

Refino Petroquímico

Bloque IV. Aspectos medioambientales en el refino



Aurora Garea Vázquez

Departamento de Ingenierías
Química y Biomolecular

Este tema se publica bajo Licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Contenidos:

4.1 Absorción de gases ácidos

4.2 Recuperación de azufre: proceso Claus

4.3 Eliminación de mercaptanos

Bibliografía

- ✓ J-P. Wauquier, Petroleum Refining, 3. Conversion processes. Technip, 2000.
- ✓ J. H. Gary, G.E. Handwerk, Refino de petróleo: tecnología y economía. Reverté, 1980. Reimpresión 2003.
- ✓ J. G. Speight, The chemistry and technology of petroleum. Taylor & Francis Group, 2007.
- ✓ M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, A. Elkilani, Fundamentals of petroleum refining. Recurso electrónico. Elsevier, 2010.

4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

- Gases ácidos (*acid gases*) en refinería son el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno : CO₂ y H₂S.
 - Gas residual (*sour gas*) en refinería es el que contiene mercaptanos (RSH) y sulfuro de carbonilo (COS).
 - Gas "dulce" (*sweet gas*) en refinería es el que contiene sólo CO₂.
- CO₂ es corrosivo, no combustible, y contribuye al calentamiento global de la atmósfera.
- H₂S es altamente tóxico, inflamable y es 1,18 veces más pesado que el aire, por eso se puede acumular en concentraciones peligrosas en drenajes, válvulas y tanques. La concentración de H₂S debe ser inferior a 6 mg/m³ (43 ppm) para prevenir el efecto de corrosión sobre el equipamiento de proceso.

Composiciones típicas de gases ácidos y residuales

Component	Mole fraction	
	Sour gas	Acid gas
CO ₂	8.50	18.60
H ₂ S	13.54	78.71
CH ₄	77.26	1.47
C ₂ H ₆	0.21	0.09
C ₃ ⁺	0.23	0.11
COS	0.02	0.05
RSH	0.01	0.04
H ₂ O	0.01	0.04
N ₂	0.34	0.00

4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

OPCIONES

Solventes químicos

- Proceso con aminas
- Proceso con carbonato

Solventes físicos

- Proceso "Selexol"
- Otros : "Morphysorb", Sulfinol, Rectisol

Solventes secos

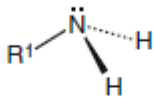
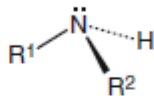
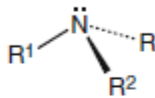
- Tamiz molecular
- Carbón activado

Absorción con membranas

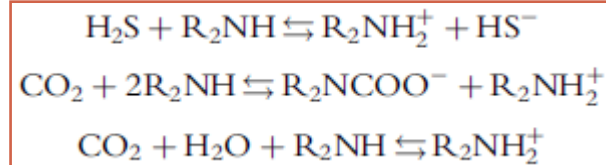
4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

Proceso con aminas

- Se emplean diferentes aminas como solventes líquidos para el proceso de absorción de CO₂ y H₂S
- Las aminas más usadas son : monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), y metildietanolamina (MDEA)

	Primary amine	Secondary amine	Tertiary amine
Chemical formula			
Type	MEA	DEA	MDEA
Molecular weight	61	105	119
Solvent wt% in solution	15–20	20–35	40–55
Circulation (gal/mol AG)	100–165	60–125	65–110
H ₂ S/CO ₂ selectivity	1	1	3
Steam (lb/gal)	1.0–1.2	0.9–1.1	0.9–1.1
Max. AG flow (m ³ /d)	70,000	14,000	40,000

DEA es menos corrosivo y menos volátil que MEA, y las reacciones químicas que tienen lugar con DEA son:

