2047	1,141	1,5539
Butenos	0,1194	0,1202	0,1148	0,1266	0,0923	0,099	0,1208	0,1499
Sulfuro de Hidrógeno	10,62	0,0042	10,4518	0,0225	11,2498	0,033	12,404	0,0025
Neopentanos	0,0596	0,0658	0,0559	0,0759	0,0577	0,0694	0,0547	0,0766
Masa molecular (g/gmol)	52,5164	54,1939	52,4354	54,8772	51,2881	54,6779	50,175	53,8581
Densidad del Liq (g/mL)	0,5676	0,5599	0,5669	0,5635	0,5736	0,5629	0,5678	0,5574
Densidad del Gas (g/mL)	1,8132	1,8712	1,8104	1,8948	1,7708	1,8879	1,7324	1,8596

Los resultados de los análisis cromatograficos, correspondientes a las otras empresas (**B**, **C**, y **D**), se reflejan en la sección de anexos. Haciendo uso de la ecuación 3.2 se transformo de fracción molar a fracción masa la composición del H₂S en el LPG (agrio y dulce).

$$X_{H_2S} = \frac{Y_{H_2S} \cdot MM_{H_2S}}{MM_{LPG}} \quad (\text{Ec 3.2})$$

Donde:

X_{H₂S}: Fracción masa del H₂S en el LPG (agrio o dulce).

Y_{H_2S} : Fracción molar del H_2S en el LPG (agrio o dulce).

MM_{H_2S} : Masa molar del H_2S (g/gmol).

MM_{LPG} : Masa molar del LPG (g/gmol).

Una vez calculada la fracción masa del H_2S en la corriente de LPG dulce se utilizó la ecuación 3.3 para transformar la fracción masa a concentración en ppm.

$$PPM H_2S = 1 \times 10^6 \cdot X_{H_2S} \quad (\text{Ec 3.3})$$

Donde:

PPM H_2S : Concentración en partes por millón de H_2S en el LPG dulce (mg/Kg).

X_{H_2S} : Fracción masa del H_2S en el LPG dulce.

3.3.1.2 Caracterización de la corriente de la amina (pobre y rica)

Se realizaron muestreos de las corrientes de amina pobre y rica a las 05:00am y un muestreo extra a las 10:00am de la corriente de amina rica para realizar un balance que correspondiera con los registros de operación recolectados, a través del PI processbook. Los análisis para las muestras de aminas se realizaron, a través del método UOP-827 para la determinación del contenido de H_2S en la amina pobre que ingresa a la columna extractora (02-C-1007) y la amina rica que abandona la columna luego de absorber el H_2S . El método aplicado consiste en una retrotitulación, en la tabla 3.6, se reflejan los resultados de los análisis.

Tabla 3.6 Caracterización de las corrientes de amina pobre y dulce, (entrada y salida de la columna extractora 02-C-1007, respectivamente).

Fecha	Hora	H ₂ S en amina pobre (g/L)	H ₂ S en amina rica (g/L)
29/06/2009	05:00 a.m.	2,38	43,50
	10:00 a.m.	2,38	32,89
30/06/2009	05:00 a.m.	0,67	39,24
	10:00 a.m.	0,67	56,11
01/07/2009	05:00 a.m.	1,79	42,10
	10:00 a.m.	1,79	44,44
02/07/2009	05:00 a.m.	2,29	33,73
	10:00 a.m.	2,29	51,08
03/07/2009	05:00 a.m.	1,36	41,18
	10:00 a.m.	1,36	58,00
04/07/2009	05:00 a.m.	1,84	59,54
	10:00 a.m.	1,84	37,83
05/07/2009	05:00 a.m.	2,04	33,59
	10:00 a.m.	2,04	24,44
06/07/2009	05:00 a.m.	0,72	40,78
	10:00 a.m.	0,72	35,89

Por medio de la ecuación 3.4 se pudo transformar la concentración del H₂S en la amia (pobre y rica), a fracción masa para realizar el balance de masa correspondiente.

$$X_{H_2S} = \frac{C_{H_2S}}{\rho_{MDEA} \cdot 1000} \quad (\text{Ec 3.4})$$

Donde:

X_{H₂S}: Fracción de H₂S en la amia.

C_{H₂S}: Concentración de H₂S en la amina pobre y rica (g/L).

ρ_{MDEA}: Densidad de la amina (Kg/L).

3.3.1.3 Caracterización de la corriente de LPG dulce (sin secuestrante de H₂S)

A través de un balance de masa general y un balance de masa por componente se pudo estimar la concentración de H₂S (ppm) en la corriente de LPG dulce a la

salida del tambor decantador 02-V-1014, justo antes de la aplicación del químico secuestrante de H₂S, ya que no se cuenta con un toma muestra en este punto, sino aguas abajo de la inyección del químico secuestrante de H₂S. Parar el balance general se tomaron registros de los flujos (ver tabla 3.7), de las corrientes de LPG (agrio y dulce) y amina pobre para determinar el flujo de amina rica, ya que no se cuenta con un medidor de flujo que permita guardar registro de esta corriente.

Tabla 3.7 Registro de los flujos de LPG (agrio y dulce) y amina pobre, durante las pruebas con el secuestrante de H₂S.

Casa tratante	Fecha	Hora	LPG Agrio (Kg/h)	Amina Pobre (Kg/h)	LPG Dulce (Kg/h)
A	29/06/2009	05:00 a.m.	5073	5996	3565
		10:00 a.m.	3691	5985	2584
	30/06/2009	05:00 a.m.	4196	6021	2937
		10:00 a.m.	3921	4988	3535
B	01/07/2009	05:00 a.m.	4467	5983	2814
		10:00 a.m.	4484	5983	3183
	02/07/2009	05:00 a.m.	3002	5985	2101
		10:00 a.m.	4051	5979	2468
C	03/07/2009	05:00 a.m.	5500	6014	4009
		10:00 a.m.	4599	5979	3424
	04/07/2009	05:00 a.m.	4960	5985	3643
		10:00 a.m.	3670	5991	2564
D	05/07/2009	05:00 a.m.	2913	5987	2039
		10:00 a.m.	2349	6021	1644
	06/07/2009	05:00 a.m.	3134	5985	2194
		10:00 a.m.	2571	6012	1800

Se aplicó la ecuación 3.5 para realizar el balance de masa, en la figura 3.12 se muestra los puntos del balance de masa, solo en los puntos 1, 2 y 3 se poseen medidores de flujo el flujo de la corriente determinada fue el punto 4, es decir la corriente de amina rica.

$$\text{Amina Pobre} + \text{LPG Agrio} = \text{Amina Rica} + \text{LPG Dulce} \quad (\text{Ec 3.5})$$

Donde:

Amina Pobre: Flujo de amina pobre (Punto 1), (Kg/h).

LPG Agrio: Flujo de LPG agrio (Punto 2), (Kg/h).

Amina Rica: Flujo de amina rica (Punto 4), (Kg/h).

LPG Dulce: Flujo de LPG dulce (Punto 3), (Kg/h).

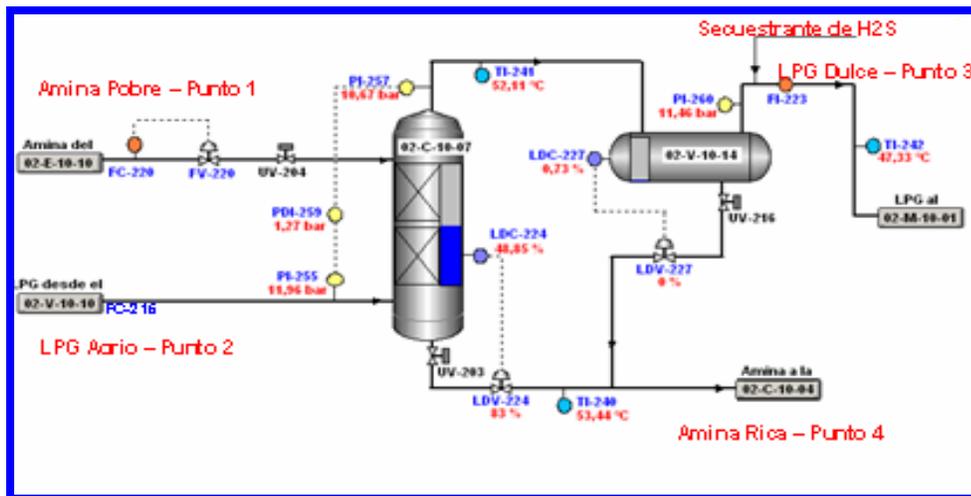


Figura 3.12 Ubicación de los puntos en la columna extractora, para el balance de masa.

