



UNIVERSIDAD DE MATANZAS
FACULTAD DE CIENCIAS TECNICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

**Evaluación de la unidad regeneradora de aminas de la
“Refinería Cienfuegos S.A.” para cambios en los
parámetros operacionales.**

**Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de
Refinación de Petróleo**

Autor: Ing. Luis Ernesto García Conde

MATANZAS

2018



UNIVERSIDAD DE MATANZAS
FACULTAD DE CIENCIAS TECNICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E
INGENIERÍA QUÍMICA



CENTRO POLITÉCNICO DEL PETRÓLEO
SEDE: CIENFUEGOS

**Evaluación de la unidad regeneradora de aminas de la
“Refinería Cienfuegos S.A.” para cambios en los
parámetros operacionales.**

**Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de
refinación de petróleo**

Autor: Ing. Luis Ernesto García Conde

Tutora: MSc. Leiby Montes de Oca Rodríguez

MATANZAS

2018

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Yo, Luis Ernesto García Conde declaro que soy el único autor del presente trabajo y autorizo a la Universidad de Matanzas y al Centro Politécnico del Petróleo a hacer el uso que estime pertinente con la información que aparece en el mismo siempre y cuando se respete nuestra autoría.

Nombre y Apellidos. Firma

RESUMEN:

Con la implementación de la Fase 1 del proyecto expansión en la “Refinería Cienfuegos S.A.”, se incorporarán unidades de procesos como el craqueo catalítico que trata residuos pesados de la destilación al vacío, incrementándose los niveles de H₂S en los productos y las corrientes gaseosas procedentes de las unidades de endulzamiento de gas, llevando esto a un aumento de la concentración de este en las emisiones a la atmósfera. Para mitigar este efecto se prevé la puesta en operación de una unidad recuperadora de azufre que se alimentará del gas ácido procedente de la unidad despojadora de aguas ácidas, unidad de endulzamiento de gases ácidos y de la unidad regeneradora de amina existente. Para la evaluación del proceso se obtienen las características de las corrientes, los productos y especificaciones técnicas de cada uno de los equipos que intervienen. Con estas características se elabora el diagrama de flujo de información y luego se valida obteniendo un error menor del 3 % de un 10 % permisible. El simulador utilizado para la simulación es el *CHEMCAD*, el cual permite conocer que sí es posible modificar los parámetros operacionales, específicamente la presión. La presión puede variar en un rango entre 1,95 – 2,30 kgf/cm², con la cual se obtiene una composición del H₂S en dicha corriente entre 24,36 – 23,90 kmol/h y en la corriente de amina pobre una composición de MDEA entre 144,898 – 144,899 kmol/h. La temperatura para estos parámetros descritos no supera el valor de 121,7 °C, lo que elimina la posibilidad de la degradación de la amina y por ende pérdidas. Por tanto queda demostrado teóricamente que es posible lograr con este rango de presión la entrada de la corriente de gas ácido al tambor de materia prima de la unidad recuperadora de azufre.

Palabras claves: regeneración, gas, amina.

ABSTRACT:

With the implementation of Phase 1 of the expansion project in the "Refinery Cienfuegos SA", will be added units of processes such as catalytic cracking that treats heavy residues of vacuum distillation, increasing the levels of H₂S in the products and the gas flows from of gas sweetening units, leading to an increase in gas concentration in emissions to the atmosphere. To mitigate this effect, it is foreseen that a sulfur recovery unit will be put into operation, which will be fed with acid gas from the acid water stripping unit, the acid gas sweetening unit and the existing amine regenerating unit. For the evaluation of the process, the characteristics of the currents, the products and technical specifications of each of the equipment involved are obtained. With these characteristics the information flow diagram is elaborated and then validated obtaining an error lower than 3 % of a permissible 10 %. The simulator used for the simulation is the *CHEMCAD*, which allows knowing that it is possible to modify the operational parameters, specifically the pressure. The pressure can vary in a range between 1,95 – 2,30 kgf / cm², with which a composition of H₂S is obtained in said current between 24,36 – 23,90 kmol / h and in the stream of poor amine a composition of MDEA between 144,898 - 144,899 kmol / h. The temperature for these described parameters does not exceed the value of 121,7 ° C, which eliminates the possibility of degradation of the amine and therefore losses. Therefore, it is theoretically shown that it is possible to achieve with this pressure range the entry of the acid gas stream into the raw material drum of the sulfur recovery unit.