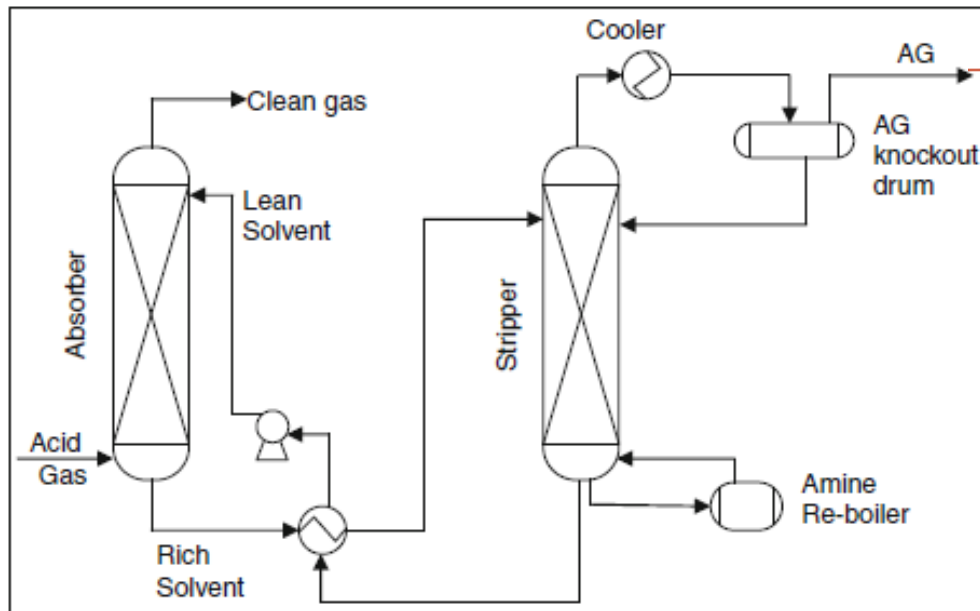


4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

Proceso con aminas

Un proceso típico con aminas incluye un absorbedor y un regenerador:

en el absorbedor la corriente gas que contiene H_2S y CO_2 entra por el fondo y la corriente líquida con el solvente entra por cabeza, como resultado de la absorción la corriente líquida se carga y se envía a un regenerador para que se pueda volver a utilizar el solvente recirculando



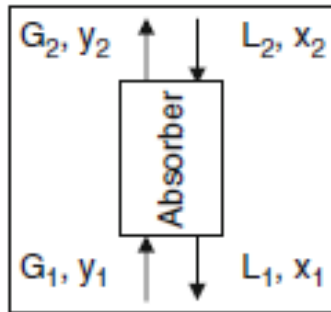
Este gas ácido es concentrado en H_2S y CO_2 . El azufre se recupera en una unidad posterior (proceso Claus)

4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

Proceso con aminas

El diseño del absorbedor se realiza a partir de los balances de materia derivando la línea de operación para la absorción

Si se asumen las siguientes condiciones: sin cambios de temperatura o presión, un gas portador insoluble y un solvente no volátil, las ecuaciones son:



$$G' = G_1(1 - y_1) = G_2(1 - y_2)$$

$$L' = L_1(1 - x_1) = L_2(1 - x_2).$$

$$y_1 G_1 + L_2 x_2 = y_2 G_2 + x_1 L_1.$$

$$y = \frac{L'}{G'} x + \left[y_2 - \frac{L'}{G'} x_2 \right].$$

EJEMPLO: Se tiene una corriente gas con 5% H₂S y 95% metano, que se alimenta a un absorbedor empleando una corriente de DEA pura. Si el 90% del H₂S se transfiere a la corriente líquida, y los flujos de ambas corrientes son: G₁ = 100, L₂ = 150 mol/s, calcular:

- La fracción molar de H₂S en la corriente gas de salida
- La relación x-y a lo largo de la columna de absorción

4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

Proceso con aminas

Estimación del diámetro del absorbedor

$$D_T = \left[\frac{4GM_v}{0.85u_f\pi\rho_v} \right]^{0.5}$$

85% Flooding

$$u_f = C \left(\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v} \right)^{0.5}$$
$$C = F_{st} C_F$$

$$F_{st} = \text{surface tension factor} = (\sigma/20)^{0.2}$$

$$\log(C_F) = -0.3078\log(F_{LV}) + 0.0137Sp - 1.271$$

$$F_{LV} = \frac{LM_L}{GM_v} \left(\frac{\rho_v}{\rho_L} \right)^{0.5}$$

siendo L, G flujos; M pesos moleculares;
 ρ densidades, Sp espaciado entre platos (6-36 in.)