Por medio de la ecuación 3.6, se pudo realizar el balance de masa por componentes y despejando se pudo obtener la fracción masa del H_2S en la corriente de LPG dulce, justo a la salida del tambor 02-V-1014.

$$X_{H_2S} \cdot AP + X_{H_2S} \cdot LPG \text{ Agrio} = X_{H_2S} \cdot AR + X_{H_2S} \cdot LPG \text{ Dulce} \quad (\text{Ec 3.6})$$

Donde:

AP: Flujo de amina pobre (Punto 1), (Kg/h).

LPG Agrio: Flujo de LPG agrio (Punto 2), (Kg/h).

AR: Flujo de amina rica (Punto 4), (Kg/h).

LPG Dulce: Flujo de LPG dulce (Punto 3), (Kg/h).

X_{H_2S} : Fracción masa del H_2S presente en cada corriente amina (pobre y rica) y LPG (agrio y dulce).

Luego de obtener la fracción másica del H_2S en la corriente de LPG dulce sin secuestrante de H_2S se transformo en concentración en ppm, por medio de la ecuación 3.3.

3.3.2 Cálculo de la eficiencia de absorción de la columna extractora 02-C-1007

Para la determinación de la eficiencia de la columna extractora, se utilizaron los cálculos correspondientes al balance de masa global y por componentes y se hicieron con las ecuaciones 3.5 y 3.6 respectivamente.

$$\%E_{fA} = \frac{H_2S \text{ removido}}{H_2S \text{ a limentado}} \cdot 100 \quad (\text{Ec 3.7})$$

Donde:

$\%E_{fA}$: Porcentaje de eficiencia de la amina para remover H_2S .

La ecuación 3.7 se trabajo más cómodamente utilizando las variables de la ecuación 3.6 y realizando el reacomodando se consigue la ecuación 3.8.

$$\%E_{fA} = \frac{X_{H_2S} \cdot AR}{X_{H_2S} \cdot AP + X_{H_2S} \cdot LPG \text{ Agrio}} \cdot 100 \quad (\text{Ec 3.8})$$

3.4 Definición de un rango de dosificación de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG, de acuerdo con las condiciones de operación de endulzamiento

Se determino la cantidad de H₂S removido de la corriente de LPG dulce, para establecer una relación de masa de H₂S removido por masa de secuestrante de H₂S dosificado, se calculó además la eficiencia de los químicos secuestrantes de cada empresa.

Para el cálculo de los ppm removidos se utilizó la ecuación 3.9.

$$ppm \ H_2S \ removido = ppm \ H_2S \ inicial(SS) - ppm \ H_2S \ final(CS) \quad (Ec \ 3.9)$$

Donde:

ppm H₂S removido: Partes por millón de H₂S removido de la corriente de LPG dulce (mg/Kg).

ppm H₂S inicial (SS): Partes por millón de H₂S inicial en la corriente de LPG dulce a la salida del tambor 02-V-1014, antes de agregar el secuestrante de H₂S (mg/Kg).

ppm H₂S final (CS): Partes por millón de H₂S final en la corriente de LPG dulce, luego de agregar el secuestrante de H₂S (mg/Kg).

Por medio de la ecuación 3.10, se pudo calcular la relación entre la cantidad de H₂S removido por cantidad de secuestrante de H₂S aplicado a la corriente de

$$R_D = \frac{ppm \ removido \ de \ H_2S}{ppm \ dosificado \ de \ secuestrante} \quad (Ec \ 3.10)$$

Donde:

RD: Relación de las partes por millón de H₂S removido por partes por millón de H₂S de secuestrante dosificado.

Para el cálculo de la eficiencia del químico secuestrante de H₂S se utilizó la ecuación 3.11.

$$\%E_s = \frac{\text{ppm removido de } H_2S \text{ del LPGdulce}}{\text{ppm inicial de } H_2S \text{ en el LPGdulce sin secuestrante}} \cdot 100 \quad (\text{Ec 3.11})$$

CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Descripción de las condiciones de operación asociadas al endulzamiento de la corriente de LPG y puntos de dosificación de secuestrante de H₂S

4.1.1 Características de la columna extractora líquida con amina (MDEA), 02-C-1007

De acuerdo con las observaciones en campo y seguimiento del proceso, la columna de extracción (02-C-1007), es un equipo que permanece operacionalmente activo, ya que se utiliza para endulzar la corriente de LPG agrio que se produce aguas arriba de esta columna (ver figura 4.1). Este equipo reduce considerablemente la cantidad de H₂S que contiene esta corriente obteniéndose el LPG dulce. El LPG dulce le otorga ciertas características al sincrudo como regular su gravedad °API dentro de los valores de calidad establecidos (32 °API), esto es posible debido a la cantidad de hidrocarburos livianos presentes en el LPG dulce (propano, i-butano y n-butano, en su mayoría).



Figura 4.1 Columna extractora con amina (MDEA) de la unidad de hidrotreatmento.

La columna extractora opera normalmente inundada con amina (MDEA), que ingresa por la parte superior de la columna descendiendo y distribuyéndose, a través de los empaques para permitir el contacto con el LPG que asciende en forma de gotas inmersas en la amina. En este proceso se establece la transferencia de masa entre la amina y el LPG, lo cual permite remover el H_2S del LPG, hasta reducirlo a niveles lo suficientemente bajos como lo permita la operación de la columna.

4.1.2 Condiciones de operación de la columna extractora con amina

Se pudo monitorear los flujos de las corrientes de LPG (agrio y dulce) y amina pobre que circulan por la columna extractora 02-C-1007 por medio de la recolección de los datos que se encuentran reflejados en la sección de anexos (tablas A1, A2 y A3), la corriente de amina pobre no fue monitoreada ya que no tenía un medidor de flujo que permitiera realizarlo. En la figura 4.2 se puede observar que la amina pobre (línea de color verde) presenta un flujo bastante constante dentro del proceso, a diferencia de los flujos de LPG agrio y dulce los cuales varían considerablemente y además presentan una diferencia significativa entre los flujos de entrada (LPG agrio línea de color azul) y salida (LPG dulce línea de color rojo) de la columna extractora,

cabe resaltar que el medidor de flujo de la corriente de LPG dulce no se encuentra justo a la salida de la columna extractora, sino aguas abajo del tambor decantador 02-V-1014 donde se almacena principalmente.



Figura 4.2 Flujos promedio de las corrientes de LPG y amina (antes durante y después de las pruebas realizadas con secuestrante de H₂S).

La temperatura de diseño establecida para las corrientes de LPG agrio y amina pobre es de 40 °C, la corriente de LPG agrio se mantiene perfectamente en el valor establecido, sin embargo la corriente de amina pobre entra a la columna con una temperatura superior a los 50 °C ó cercano a este valor, es decir con 10 °C aproximadamente por encima del valor establecido por diseño esto debido a los problemas de ensuciamiento que constantemente presenta el intercambiador que enfría esta corriente. Por otra parte las corrientes de LPG dulce y amina rica mantienen su temperatura en los 52 °C que se previeron por diseño este aumento en la temperatura naturalmente a causa de la reacción exotérmica característica de las aminas.

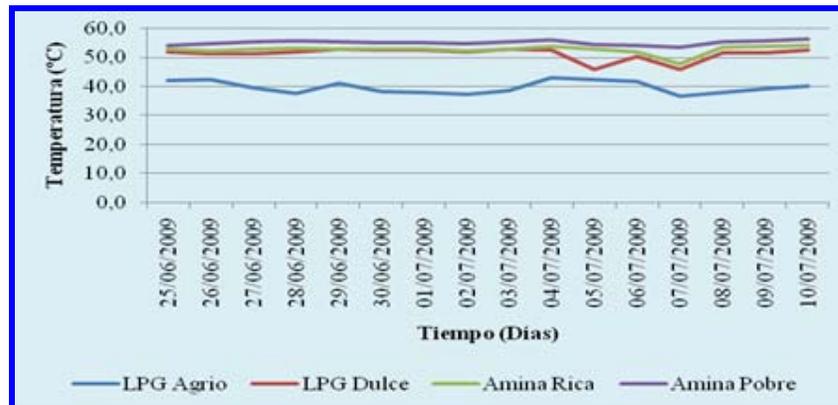


Figura 4.3 Temperaturas promedio de las corrientes de LPG y amina (antes durante y después de las pruebas realizadas con secuestrante de H₂S).