Keywords: regeneration, gas, amine.

ÍNDICE	pág
INTRODUCCIÓN:	1
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA INVESTIGACIÓN	4
1.1. Proceso de endulzamiento de gases ácidos _____	4
1.2. Tecnologías empleados para la purificación del gas _____	5
1.3. Procesos con Aminas _____	6
1.4.1. Propiedades de las aminas usadas en el proceso de endulzamiento	7
1.4.2. Ventajas y desventajas de las Aminas.	14
1.4.3. Pérdidas y Degradación de las Aminas.	16
1.4.4. Formación de Espumas.	16
1.4.5. Criterios de selección de la amina	17
1.4. Proceso de regeneración de amina _____	18
1.5. Simuladores utilizados en la evaluación de procesos _____	19
1.6. Conclusiones parciales del capítulo _____	22
CAPÍTULO II: DISEÑO METODOLÓGICO	23
2.1. Característica general de la unidad _____	23
2.2. Descripción del caso de estudio _____	23
2.2.1. Características de diseño de los equipos y corrientes de la sección de regeneración de amina	24
2.3. Metodología para la evaluación de la sección de regeneración de aminas _____	26
2.3.1. Obtención del modelo de simulación:	26
2.3.2. Construcción del diagrama de flujo de información	27
2.3.3. Definir el orden de cálculo:	27
2.3.4. Validación del modelo de simulación	27
2.4. Estudio del caso base _____	27
CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	29
3.1. Obtención del modelo de simulación _____	29
3.1.1. Construcción del diagrama de flujo de información	29
3.2. Validación del modelo de simulación _____	29

3.3. Evaluar el sistema de Regeneración de Amina. _____	30
3.4. Comportamiento de la Torre Regeneradora de Amina. _____	31
3.5. Conclusiones parciales del capítulo: _____	36
<i>CONCLUSIONES</i>	38
<i>RECOMENDACIONES</i>	39
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	40
<i>ANEXOS</i>	43

INTRODUCCIÓN:

El petróleo crudo puede llegar a contener hasta un 4 % en peso de azufre. Durante el proceso de refino y tratamiento de los productos, este azufre se transforma básicamente en H_2S , componente que aparece en las corrientes de gas de la refinería y que debe ser eliminado por tratarse de un gas altamente corrosivo y venenoso. Los procesos típicos que generan corrientes de gas con elevados contenidos de H_2S son destilación de crudo, hidrodesulfuración (HDS), hidrotratamiento, *hidrocracking*, *cracking* catalítico fluido (FCC), *visbreaking* y *coking*.

En las refinerías de petróleo existen procesos destinados a eliminar los contaminantes de las corrientes de gas (y en particular el H_2S), hasta alcanzar los valores exigidos por las especificaciones para las emisiones a la atmósfera, estos se conocen como “endulzamiento” del gas. El H_2S se suele recuperar como una corriente más o menos concentrada y se envía a una unidad de recuperación de azufre en donde se convierte a azufre elemental.

Con la implementación de la Fase 1 del proyecto expansión en la “Refinería Cienfuegos S.A.”, se incorporarán unidades de procesos como el craqueo catalítico que trata residuos pesados de la destilación al vacío. Por lo que se incrementaran los niveles de H_2S en los productos y corrientes gaseosas procedentes de las unidades de endulzamiento de gas. Esta situación conlleva a un aumento de la concentración de este en las emisiones a la atmósfera. Para mitigar este efecto se prevé la puesta en operación de una unidad recuperadora de azufre que se alimentará del gas ácido procedente de la unidad despojadora de aguas ácidas (SWS2), unidad de Endulzamiento de Gases Ácidos (GSU) y de la Unidad Regeneradora de Amina existente (ARU).

Para lograr integrar a la alimentación de esta unidad, la corriente de gas ácido de la regeneradora de amina existente se hace necesario aumentar la presión de operación de la torre despojadora, este proceso puede ocasionar problemas operacionales, degradación o pérdidas del inventario de amina, entre otros inconvenientes.

Esta situación hace necesario plantear el siguiente problema científico:

Problema científico:

¿Cómo modificar las condiciones operacionales de la torre regeneradora de amina, para integrarla a la planta recuperadora de azufre evitando problemas operacionales?