4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

Proceso con aminas

Estimación del diámetro del absorbedor (continuación)

EJEMPLO: Estimar el diámetro del absorbedor para los siguientes datos:

- El flujo de la corriente gas que se alimenta es 180 kmol/h, con una composición de 12% mol CO₂, 8% mol H₂S, y resto CH₄.
- El proceso tiene lugar a 66°C y presión atmosférica
- La corriente líquida que se alimenta es 155 kmol/h de MEA (20% en agua)
- Se requiere un 98% de recuperación de H₂S
- Se asume un espaciado entre platos de 24 in. en la columna de absorción, y se trabaja con un 80% *flooding*, y una tensión superficial de 70 dyn/cm.

4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

Proceso con aminas

Estimación de la altura del absorbedor

$$Z = H_G \left(\int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{(y - y^*)} \right)$$

Altura de una unidad
de transferencia

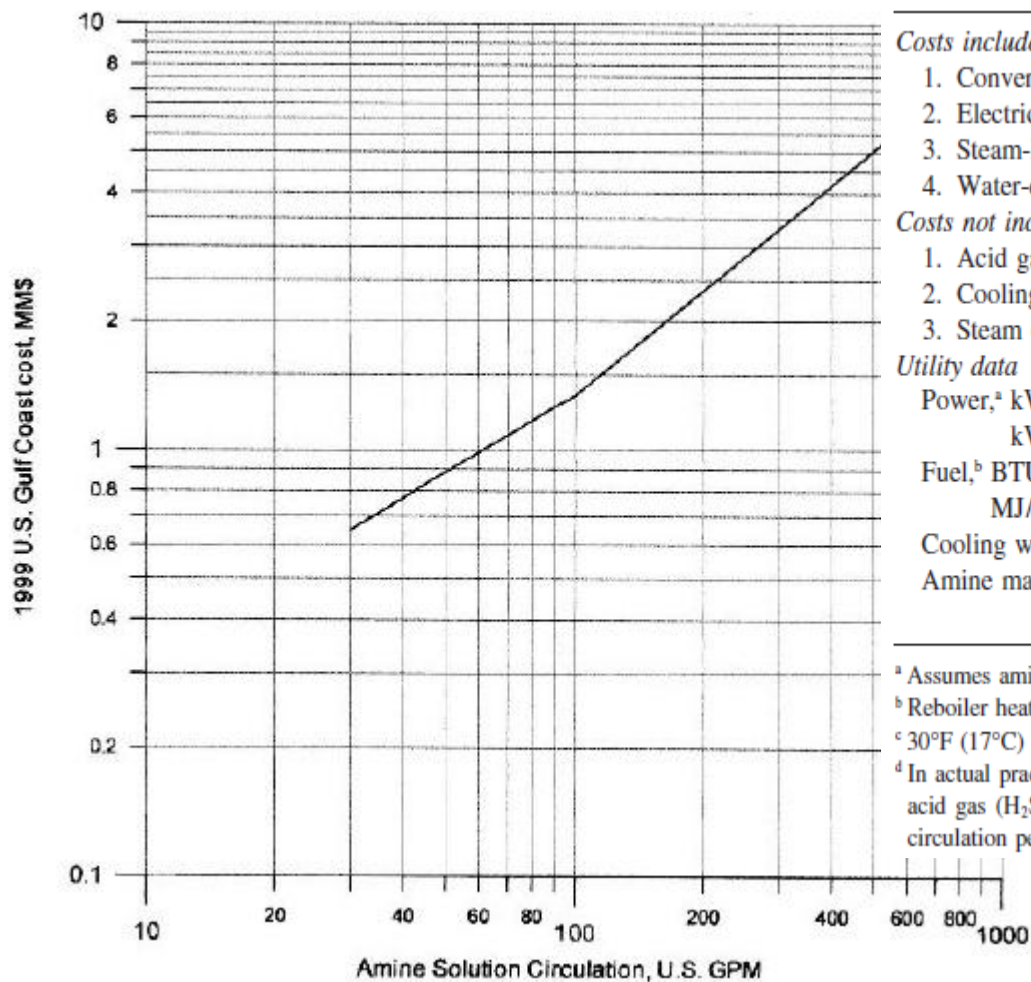
Valor de la composición de gas en equilibrio