Los valores de la presión observados para la columna extractora (ver figura 4.4), están referidos a la presión de la corriente de LPG agrio que entra por en fondo de la columna (línea de color azul) la cual tiene la presión más alta dentro de la columna y el LPG dulce que sale por el tope de la columna (línea de color rojo) la cual tiene una presión menor a la de entrada. La relación entre las presiones de entrada y salida se mantiene perfectamente constante y se puede observar a través del diferencial de presión (línea de color verde), entre la corriente de entrada y salida a la columna extractora.

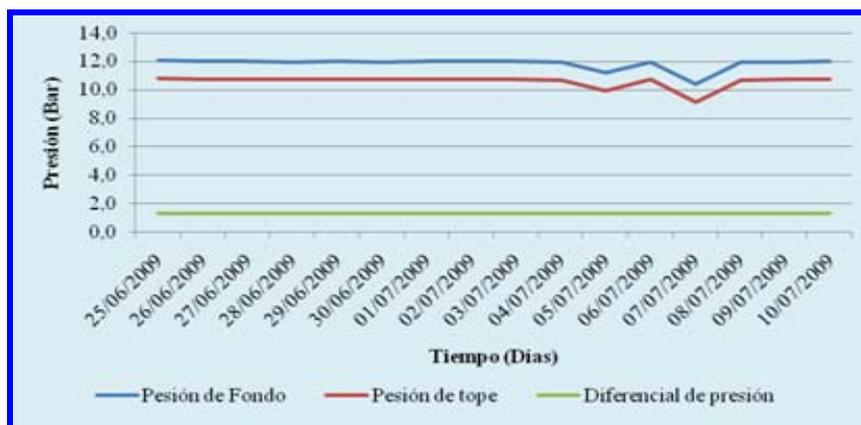


Figura 4.4 Presiones promedio de las corrientes de LPG y amina (antes durante y después de las pruebas realizadas con secuestrante de H₂S).

4.1.3 Descripción de los puntos de dosificación y muestreo de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce

En la figura 4.5 se puede observar la condición en la que se encuentran los equipos de dosificación de secuestrante de H₂S para la corriente de LPG dulce. Se pudo constatar su funcionamiento y operación actual, las conexiones del sistema de inyección de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce se realiza por medio de trasegado a los a los tambores fijos de químico o realizando una conexión directa de los tambores portátiles de químico a la misma línea, ya que se cuenta con esta facilidad de doble conexión, por otra parte las bombas dosificadoras permiten regular el flujo del químico en tasas de consumo de 5, 10,15 y 20 L/h esta condición genera un poco de desventaja, ya que no se puede manejar tajas inferiores a 5 L/h que permitan optimizar la dosis de secuestrante y generar menos consumo de químico.



Figura 4.5 Imagen del tambor decantador 02-V-1014 y los equipos para la inyección del químico secuestrante de H₂S (tótem y bombas dosificadoras).

En la figura 4.6 se puede observar el punto de dosificación del químico secuestrante de H₂S en la línea de LPG dulce justo a la salida del tambor decantador

de LPG-Amina (02-V-1014), la inyección del químico se realiza por medio de una conexión directa de un tubing de instrumentación (ver línea roja en la figura 4.6), a un instrumento indicador de presión (ver línea amarilla en la figura 4.6), a través del cual se hace pasar el fluido de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce que sale del tambor 02-V-1014, mezclándose con esta corriente y reaccionando en poco tiempo con el H₂S remanente del proceso de endulzamiento. La aplicación del químico secuestrante de H₂S no cuenta con boquillas de inyección que permitan una buena distribución del químico en la tubería y en su lugar se inyecta en forma de chorro de líquido que ingresa a la corriente aprovechando la turbulencia del flujo de LPG dulce que sale del tambor decantador para que se distribuya el químico dentro de la tubería. Además carece de un sistema automatizado para ejecutar la inyección del químico, lo cual permita optimizar la aplicación del secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce.



Figura 4.6 Imagen del punto de inyección del secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce.

En la figura 4.7 se puede observar el punto de muestreo de la corriente de LPG dulce, el cual se encontró habilitado y en condiciones adecuadas para la recolección de las muestras durante las pruebas con secuestrante de H_2S . Durante la toma de muestras se tuvo cuidado al manipular los cilindros de recolección desalojando el gas remanente dentro de estos para tomar las muestras del día correspondientes al procedimiento de las pruebas.

Se pudo garantizar una buena recolección de las muestras, ya que al conectar el cilindro toma muestra se realizó una purga de la línea durante uno o dos minutos según lo consideraba el técnico de campo, antes de comenzar a llenar el cilindro con la muestra. Este procedimiento de recolección de las muestras de LPG dulce permitió que las muestras estuvieran lo más limpia posible de de partículas o de amina que pudiera ser arrastrada por el flujo de LPG dulce.



Figura 4.7 Imagen del punto toma muestra de la corriente de LPG dulce.

4.1.4 Descripción de los puntos de dosificación y muestreo de secuestrante de H_2S en la corriente de sincrudo

El punto de inyección de secuestrante de H_2S en la entrada del tambor de almacenamiento de sincrudo (ver figura 4.8) es secundario, mientras se realicen las

actividades de trasegado o instalación del químico secuestrante de H_2S en la corriente de LPG dulce, sin embargo en muchas ocasiones este punto cumple una función vital para alcanzar la especificación establecida. Cuando la dosis de secuestrante de H_2S aplicada en la corriente de LPG no es suficiente para remover el H_2S que pasa posteriormente a la corriente de sincrudo al mezclarse con las corrientes de naftas y gasóleos que al no crear una buena dilución del H_2S aumentan la concentración del H_2S de la mezcla final (sincrudo) por lo que se hace necesario el uso o la aplicación de secuestrante de H_2S en esta corriente para llevar el sincrudo a la especificación establecida.



Figura 4.8 Imagen del tambor de sincrudo 02-V-3050.

En la figura 4.9 se puede observar los equipos utilizados para la dosificación del secuestrante de H_2S , se cuenta con dos tambores fijos para almacenar el químico, los cuales se llenan realizando un trasegado directo a estos. El sistema de inyección de secuestrante ubicado en MHC, no presenta conexiones alternas para colocar tambores portátiles de químicos hacia las bombas dosificadoras, la línea de descarga de las bombas se dirigen a la entrada del mezclador de sincrudo donde se inyecta el químico secuestrante (ver figura 4.10), y se mezcla con la corriente de sincrudo que ingresa posteriormente al tambor de 02-V-3050. El punto toma muestra de esta

corriente se encuentra aguas abajo del tambor de sincrudo, en la figura 4.10 se puede observar el estado actual del punto toma muestra, el cual se encontró en buen estado para la toma de muestras.

Es de resaltar que a pesar de que se describió la condición del punto toma muestra e inyección de secuestrante de H_2S ubicado en la corriente de sincrudo, este no fue monitoreado ya que las pruebas se realizaron el punto de inyección en la corriente de LPG dulce.



Figura 4.9 Imagen de los equipos para la inyección de secuestrante de H_2S en la corriente de sincrudo (tambores y bombas dosificadoras).

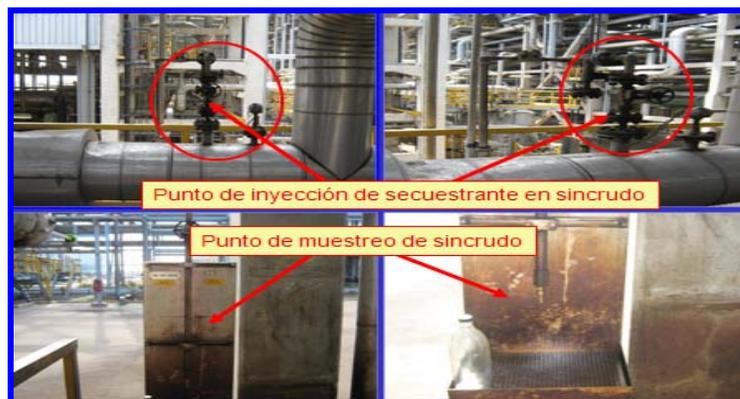


Figura 4.10 Imagen del punto de inyección de secuestrante de H_2S y el punto de muestreo de la corriente de sincrudo.