Hipótesis

Será posible conocer el comportamiento de los parámetros operacionales de la torre regeneradora de amina instalada en la “Refinería Cienfuegos S.A.”, para suministrar la corriente de gas ácido a la planta recuperadora de azufre evitando problemas operacionales.

Objetivo general:

Evaluar la unidad regeneradora de aminas de la “Refinería Cienfuegos S.A.” ante cambios en los parámetros operacionales.

Objetivos específicos:

1. Definir mediante un análisis bibliográfico los parámetros operacionales más influyentes en los procesos de endulzamiento de gases y de regeneración de aminas.
2. Obtener el modelo de simulación del proceso de regeneración de amina.
3. Validar el modelo de simulación del proceso de regeneración de amina.
4. Evaluar el comportamiento de la unidad de regeneración de amina ante cambios en los parámetros operacionales, a partir del modelo de simulación obtenido..
5. Proponer un rango de operación para la torre regeneradora de amina según su comportamiento ya evaluado.

CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se realizará una búsqueda sobre el proceso de endulzamiento de gases, principales solventes utilizados en la industria, las características físicas químicas de la amina como solvente, el proceso de regeneración de la misma, incluyendo los parámetros operacionales y los equipos empleados para este proceso. Se investigará sobre el uso de simuladores utilizados en la evaluación de procesos.

1.1. Proceso de endulzamiento de gases ácidos

El endulzamiento de gases de una refinerías es el proceso utilizado para la remoción de los llamados “gases ácidos”, se hace con el fin de remover el H₂S y el CO₂ del gas contaminado (ácido) proveniente de unidades de proceso, con el fin de producir un gas combustible con las especificaciones requeridas para su uso, debido a que estos compuestos son gases que pueden ocasionar problemas en el manejo y procesamiento del gas, así como también problemas de corrosión, olores perniciosos, emisiones de compuestos causantes de lluvia ácida, entre otros. (Boyun Guo, 2007)

En este proceso se produce la absorción del gas ácido en una solución acuosa de amina. La corriente de gas a endulzar y la corriente de amina se ponen en contacto en una torre absorbadora. En esta torre los componentes ácidos del gas reaccionan con la amina y forman un complejo que es soluble en la fase líquida. Para que la reacción se lleve a cabo se deben cumplir las siguientes condiciones: presión elevada y temperatura baja. Por la cabeza de esta torre se obtiene una corriente de gas dulce, y por el fondo se obtiene una corriente de amina rica. A fines de minimizar costos de operación y de mitigar la contaminación al medio ambiente se regenera la corriente de solvente. Para ello se alimenta la corriente de amina rica a una torre de destilación donde se lleva cabo la de desorción de los componentes ácidos. Las condiciones de esta torre son opuestas a las condiciones de la torre absorbadora. La corriente de amina pobre se enfría y presuriza para realimentarla a la torre absorbadora. (Wankat, 2008)

Estos procesos de remoción de gases ácidos utilizados en las refinerías son realizados con objetivos operacionales para la obtención de hidrógeno y por razones medioambientales (remoción azufre). La Legislación del Aire Limpio que está firmada por gran cantidad de

industrias en la mayoría de los países requiere que los niveles de estos gases ácidos estén a muy bajas concentraciones en los efluentes que se vierten a la atmósfera (~0,63 ppm Concentración máxima ambiental permitida por la Occupation Safety and Health Administration, OSHA). La quema de H₂S conlleva a la aparición de SO₂ que junto al NO_x provocan las llamadas “lluvias ácidas” que son producidas por la exposición de los compuestos anteriormente citados con la humedad atmosférica mediante la cual se forma ácido sulfúrico diluido, que es el causante de daños tanto a la salud humana como al medio ambiente. Este compuesto también causa excesiva corrosión en los metales y estructuras industriales.(R. Abedini, 2010)

1.2. Tecnologías empleados para la purificación del gas

Las tecnologías de purificación para la remoción de componentes ácidos en corrientes gaseosas incluye la absorción física, conversión química, permeación a través de membranas y absorción química con aminas.