EJEMPLO: Se emplea una torre para la absorción de SO_2 de una corriente gas por medio de agua pura a 293K y 101,3 kPa. El gas que entra contiene 10% mol SO_2 , y el gas de salida 2% mol. El flujo de gas inerte es 0,5 mol/s, y el flujo de agua inerte es 30 mol/s. La altura de una unidad de transferencia H_G es 0,825 m. Los datos del equilibrio gas-líquido se representan por $y=20x$. Calcular la concentración de SO_2 en la corriente líquida de salida y la altura de la torre.

4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

Proceso con aminas

Estimación de costes de inmovilizado y necesidades de servicios



Costs included

1. Conventional, single flow, MEA or DEA treating system.
2. Electric-motor driven pumps.
3. Steam-heated reboiler.
4. Water-cooled reflux condenser and solution cooler.

Costs not included

1. Acid gas disposal.
2. Cooling water supply.
3. Steam (or hot oil) supply for regenerator reboiler.

Utility data

Power, ^a kWh/gal solution circulated	0.01
kWh/M ³	2.64
Fuel, ^b BTU/gal solution circulated	1,000.00
MJ/M ³	280.00
Cooling water, ^c gal/gal solution circulated	4.40
Amine make-up, ^d lb/MMscf inlet gas	2.50
g/M ³	.04

^a Assumes amine pumps driven by electric motors and cooling done with water.

^b Reboiler heat usually supplied as 60 psig steam.

^c 30°F (17°C) rise.

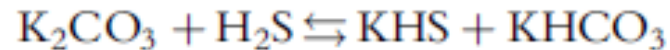
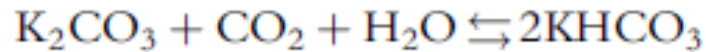
^d In actual practice, amine solution circulation varies in the range of 0.15 to 0.40 gallon per scf of acid gas (H₂S plus CO₂) removed. For preliminary estimates, a value of 0.30 gallon of solution circulation per scf of acid gas can be assumed.

J.H.Gary-G.E. Handwerk - Petroleum refining, technology and economics 4ed 2001, Marcel Dekker