4.2 Establecimiento del efecto de las variaciones del flujo másico de la corriente de LPG que se envía a endulzamiento, sobre la dosificación de secuestrante de H₂S

4.2.1 Procedimiento operacional para la dosificación del químico secuestrante de H₂S de las casas tratantes

Cada una de las empresas que participaron en las pruebas de inyección de secuestrante de H₂S, pudo realizar el procedimiento sin problema alguno. Se aplicaron las cuatro tasas de consumo de secuestrante de H₂S (5, 10, 15 y 20 L/h), a las horas indicadas y establecidas en el procedimiento (ver tabla 4.1).

Tabla 4.1 Registro de los flujos promedios en horas de las corrientes de LPG (agrio y dulce) y amina pobre, durante las pruebas con secuestrante de H₂S.

Empresa tratante	Fecha	Hora	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	LPG Dulce (Kg/h)
A	29/06/2009	05:00 a.m.	20	3565
		10:00 a.m.	15	2584
	30/06/2009	05:00 a.m.	10	2937
		10:00 a.m.	5	3535
B	01/07/2009	05:00 a.m.	20	2814
		10:00 a.m.	15	3183
	02/07/2009	05:00 a.m.	10	2101
		10:00 a.m.	5	2468
C	03/07/2009	05:00 a.m.	20	4009
		10:00 a.m.	15	3424
	04/07/2009	05:00 a.m.	10	3643
		10:00 a.m.	5	2564
D	05/07/2009	05:00 a.m.	20	2039
		10:00 a.m.	15	1644
	06/07/2009	05:00 a.m.	10	2194
		10:00 a.m.	5	1800

4.2.2 Monitoreo de los flujos de las corrientes de LPG agrio y dulce

En la tabla 4.2 se puede observar el registro de los flujos de las corrientes de LPG agrio y dulce recolectados durante las pruebas con secuestrante de H₂S. El flujo de LPG dulce se almacena en el tambor decantador 02-V-1014 y se separa de la amina remanente arrastrada desde la columna extractora. El flujo de salida de LPG dulce del tambor decantador presento variaciones en los valores de flujo antes y durante el periodo de las pruebas con secuestrante de H₂S para cada empresa, lo que genero que no se pudiera contar con un patrón uniforme de comparación para con respecto al flujo de LPG dulce ya que esta variación en el flujo ocasiona variaciones en la concentración del químico aplicado.

Tabla 4.2 Registro de los flujos de LPG (agrio y dulce) durante las pruebas con el secuestrante de H₂S.

Empresa	Fecha	Hora	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	LPG Agrio (Kg/h)	LPG Dulce (Kg/h)
A	29/06/2009	05:00 a.m.	20	5073	3565
		10:00 a.m.	15	3691	2584
	30/06/2009	05:00 a.m.	10	4196	2937
		10:00 a.m.	5	3921	3535
B	01/07/2009	05:00 a.m.	20	4467	2814
		10:00 a.m.	15	4484	3183
	02/07/2009	05:00 a.m.	10	3002	2101
		10:00 a.m.	5	4051	2468
C	03/07/2009	05:00 a.m.	20	5500	4009
		10:00 a.m.	15	4599	3424
	04/07/2009	05:00 a.m.	10	4960	3643
		10:00 a.m.	5	3670	2564
D	05/07/2009	05:00 a.m.	20	2913	2039
		10:00 a.m.	15	2349	1644
	06/07/2009	05:00 a.m.	10	3134	2194
		10:00 a.m.	5	2571	1800

Se hizo una comparación entre los flujos de LPG dulce registrados para los días de aplicación del químico secuestrante de H_2S de cada empresa a las tasas de consumo del químico aplicado (5, 10, 15, 20 L/h). En la figura 4.11 se puede observar el flujo promedio por hora de LPG dulce el cual varió para el momento de aplicación del secuestrante de H_2S de cada empresa, por ejemplo para la aplicación de una tasa de 5 L/h de secuestrante de H_2S los flujos para las empresas A, B, C y D (líneas de color rojo, verde, morado y azul respectivamente), fueron 3535Kg/h, 2468Kg/h, 2564Kg/h y 1800Kg/h respectivamente (ver tabla 4.2 y figura 4.11), estas diferencias en los flujos de LPG dulce se observan durante la aplicación de las otras tasas de consumo del químico secuestrante de H_2S .

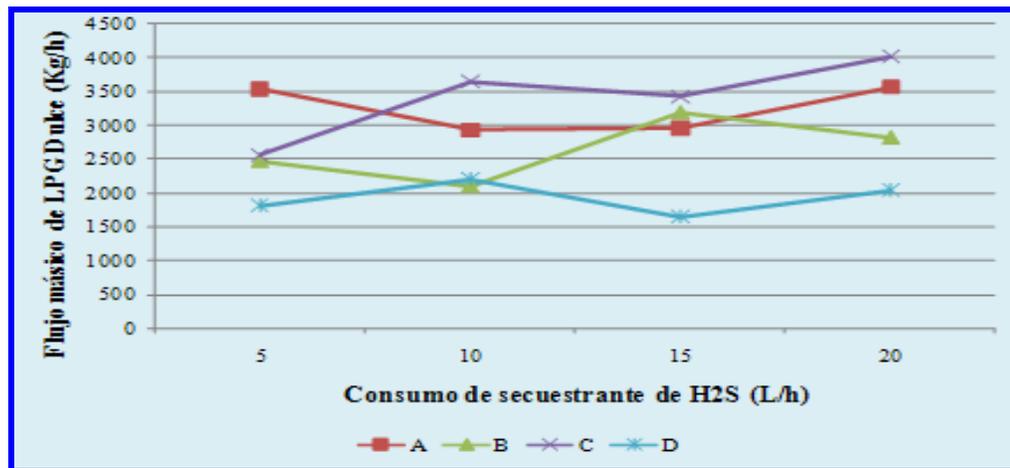


Figura 4.11 Flujo de LPG dulce, en función de la tasas de consumo de químico secuestrante de H_2S aplicadas normalmente.

4.2.3 Concentración de secuestrante de H_2S en la corriente de LPG dulce

La concentración del químico secuestrante de H_2S en la corriente de LPG dulce naturalmente se vio afectada por las variaciones que presentó el flujo de LPG dulce a

la salida del tambor decantador 02-V-1014. En la tabla 4.3 se observa que para el aumento de la tasa de consumo del químico secuestrante de H₂S, la concentración del químico secuestrante de H₂S en la corriente también aumenta la tendencia de aumento a pesar de las variaciones que presento la corriente. Si comparamos una misma tasa de de inyección de químico secuestrante de H₂S, por ejemplo a 20 L/h y observando la data de los flujos de LPG dulce podemos notar la gran diferencia que existe en la concentración del químico secuestrante de H₂S para cada empresa por efecto de las variaciones en el flujo de LPG dulce.

Tabla 4.3 Concentración del secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce a las tasa de consumo del químico (5, 10, 15 y 20 L/h).

Empresa	Fecha	Consumo de Secuestrante de H₂S (L/h)	Flujo de LPG Dulce (Kg/h)	Dosificación del Químico (ppm)
A	29/06/2009	20	3565	5584,3
		15	2584	5777,2
	30/06/2009	10	2937	3396,7
		5	3535	1413,8
B	01/07/2009	20	2814	7337,4
		15	3183	4877,1
	02/07/2009	10	2101	4925,6
		5	2468	2102,5

Tabla 4.3 Concentración del secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce a las tasa de consumo del químico (5, 10, 15 y 20 L/h) (continuación)

Empresa	Fecha	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	Flujo de LPG Dulce (Kg/h)	Dosificación del Químico (ppm)
C	03/07/2009	20	4009	5438,0
		15	3424	4778,5
	04/07/2009	10	3643	2999,5
		5	2564	2132,7
D	09/07/2009	20	2039	9886,6
		15	1644	9202,8
	10/07/2009	10	2194	4618,5
		5	1800	2819,8

En la figura 4.12 se puede observar fácilmente el efecto de la variación en el flujo de LPG dulce, se mantuvo la tendencia de aumento de la concentración a medida que aumentaba la inyección de secuestrante de H₂S, a pesar de las variaciones en el flujo de LPG dulce. Se puede notar que a causa de la variación del flujo de LPG dulce la concentración del secuestrante de H₂S para una tasa de inyección de 15 y 20 L/h respectivamente, se mantiene similar lo que representaría solo más consumo de químico secuestrante de H₂S y no un cambio relevante en las condiciones del sistema.