Proceso de Absorción Química

En este proceso los componentes ácidos del gas reaccionan químicamente con un componente activo en solución, que circula dentro del sistema. El producto de la reacción química produce compuestos inestables, los cuales se pueden descomponer en sus integrantes originales mediante la aplicación de calor y/o disminución de la presión de operación del sistema, con lo cual se liberan los gases ácidos y se regenera el solvente, el cual se hace recircular a la unidad de absorción, donde se puede recuperar la amina, para ser nuevamente utilizada.(Morales, 2012)

El componente activo del solvente puede ser una alcanolamina o una solución básica. En general los solventes químicos presentan alta eficiencia en la eliminación de los gases ácidos, aun cuando se trate de un gas de alimentación con baja presión parcial de CO₂. Dentro de las principales desventajas se tiene la alta demanda de energía, la naturaleza corrosiva de las soluciones y la limitada carga de gas ácido en solución, tal como, las reacciones químicas son reguladas por la estequiometría de la reacción. Uno de los solventes de mayor utilidad en la absorción de gas, a través de solventes químicos, son las aminas, que son compuestos orgánicos fundamentalmente polares, y que la mayoría de ellas pueden formar puentes de hidrógeno, por lo que tendrás puntos de ebullición mayores u otros compuestos de igual peso

molecular, luego habrá que tener claramente establecido este efecto, a la hora de hacer una evaluación de la efectividad y rentabilidad del proceso.

1.3. Procesos con aminas

El proceso con aminas más antiguo y conocido es el MEA. En general los procesos con aminas son los más usados por su buena capacidad de remoción, bajo costo y flexibilidad en el diseño y operación. Las alcohol-aminas más usadas son:

Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA), Diglicolamina (DGA), Diisopropano-lamina (DIPA) y Metildietanolamina (MDEA). Los procesos con aminas son aplicables cuando los gases ácidos tienen baja presión parcial y se requieren bajas concentraciones del gas ácido en el gas de salida (gas residual).

Aminas usadas:

- Alcohol derivado de amonio: NH_3
- Monoetanolamina (MEA): $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
- Dietanolamina (DEA): $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$
- Diglicolamina (DGA): $\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2$
- Metildietanolamina (MDEA): $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_3$
- Trietanolamina (TEA): $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$
- Diisopropanolamina (DIPA): $(\text{HOC}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$

La MEA tiene la reactividad más alta y por lo tanto la mayor capacidad para remover H_2S , además como tiene el menor peso molecular ofrece la mayor capacidad para remover H_2S por unidad de masa, lo que implica menores tasas de circulación en una planta de endulzamiento. La MEA es estable químicamente y aunque la rata de reacción con H_2S es mayor que con CO_2 el proceso de endulzamiento no se considera selectivo pues también remueve el CO_2 . La MEA tiene una desventaja importante y es la alta pérdida de solución debido a que posee una presión de vapor relativamente alta lo que ocasiona altas pérdidas por vaporización, y reacciona irreversiblemente con algunos compuestos de azufre y carbono. Otra desventaja importante es que absorbe hidrocarburos. Normalmente cuando se usa MEA se requiere un buen “rehervidor” para reversar parcialmente la degradación y recuperar la MEA. (G.V. Morales, 2003)

La DEA no es tan reactiva con el H₂S como la MEA, por lo tanto en algunas ocasiones es incapaz de llevar el contenido de H₂S hasta los niveles requeridos; pero tiene una ventaja importante con respecto a la MEA y es que las pérdidas de solución no son tan altas pues tiene una presión de vapor menor al igual que su velocidad de reacción con los compuestos de carbono y azufre. Tiene capacidad adecuada para remover COS, CS₂ y RSR. Es degradable por el CO₂, y los productos de la reacción no se pueden descomponer en la regeneración.

La TEA prácticamente ha sido reemplazada por la DEA y la MEA debido a su baja capacidad relativa para remover H₂S; igual situación se presenta con las demás etanol - aminas.