4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

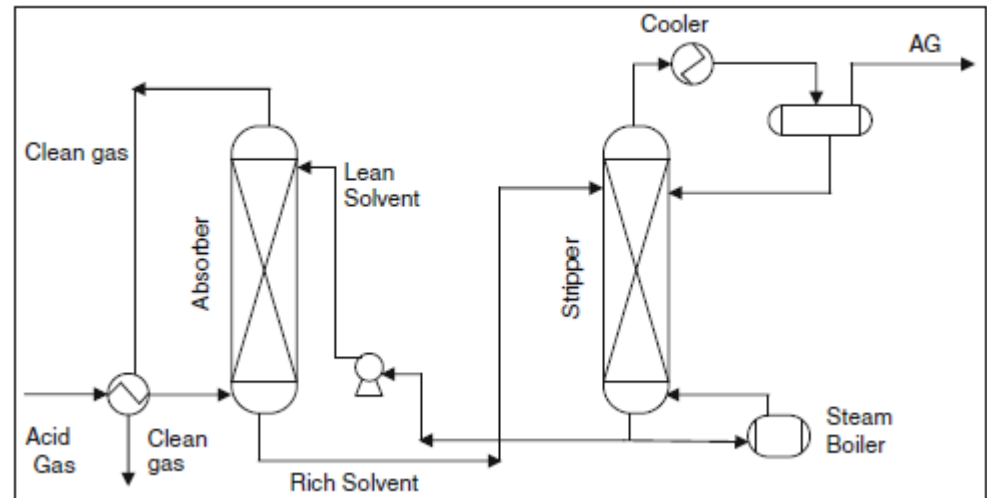
Proceso con carbonato

Se emplea carbonato potásico (K_2CO_3) caliente para eliminar CO_2 y H_2S :



- Se requieren condiciones de operación de presión 2-6 bar, y temperatura 110-116°C, para mantener en solución $KHCO_3$ y KHS .
- Este proceso no se puede emplear para corrientes con sólo H_2S porque KHS es muy difícil de regenerar si no hay mucha cantidad de $KHCO_3$ presente.
- La precipitación de $KHCO_3$ se evita empleando concentraciones de carbonato de alrededor de 35%.

El esquema del proceso incluye dos torres: absorción y regeneración, igual que en el proceso con aminas. Se precalienta el gas a tratar.

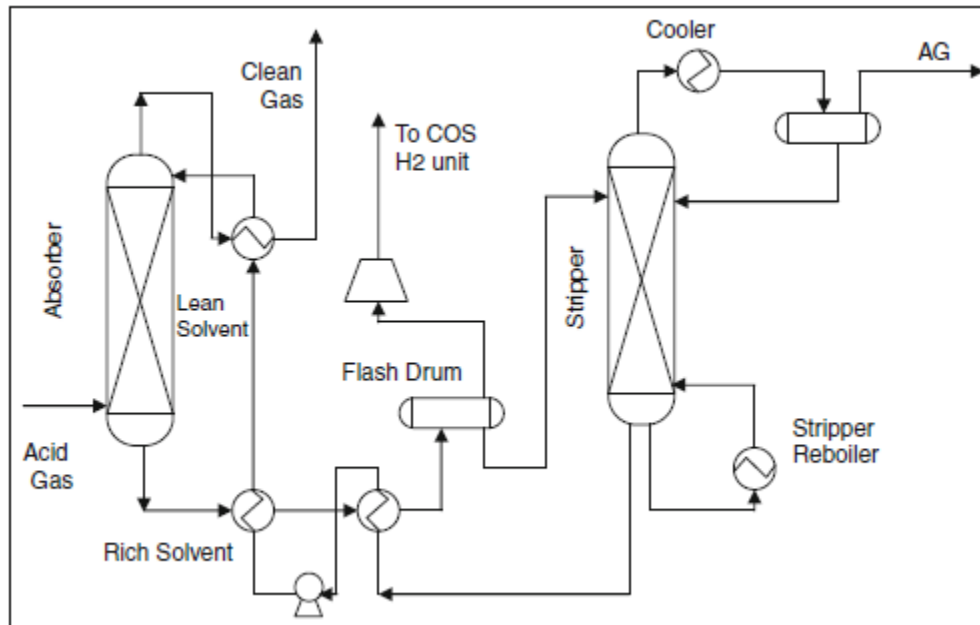


4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

Proceso Selexol

Se emplea como solvente dimetil eter de propilen glicol y no hay reacción química. Tiene una alta selectividad para H_2S respecto a CO_2 , del orden de 9-10.

El esquema típico del proceso



4.1 Unidad de absorción de gases ácidos en refinería

Absorción con membranas

La velocidad de permeación del gas depende del gradiente de presión parcial según la ecuación:

$$q_A = \frac{1}{t} (PMA_m \Delta P_A)$$

siendo PM la permeabilidad del gas, A_m el area superficial de membrana, t el espesor de membrana, y ΔP_A es la presión parcial del gas A (across the membrane).