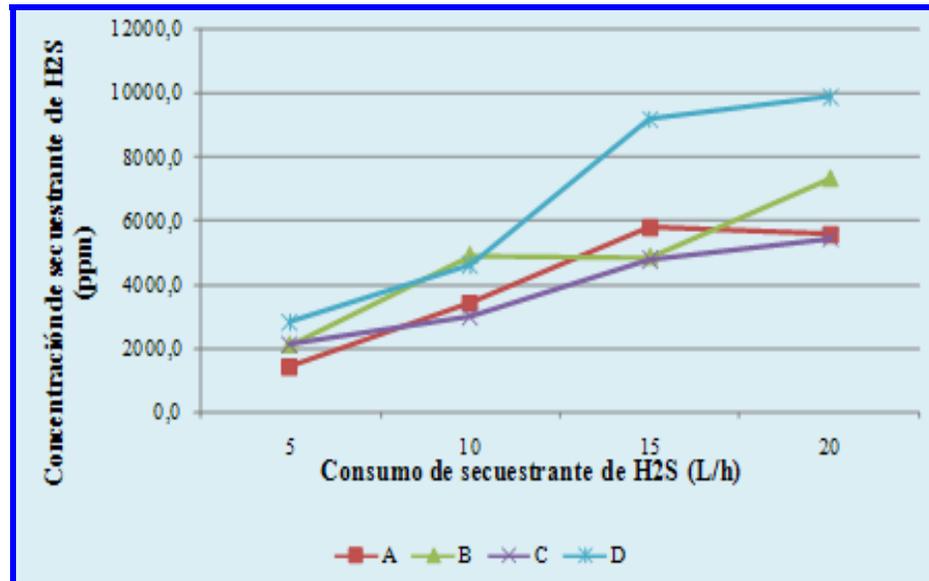


Figura 4.12 Concentración del secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce en, función de la tasas de consumo de químico.

4.3 Verificación de los factores operacionales que afecten el endulzamiento de la corriente de LPG, e influyan en la dosificación de secuestrante de H₂S

4.3.1 Caracterización de las corrientes de LPG (agrio y dulce) y de amina (pobre y rica)

Uno de los problemas que se presentó el sistema de endulzamiento con amina, es que no cuenta con un medidor de flujo de amina justo a la salida de la columna extractora por lo que fue necesario realizar un balance de masa que permitiera determinar la cantidad de H₂S que sale con la amina rica y a su vez determinar la eficiencia de absorción de la columna extractora, a pesar no contar con el medidor flujo en la corriente de amina rica la caracterización de las corrientes de LPG agrio, amina pobre y rica se realizó sin ningún problema, con respecto a la corriente de LPG dulce se realizaron los análisis de caracterización, pero correspondían a LPG dulce

luego de la inyección de secuestrante de H_2S ya que solo se cuenta con un toma muestra de esta corriente aguas abajo del punto de inyección de secuestrante en la salida del tambor decantador 02-V-1014, lo que llevo a estimar la cantidad de H_2S en la corriente de LPG dulce cuando no tiene inyección de secuestrante de H_2S esta es una desventaja que posee el sistema de inyección de secuestrante de H_2S ya que es la única forma para obtener un valor de concentración de H_2S en la corriente de LPG dulce mientras se realiza la inyección del químico.

De acuerdo con la caracterización de las corrientes de LPG agrio y amina pobre las cuales entran a la columna extractora 02-C-1007, se puede observar en la tabla 4.4 que la composición de H_2S en el LPG agrio osciló mayormente entre 7 y 10 % p/p y la composición de H_2S en la amina pobre osciló entre 0,06 y 0,23 % p/p, por lo que la cantidad de H_2S que entre a la columna extractora dependerá de del flujo de LPG agrio y de amina pobre que pase por la columna extractora, en la tabla 4.5 se puede observar la cantidad de H_2S que se obtuvieron en cada corriente por medio del balance de masa.

Los valores de estimación de la cantidad de H_2S en el LPG dulce sin secuestrante de H_2S , se reflejan en la tabla 4.4 los cuales oscilaron entre 0,6 y 1,7 % p/p, es decir representan entre 6000 y 17000 ppm de H_2S en la corriente de LPG dulce.

Tabla 4.4 Fracción peso de las corrientes de entrada y salida de la columna extractora correspondiente al balance de masa y la inyección de secuestrante de H₂S para cada empresa.

Empresa	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	Corrientes de entrada (%p/p)		Corrientes de salida (%p/p)		
		LPG Agrio	Amina Pobre	LPG Dulce (SS)	Amina Rica	LPG Dulce (CS)
A	20	6,8756	0,2281	1,3726	4,1783	0,0026
	15	6,7720	0,2281	1,3327	3,3398	0,0139
	10	7,4577	0,0644	1,7259	3,6554	0,0205
	5	8,4091	0,0644	1,2244	5,3898	0,0016
B	20	7,4495	0,1720	1,2191	4,0434	0,0048
	15	7,4757	0,1720	1,0854	4,2689	0,0189
	10	7,8215	0,2195	1,1801	3,2406	0,0157
	5	9,5256	0,2195	1,1317	4,9071	0,0284
C	20	5,8556	0,1302	0,8229	3,9560	0,0501
	15	9,7909	0,1302	1,7392	5,5706	0,0150
	10	8,6786	0,1768	0,6416	5,7198	0,0556
	5	7,3163	0,1768	0,8273	3,6337	0,0238
D	20	8,1355	0,1960	1,3418	3,2264	0,0050
	15	7,4075	0,1960	1,6953	2,3481	0,0451
	10	9,5925	0,0692	1,5280	3,9169	0,0243
	5	9,5557	0,0692	0,8883	3,4475	0,0258

Donde:

SS: Sin secuestrante de H₂S.

CS: Con secuestrante de H₂S.

La columna extractora 02-C-1007, la cual endulza el LPG agrio con la amina MDEA, arrojó un valor promedio de eficiencia de 89,14 %, lo que representa una alta eficiencia para este equipo. Las condiciones de operación de endulzamiento de la columna extractora se encuentran en buenas condiciones, la falta de un medidor de flujo para la corriente de amina rica o de un toma muestra en la corriente de LPG dulce mientras se realiza la inyección del químico secuestrante de H₂S no representa mayores inconvenientes que no se puedan resolver por métodos analíticos como el balance de masa de las corrientes involucradas en el proceso de endulzamiento.

Tabla 4.5 Cantidad de H₂S que circula por la columna extractora y % eficiencia de la columna extractora.

Empresa	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	Fecha	Flujo de H ₂ S presente en las corrientes (Kg/h)				% Eficiencia de la columna
			LPG Agrio	Amina Pobre	LPG Dulce (SS)	Amina Rica	
A	20	29/06/2009	348,8	13,68	48,93	313,54	86,5
	15		249,95	13,65	39,54	224,07	85
	10	30/06/2009	312,93	3,88	50,69	266,11	84
	5		329,72	3,21	43,28	289,65	87
B	20	01/07/2009	332,77	10,29	34,31	308,75	90
	15		335,21	10,29	34,55	310,95	90
	10	02/07/2009	234,8	13,14	24,79	223,15	90
	5		385,88	13,12	27,93	371,08	93
C	20	03/07/2009	322,06	7,83	32,99	296,9	90
	15		450,28	7,78	59,55	398,52	87
	10	04/07/2009	430,46	10,58	23,37	417,66	94,7
	5		268,51	10,59	21,21	257,89	92,4
D	20	09/07/2009	236,99	11,73	27,36	221,36	89
	15		174	11,8	27,87	157,93	85
	10	10/07/2009	300,63	4,14	33,52	271,24	89
	5		245,68	4,16	15,99	233,85	93,6
% Eficiencia Promedio							89,14

Donde:

SS: Sin secuestrante de H₂S.