Las concentraciones en que se usan las aminas para los procesos de endulzamiento son generalmente del 15% para la MEA, en cantidades de 0,3 – 0,4 moles por cada mol de H₂S a remover, y del 20-30 o más para la DEA; tales concentraciones están dadas por peso. La estequiometría de la MEA y la DEA con el H₂S y el CO₂ es la misma pero el peso molecular de la DEA es 105 y el de la MEA 61, lo que implica que se requieren aproximadamente 1,7 lb de DEA para remover la misma cantidad de gas ácido que remueve una libra de MEA, pero como la DEA es menos corrosiva se pueden tener concentraciones por peso de hasta 35% mientras con la MEA estas pueden ser hasta de 20%. Las soluciones de DEA pueden remover hasta 0,65 moles de gas ácido por mol de DEA mientras que con la MEA solo se pueden remover hasta 0,40 por problemas de corrosión; el resultado de esto es que la tasa de circulación de una solución de DEA normalmente es ligeramente menor que la de una solución de MEA. Mientras mayor sea la relación H₂S/CO₂ mayor puede ser la concentración de amina y el gas que puede remover la solución pues el H₂S y el Fe reaccionan y forman el Fe₂S₃ que se deposita sobre la superficie del hierro y lo protege de la corrosión.

1.4.1. Propiedades de las aminas usadas en el proceso de endulzamiento

- **Aminas:** Las aminas son compuestos orgánicos derivados del Amoniac (NH₃), y son productos de la sustitución de los hidrógenos que componen el amoniaco por sus grupos alquilo o arilos (CH₃). Las aminas se clasifican de acuerdo al número de sustituyentes unidos al nitrógeno, luego existen las aminas primarias, secundarias y terciarias. Es importante hacer notar que la denominación de Amina Primaria, Secundaria y Terciaria se refiere al número de sustituyentes que tiene el átomo.
- **Monoetanolamina (MEA):** La MEA es la más sencilla de las etanolaminas y se produce por la reacción directa del amoniaco con óxido de etileno tal como se muestra en la figura 1.1.

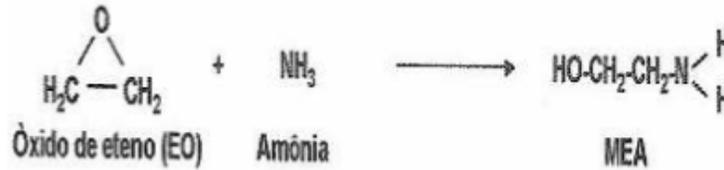


Figura 1.1: Reacción de obtención de la MEA. **Fuente:** Sohbi, 2007

Las etanolaminas se pueden utilizar para tratamientos de gases naturales y gas residual de petróleo en la absorción de dióxido de carbono. En sistemas de gases conteniendo dióxido de carbono la MEA puede ser utilizada como absorbedor selectivo, por lo que es de gran utilidad para la eliminación de la corriente del gas natural, el componentes que se quiere eliminar. La MEA es una amina primaria, es un líquido de color claro, transparente e higroscópico con ligero olor amoniacal, cuya fórmula química es (HO-CH₂-CH₂-NH₂). La (MEA) 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 un peso molecular de 61,08 Unidades de Masa Atómica (UMA). Ahora si está trabajando en el Sistema Británico de Unidades, las unidades serán (lb/lbmol). Este peso molecular se considera pequeño, es por ello, que la MEA tiene la mayor capacidad de transporte para los gases ácidos. La MEA, se usa preferiblemente en procesos no selectivos de remoción del CO₂ y del H₂S, aunque algunas impurezas, tales como: el COS, CS₂ y el oxígeno, tienden a degradar la solución, por lo cual no se recomienda en esos casos. Por medio de la MEA se pueden lograr bajas concentraciones de CO₂, alrededor de (4 – 5) % molar, pero tiene problemas con la corrosión y con la formación de espumas, el porcentaje por peso de MEA en la solución se limita al 15%. Por esta razón se requiere de grandes cantidades de calor de solución en el sistema. La MEA es una base fuerte y ha tenido un uso difundido especialmente cuando la concentración del gas ácido es pequeña. Por su bajo peso molecular tiene la mayor capacidad de transporte para gases ácidos con base a peso o volumen, lo que se traduce a mayor tasa de circulación de amina para remover determinada cantidad de gases ácidos. La presión de vapor de la MEA es mayor que para las otras aminas (DIPA, MDEA, DEA, entre otras) a la misma temperatura lo cual puede producir mayores pérdidas por vaporización. (R. Abedini, 2010)