-El gas básicamente difunde a través de la membrana si se opera a suficiente presión para mantener una velocidad de permeación alta.

-Se deben emplear membranas con alta selectividad para H_2S y CO_2 respecto a CH_4 y otros gases, por ejemplo, ordenes de magnitud de velocidad de permeación de 10 y 6 para H_2S y CO_2 , mientras para CH_4 es sólo 0,2.

EJEMPLO: Se desea eliminar CO_2 de una corriente que contiene 10% mol CO_2 a través de una membrana de silicona. La membrana tiene un espesor de 1 mm, y superficie de 3000 m^2 . La permeabilidad para CO_2 en silicona es $0,27 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)cm}/(\text{s cm}^2/\text{cm Hg})$.

Calcular la diferencia de presión requerida para alcanzar una velocidad de permeación de $6 \text{ cm}^3/\text{s}$.

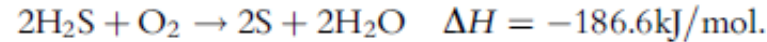
4.2 Unidad de recuperación de azufre en refinería

Proceso Claus

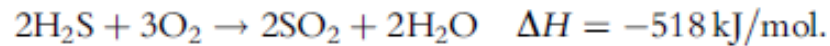
El proceso Claus es el proceso más importante de recuperación de azufre a partir de H₂S.

- Gases con un contenido de H₂S superior a 25 % son adecuados para el proceso Claus.

-La reacción química que tiene lugar es:

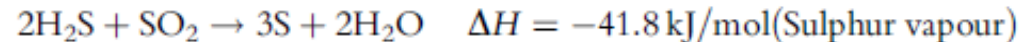


-Si se añade más cantidad de oxígeno, tiene lugar también la reacción:



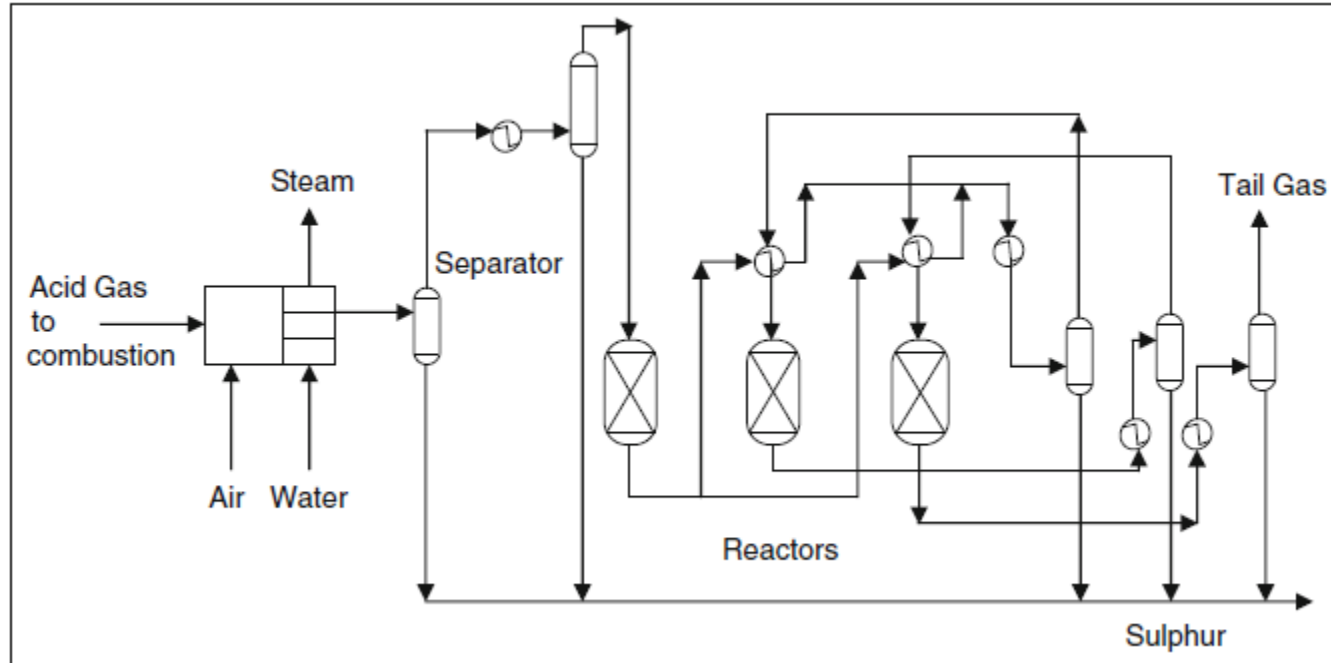
-Se controla la cantidad de aire para que 1/3 del H₂S total se convierta en SO₂.