4.4 Definición de un rango de dosificación de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG, de acuerdo con las condiciones de operación de endulzamiento

En la tabla 4.6 se puede observar la concentración de H₂S estimada por balance en la corriente de LPG dulce antes de la inyección del secuestrante de H₂S, esto es justo en la salida del tambor decantador 02-V-1014, los valores de la concentración que presenta esta corriente son reducidos grandemente por la aplicación del químico secuestrante de H₂S ya que como se puede notar en la tabla 4.7 la concentración inicial osciló entre 6000 y 17000 ppm de H₂S y fue llevada a concentraciones entre 15 y 500 ppm lo que hace notar la gran eficiencia que presenta estos químicos dentro del sistema.

Tabla 4.6 Concentración inicial de H₂S sin secuestrante de H₂S, concentración final de H₂S después de la inyección de secuestrante de H₂S.

Empresa	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	LPG Dulce (SS) (ppm)	LPG Dulce (CS) (ppm)	H ₂ S Removido (ppm)
A	20	13726,34	26,35	13699,99
	15	13326,97	139,40	13187,57
	10	17258,53	205,20	17053,33
	5	12243,57	15,78	12227,79
B	20	12191,11	47,73	12143,38
	15	10854,49	188,67	10665,82
	10	11801,02	157,29	11643,73
	5	11317,03	283,74	11033,28

Tabla 4.6 Concentración inicial de H₂S sin secuestrante de H₂S, concentración final de H₂S después de la inyección de secuestrante de H₂S (continuación).

Empresa	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	LPG Dulce (SS) (ppm)	LPG Dulce (CS) (ppm)	H ₂ S Removido (ppm)
C	20	8228,66	501,13	7727,53
	15	17391,58	150,28	17241,29
	10	6416,38	556,26	5860,12
	5	8272,77	238,30	8034,48
D	20	13417,94	50,07	13367,86
	15	16952,57	450,89	16501,67
	10	15280,06	243,23	15036,83
	5	8883,05	257,69	8625,36

Donde:

SS: Sin secuestrante de H₂S

CS: Con secuestrante de H₂S

La concentración inicial de H₂S estimada en la corriente de LPG dulce se graficó y se puede observar claramente en la figura 4.13 como varía la concentración en este punto, ya que depende del endulzamiento que tenga la corriente de LPG agrio, es decir estas variaciones en la concentración no son más que el reflejo de las operaciones que sufre la corriente aguas arriba de esta. En la figura 4.13 se puede observar que durante la aplicación de las tasas de consumo por parte de las empresas **A** y **B** (línea de color rojo y verde respectivamente) la concentración de H₂S en la corriente de LPG dulce tuvo valores relativamente similares o cercanos entre sí, por otro lado para las empresas **C** y **D** (líneas de color morado y azul respectivamente) los valores de concentración en la corriente de LPG dulce durante la aplicación del secuestrante de H₂S fueron muy variados entre sí y con las empresas **A** y **B**, a pesar

de estas variaciones en la concentración los químicos aplicados pudieron reducir a niveles bastante bajos con respecto a la concentración inicial de H₂S que presentó la corriente de LPG dulce durante las pruebas.

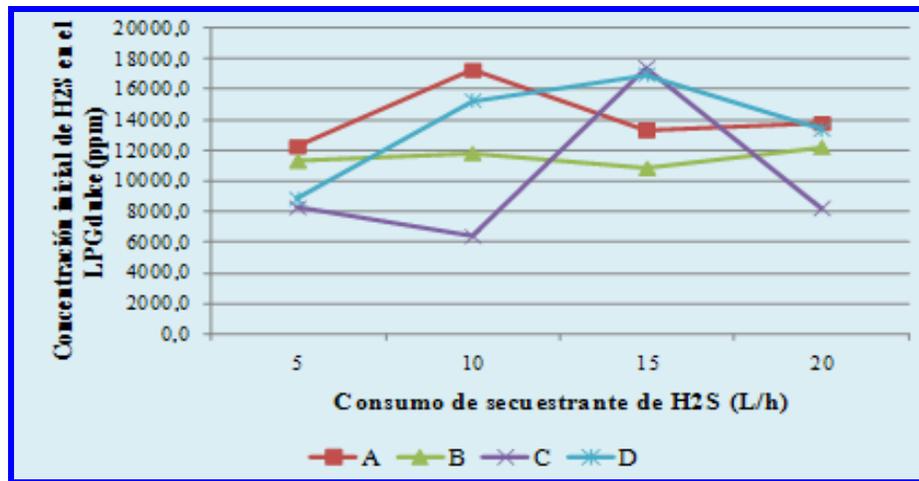


Figura 4.13 Concentración inicial de H₂S sin secuestrante de H₂S, en función de la tasa consumo de secuestrante de H₂S.

Los niveles de concentración de H₂S en la corriente de LPG dulce a los cuales los químicos de las empresas (A, B, C y D) pudieron reducir son suficientemente bajos comparados con los valores iniciales que tuvo la corriente en la figura 4.14 se muestran la concentración del H₂S luego de la aplicación del químico secuestrante de H₂S y se observa un comportamiento similar al descrito anteriormente con respecto a la concentración inicial de H₂S, en el cual las empresas A y B (líneas de color roja y verde respectivamente) redujeron la concentración del H₂S a niveles muy cercanos entre si, mientras que las empresas C y D (líneas de color morado y azul respectivamente) no presentaron similitud entre si ni con las empresas A y B, pero de igual manera los valores alcanzados son bastante bajos en relación a los iniciales.

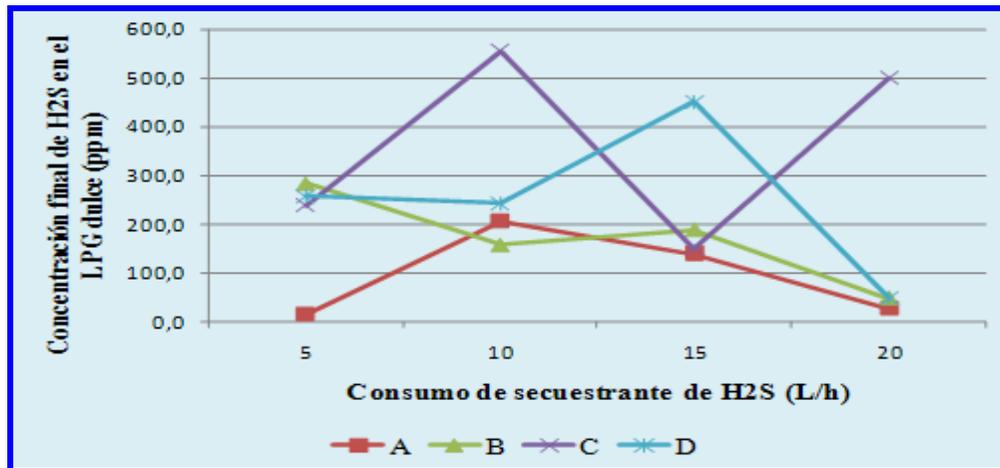


Figura 4.14 Concentración final de H₂S después de la inyección de secuestrante de H₂S, en función de la tasa consumo de secuestrante de H₂S.

La concentración del H₂S removido por los químicos secuestrante de H₂S de cada empresa fue elevada y con valores similares a la concentración inicial que había en la corriente de LPG dulce lo que se tradujo en altas eficiencias de remoción de H₂S, como se puede ver en la tabla 4.7 los valores se encuentran por encima de 90 %.

Tabla 4.7 Relación de ppm de H₂S removido por ppm de secuestrante de H₂S dosificado y % eficiencia de cada empresa.

Empresa	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	LPG Dulce (Kg/h)	H ₂ S Removido (ppm)	Dosificación de secuestrante (ppm)	ppm removido/ppm dosificado	% Eficiencia del secuestrante de H ₂ S
A	20	3565	13699,99	5584,35	2,45	99,81
	15	2584	13187,57	5035,19	2,62	98,95
	10	2937	17053,33	3396,66	5,02	98,81
	5	3535	12227,79	1413,84	8,65	99,87

Tabla 4.7 Relación de ppm de H₂S removido por ppm de secuestrante de H₂S dosificado y % eficiencia de cada empresa (continuación).