- El proceso Claus consta de dos etapas: una térmica en la que se oxida el H₂S a temperaturas superiores a 850°C en una cámara de combustion; y una catalítica en la que una porción de la corriente gas se hace reaccionar empleando como catalizadores alúmina activada o dióxido de titanio, en la llamada reacción Claus:



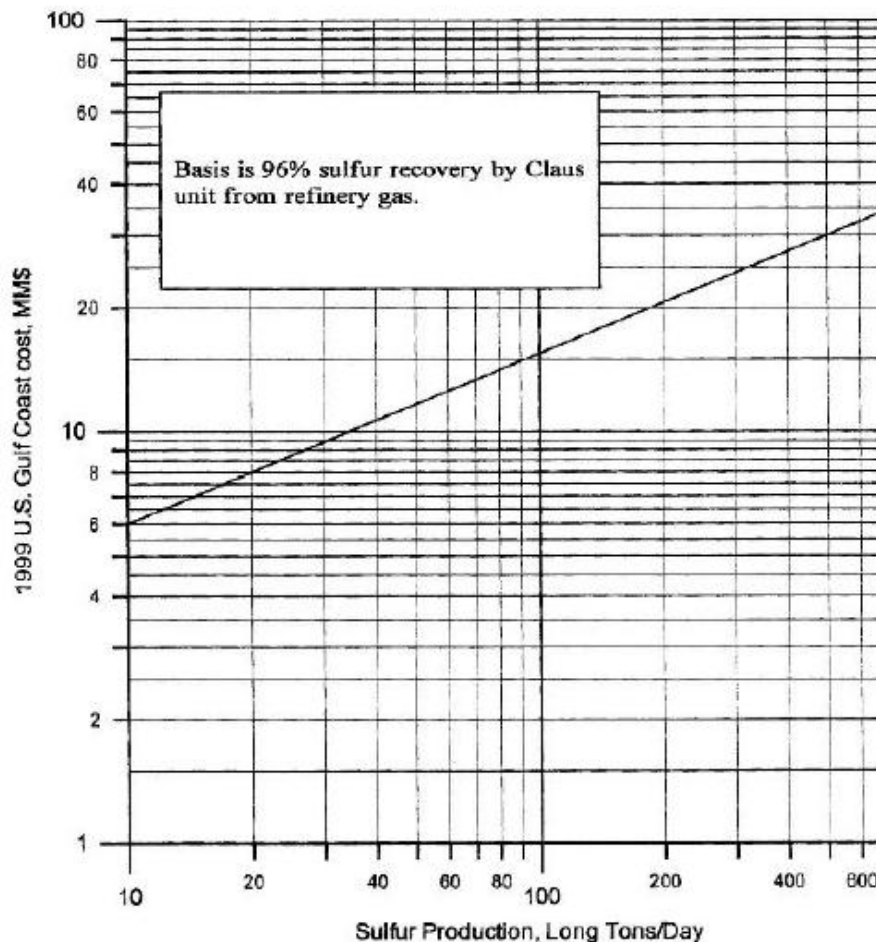
4.2 Unidad de recuperación de azufre en refinería