Empresa	Consumo de Secuestrante de H ₂ S (L/h)	LPG Dulce (Kg/h)	H ₂ S Removido (ppm)	Dosificación de secuestrante (ppm)	ppm removido/ppm dosificado	% Eficiencia del secuestrante de H ₂ S
B	20	2814	12143,38	7337,38	1,66	99,61
	15	3183	10665,82	4877,13	2,19	98,26
	10	2101	11643,73	4925,64	2,36	98,67
	5	2468	11033,28	2102,54	5,25	97,49
C	20	4009	7727,53	5437,96	1,42	93,91
	15	3424	17241,29	4778,46	3,61	99,14
	10	3643	5860,12	2999,49	1,95	91,33
	5	2564	8034,48	2132,73	3,77	97,12
D	20	2039	13367,86	9886,57	1,35	99,63
	15	1644	16501,67	9202,84	1,79	97,34
	10	2194	15036,83	4618,5	3,26	98,41
	5	1800	8625,36	2819,8	3,06	97,1

En la figura 4.16 se puede observar claramente los resultados de las eficiencias para las empresas a cada tasa de flujo (5, 10, 15 y 20 L/h) de los secuestrante de H₂S aplicado, resultando la empresa **A** con los porcentajes de eficiencia más elevados muy de cerca se encontró la empresa **B** con valores bastante altos y muy similares a la empresa **A**, en tercera posición la empresa **D** obtuvo resultados igual de satisfactorios y por último la empresa **C** aunque obtuvo valores de eficiencia relativamente bajos en comparación con la otras empresas son aceptables, ya que sobrepasa los 90% de eficiencia a cada tasa aplicada.

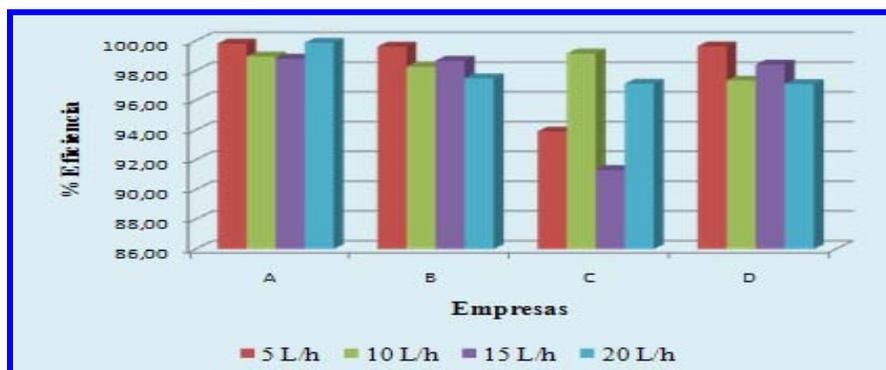


Figura 4.16 % Eficiencia a las tasas de consumo de secuestrante de H_2S para cada empresa.

Los resultados referidos solo a la eficiencia del químico secuestrante de H_2S , no son suficientes para la escogencia del mejor químico, sino también depende de las condiciones bajo las cuales el sistema opera, por tal razón en la figura 4.15 se puede observar la grafica de la relación de ppm de H_2S removidos por ppm de secuestrante de H_2S dosificado (R_D), lo cual representa cuanto se debe agregar del químico para remover cierta cantidad de H_2S . Los valores de la relación para la empresa **A** resultaron ser mayores en todas las tasas de aplicación del químico secuestrante de H_2S , así por ejemplo para el consumo de 5 y 10 L/h la relación R_D fue de 8,65 y 5,02 respectivamente, lo cual indica que si se mantienen estas condiciones se garantiza una gran remoción de H_2S de la corriente de LPG dulce, si se observa también que para las tasas de 15 y 20 L/h respectivamente los valores de la relación fueron de 2,62 y 2,45 lo cual es representativo ya que la eficiencia para esta empresa estuvo en 99% aproximadamente para cada tasas de consumo de químico, demostrando entonces que la empresa A posee un buen químico para seleccionar ya que cumple con el objetivo de reducir lo máximo posible la concentración de H_2S .

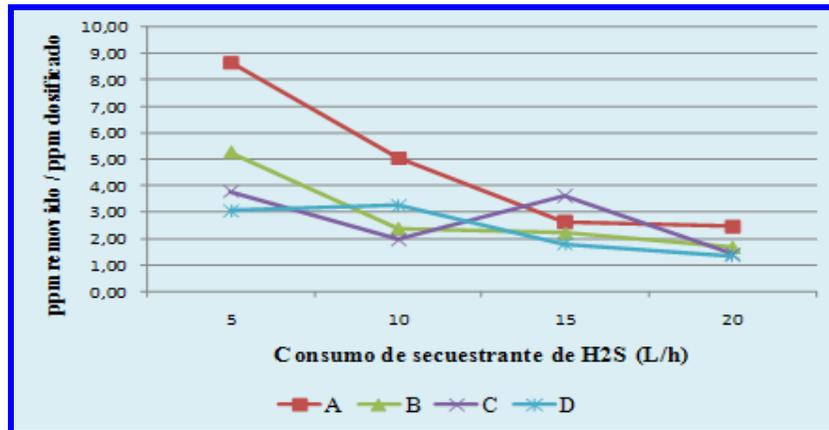


Figura 4.15 Relación de ppm de H₂S removido por cada ppm de secuestrante de H₂S dosificado, en función de la tasa de consumo de secuestrante de H₂S.

Tomando los resultados de las pruebas obtenidos por el químico de la empresa A, se estableció como patrón para la inyección del químico secuestrante de H₂S las condiciones de operación en la corriente de LPG dulce que se obtuvieron durante las pruebas por parte de esta empresa. En la tabla 4.8 se muestra un resumen de las condiciones y desempeño del químico de la empresa A, como se puede observar los valores del flujo de LPG dulce se mantuvieron entre 2500 y 3500 Kg/h, lo cual representó el rango promedio entre el cual osciló el flujo de LPG dulce durante las pruebas, por tal razón resulta ideal mantener estas condiciones para la inyección del químico secuestrante de H₂S, por otra parte los valores de los porcentaje de eficiencia revelan la calidad del químico, así que en vista de que los flujos de LPG dulce prácticamente fueron similares las mejores tasas para la aplicación del químico resultan la de 5 y 10 L/h, ya que se obtuvieron los valores más altos de la relación de ppm removido por ppm dosificado de secuestrante de H₂S y además se logra el objetivo con la menor tasa de aplicación de químico lo cual resulta beneficioso para la empresa.

Tabla 4.8 Condiciones finales y resultados del desempeño del químico secuestrante de H₂S de la empresa A.

Consumo de Secuestrante de H₂S (L/h)	LPG Dulce (Kg/h)	H₂S Removido (ppm)	Dosificación de secuestrante (ppm)	ppm removido/ppm dosificado	% Eficiencia del secuestrante de H₂S
20	3565	13699,99	5584,35	2,45	99,81
15	2584	13187,57	5035,19	2,62	98,95
10	2937	17053,33	3396,66	5,02	98,81
5	3535	12227,79	1413,84	8,65	99,87

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

1. El sistema de inyección actual del químico secuestrante de H₂S, en la corriente de LPG no posee boquillas de inyección.
2. Las bombas de dosificación de químico secuestrante de H₂S ubicadas en el punto de LPG dulce no permiten llegar a flujos inferiores 5L/h.
3. Las variaciones el flujo de LPG dulce a la salida del tambor 02V-1014, causa variaciones en la concentración del químico secuestrante aplicado, ya que para una tasa fija de inyección de secuestrante de H₂S el aumento en el flujo de de LPG dulce disminuye la concentración del químico secuestrante en esta corriente, en el caso contrario cuando el flujo disminuye la concentración del químico aumenta.
4. La eficiencia de absorción de la columna extractora tuvo un valor promedio de 89,14 %.
5. La concentración inicial obtenida en la corriente de LPG dulce estuvo entre 6000 y 17000 ppm de H₂S, la cual con la aplicación de los químicos de las empresas (**A**, **B**, **C** y **D**), se pudo reducir en un rango entre 15 y 500 ppm.
6. La concentración de H₂S en la corriente de LPG dulce depende de la concentración que tenga la corriente de LPG agrio y de la eficiencia de la columna extractora.

7. La empresa **A** obtuvo los resultados de eficiencia más altos en comparación con las otras empresas (**B**, **C** y **D** respectivamente), cuyos valores fueron de 99% aproximadamente para cada tasa de aplicación del químico secuestrante de H₂S.

8. La relación R_D para la empresa

9. El mejor desempeño de los químicos aplicados fue el de la empresa A, pudiendo ordenarlas a las empresas como **A**, **B**, **D** y por último **C**, de acuerdo con los resultados observados durante las pruebas.

10. La tasa de flujo de secuestrante de H₂S seleccionada fue de 5 a 10 L/h, para las condiciones en el que el flujo de LPG dulce varió entre 2500 a 3500 Kg/h, de acuerdo con el desempeño del químico de la empresa **A**.

5.2. Recomendaciones

1. Instalar bombas dosificadoras que permitan alcanzar menores tasas de consumo del químico secuestrante de H₂S, es decir inferior a 5 L/h para verificar hasta cual dosis se puede mantener la eficiencia observada.

2. Automatizar el consumo de secuestrante, colocando un sistema de inyección controlado en función del flujo de LPG dulce que circule por la tubería.

3. Cambiar la forma de inyección actual, instalado boquillas de inyección con aspersores que permitan una mejor uniformidad para distribuir el químico dentro de la línea de LPG dulce.

4. Tomar precaución al manipular los cilindros presurizados con el LPG (agrio y dulce), ya que los niveles de concentración H_2S son mortales para la salud.

BIBLIOGRAFÍA

1. Navas, H. **“Evaluación de formaciones secuestrantes de H₂S en un oleoducto de petróleo pesado”** Tesis de Grado, Universidad de Oriente, Barcelona, Venezuela (2009).
2. Ramírez M. y Lemus J. **“Secuestrante de H₂S líquido y su rendimiento en condiciones hidrodinámicas de gas.”** Trabajo de grado, Departamento de Ingeniería de Petróleo, Universidad de Oriente, Monagas (2003).
3. Aular, B. **“Evaluación de los parámetros operacionales en un modelo de plata de endulzamiento de gas natural con metildietanolamina (MDEA) como Absorbente.”** Tesis de Grado, Universidad de Oriente, Barcelona, (2007).
4. Cumplido, Y. y Salazar, A. **“Evaluación de la corrosión de una planta de endulzamiento de gas natural”**, Trabajo de grado, Universidad de Oriente, Barcelona (2006).
5. **“Manual de operación y adiestramiento interactivo de intranet Petrocedeño”**, PDVSA- Petrocedeño, Anzoátegui, Venezuela (2006).
6. Cerdera, J.P. **“Monitoreo y control de H₂S en petróleo y gas”** Ge Water & Process Technologies, Revista Mene (2008).

7. Munguía, R. y Sámano, V. **“Análisis del riesgo ambiental para un proceso de endulzamiento de condensados amargos”** Instituto Mexicano del Petróleo, Mexico, (2008).
8. Kumar, S. **“Natural gas engineering”** Gulf Publishing Company, Houston, USA (1987).
9. Henley, E.J. y Seader J.D. **“Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química.”** Editorial Reverté S.A, España (1990).
10. Farrás, J. y García, J. **“Química Orgánica”** Editorial Reverté S.A, España (2000).
11. Maddox, R. y Morgan, J. **“Gas conditioning and processing”** Cuarta edición, Campbell Petroleum Series, Oklahoma, USA (1998).
12. Dillon, T. **“Documento que describe la tecnología de los secuestrantes de H₂S”** Paper, Houston, USA (1992).
13. Enciclopedia libre **“Triazinas”** Disponible en: www.wikipedia.com, (2003).
14. Fisher, K. y Leppin, D. **“Process engineering for natural gas treatment using direct injection H₂S scavengers”** Sour gas treatment process, USA (2003).

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y
ASCENSO**

TÍTULO	“Influencia del endulzamiento del LPG, sobre la dosificación de secuestrante de H₂S en la corriente de LPG del mejorador Petrocedeno”
SUBTÍTULO	

AUTOR (ES):

APELLIDOS Y NOMBRES	CÓDIGO CVLAC / E MAIL
Salazar Beker Francisco Roberto	CVLAC: 16.852.046 EMAIL: salazarbecker@hotmail.com

PALÁBRAS O FRASES CLAVES:

Endulzamiento

Sulfuro de hidrógeno

LPG

Secuestrante de H₂S

Dosificación

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

ÁREA	SUB ÁREA
Ingeniería y Ciencias Aplicadas	Ingeniería Química

RESUMEN (ABSTRACT):

Para evaluar el tratamiento químico de secuestrante de H₂S que se lleva a cabo en las unidades de hidroprosos del mejorador de crudo Petrocedeno, se realizó una revisión de las características de la columna extractora con amina 02-C-1007, puntos de dosificación de secuestrante de H₂S y puntos de muestreo de LPG dulce, para describir las condiciones de operación de endulzamiento de la corriente de LPG agrio y de los sistemas de inyección de químico secuestrante de H₂S dispuesto para las corrientes de LPG dulce, tal como lo son las bombas dosificadoras, tambores de almacenamiento de químicos y conexiones en las líneas de proceso para inyección del químico. Se realizaron pruebas de inyección de químico secuestrante de H₂S en la corriente de LPG dulce a la salida del tambor decantador 02-V-1014, ya que este es el punto de dosificación habitual por presentar concentraciones que potencialmente podrían pasar al producto final (sincrudo) de no ser tratada adecuadamente. En las pruebas de inyección de secuestrante de H₂S participaron cuatro empresas identificadas como **A**, **B**, **C** y **D** probándose la eficiencia de los químicos secuestrante de H₂S correspondiente a cada empresa participante. De acuerdo con estas pruebas se obtuvo que la empresa **A** obtuvo el mejor desempeño con respecto a las otras empresas. Se seleccionó una tasa de consumo de químico secuestrante de H₂S entre 5 y 10 L/h y manteniendo un flujo de LPG dulce entre 2500 y 3500 Kg/h, ayudando de esta manera a tener bajos consumos de químico con alta eficiencia de reacción.

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

CONTRIBUIDORES:

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E-MAIL				
	ROL	CA	AS (X)	TU	JU
Moncada, Fidelina	CVLAC:	V- 8.478.649			
	e-mail:	fidelinam@gmail.com			
	ROL	CA	AS (X)	TU	JU
Specht, María	CVLAC:	V- 4.251.758			
	e-mail:	mspecht@citgo.com			
	ROL	CA	AS (X)	TU	JU
Silva, Hector	CVLAC:	CA	AS	TU	JU(X)
	e-mail:				
	ROL	CA	AS	TU	JU(X)
Frank, Parra	CVLAC:	V-1.195.743			
	e-mail:	frankparrag@gmail.com			
	ROL	CA	AS	TU	JU(X)

FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:

2009	12	01
AÑO	MES	DÍA

LENGUAJE. SPA

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

ARCHIVO (S):

NOMBRE DE ARCHIVO	TIPO MIME
Tesis.Influencia_endulzamientoLPG_petrocedeno.doc	Aplicación/msword

CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS: A B C D E F G H I J K L M N O P Q
R S T U V W X Y Z . a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z . 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 .

ALCANCE

ESPACIAL: Petrocedño (OPCIONAL)

TEMPORAL: 8 meses (OPCIONAL)

TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:

Ingeniero Químico

NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:

Pregrado

ÁREA DE ESTUDIO:

Departamento de Ingeniería Química

INSTITUCIÓN:

Universidad de Oriente Núcleo de Anzoátegui

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

DERECHOS

De acuerdo al artículo 44 del Reglamento de Trabajo de Grado:

“Los Trabajos de Grado son exclusiva propiedad de la Universidad y solo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien lo participará al Consejo Universitario”

Salazar Beker, Francisco Roberto

AUTOR

Ing. Fidelina Moncada

TUTOR

Ing. Hector Silva

JURADO

Ing. Frank Parra

JURADO

Ing. María Specht

TUTOR

Prof. Yraima Salas

POR LA SUBCOMISION DE TESIS