Proceso Claus



4.2 Unidad de recuperación de azufre en refinería

Proceso Claus Estimación de costes de inmovilizado y necesidades de servicios



Costs included

1. Once-through modified Claus unit designed for 94 to 96% recovery
2. Three converters (reactors) with initial charge of catalyst
3. Incinerator and 150 ft tall stack
4. Sulfur receiving tank and loading pump
5. Waste heat boiler

Costs not included

1. Boiler feed water treating
2. Boiler blowdown disposal
3. Solid sulfur storage or reclaiming
4. Sulfur loading facilities (except for loading pump)
5. Supply of power and water
6. Tail-gas clean-up process unit

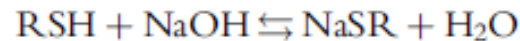
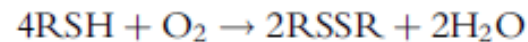
Utility data

Power, kWh/long ton of sulfur	100
kWh/MT	98
Boiler feed water, gal/long ton of sulfur	820
M ³ /MT	3
Waste heat steam production at 250 psia (1740 kPa)	
lb/long ton sulfur	6500
kg/MT	2900
Fuel	None
Cooling water	None

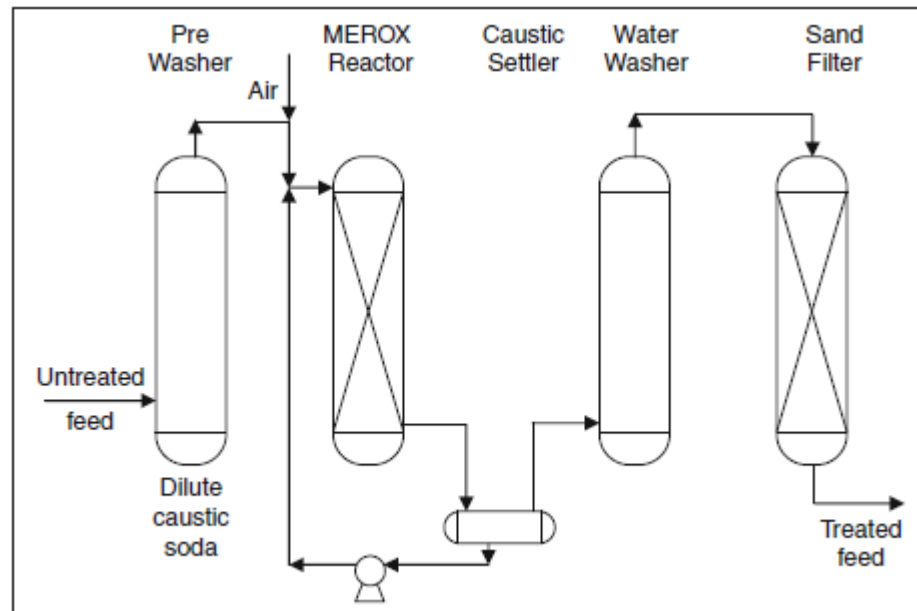
J.H.Gary-G.E. Handwerk - Petroleum refining, technology and economics 4ed 2001, Marcel Dekker

4.3 Unidad de eliminación de mercaptanos en refinería

- Los compuestos de azufre característicos por su mal olor son los mercaptanos (RSH), además son corrosivos y suponen un problema de estabilidad en el fuel porque forman gomas.
- El principio de eliminación de mercaptanos es la oxidación, llamada MEROX.
- MEROX consiste en la oxidación catalítica de mercaptanos en disulfuros en presencia de oxígeno y medio alcalino: el aire provee el oxígeno, y la sosa caustica la alcalinidad. Las reacciones químicas que tienen lugar son:



Y se regenera la sosa: $4\text{NaSR} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{RSSR} + 4\text{NaOH}$



El esquema típico del proceso