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 de ser removidos añadiendo una solución alcalina, además de instalar un sistema de recuperación. Con la MEA, se logran concentraciones muy bajas de la relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, y es eficiente en procesos donde la presión parcial del gas ácido en la corriente de entrada es baja. La corrosión y la formación de espuma son los principales problemas operacionales de la MEA. Otro problema que se presenta es que la concentración porcentual en relación peso/peso (%P/P), tiene un valor máximo de 15%, luego requiere de grandes cantidades de calor de solución en el sistema, lo que conlleva a una alta demanda calorífica, en el proceso. La presión de vapor de la MEA es mayor que otras aminas en iguales temperaturas. Esto puede incrementar las pérdidas por vaporización. 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 bajas que eviten la formación de bicarbonatos (HCO_3^-) y carbonatos (CO_3^{2-}), compuestos altamente corrosivos, que se forman por la disociación del Ácido Carbónico (H_2CO_3), como ya se sabe este es un ácido de baja estabilidad, que rápidamente se disocia produciendo bicarbonatos y carbonatos.

El bicarbonato o carbonato puede reaccionar con el (Fe^{+2}) Fe (formado en la reacción de oxidación en la zona anódica), para formar Carbonato Ferroso (FeCO_3), considerado uno de los principales productos de la corrosión, en Plantas de Gas, con presencia de Sulfuro de Hidrógeno, Dióxido de Carbono, en cantidades que se les considera gases ácidos. Si hay presencia de agua, en el Sistema, no habrá la menor duda que el proceso de Corrosión este o se haga presente, por la formación del Ácido Carbónico y su posterior disociación. (Pérez, 2010)

➤ **Diglicolamina (DGA):** La DGA al igual que la MEA es una amina primaria, tiene una mayor estabilidad que la MEA, también tiene menor presión de vapor que la MEA, porque se pueden utilizar concentraciones tan altas como 70 % P/P, con sus correspondientes cargas de ácidos de hasta 0,55 libras mol de dióxido de carbono/lbmol de DGA. También tiene un menor requerimiento energético que la MEA. Este compuesto ha sido ampliamente utilizado en grandes caudales, debido a las altas concentraciones, una de las desventajas es su alto grado de degradación, sobretodo en presencia de los compuestos azufrados. En la figura 1.2 se presenta la estructura química de la DGA.

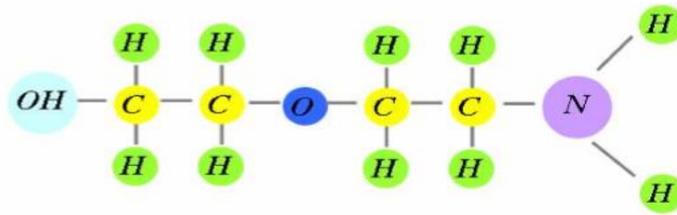


Figura 1.2: Estructura de la Diglicolamina. **Fuente:** Pérez, 2010

Una de las principales desventajas de la DGA es que la química tiene un alto costo y se obtiene productos de degradación. No pueden ser regenerados en presencia de (CO₂) y (COS), otra desventaja es la alta solubilidad de las fracciones (C⁺³) comparada con otras alcanolaminas, como la MEA y DWA, por ejemplo. También es bueno tener en cuenta que los productos de descomposición formados en la reacción entre la DGA y los gases ácidos de azufre, son regenerados térmicamente durante la operación normal de recuperación de la amina. También la degradación con el (COS) es reversible a altas temperaturas.

➤ **Dietanolamina (DEA):** La DEA es una amina secundaria y se obtiene haciendo reaccionar a la MEA con el óxido de Etileno, tal como se muestra en la figura 1.3:

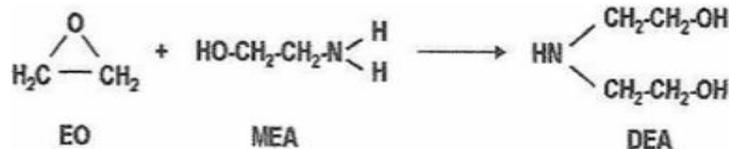


Figura 1.3: Obtención de la dietanolamina (DEA). **Fuente:** Reyes, 2010

La DEA se recomienda para el tratamiento de vapores conteniendo alto tenor de sulfuro de hidrógeno. La DEA es mucho menos corrosiva que la MEA, pero la solución se vuelve muy viscosa en concentraciones altas. La reacción de la DEA con COS y CS₂ es más lenta que con la MEA y los productos de la reacción son distintos, lo cual causa menores pérdidas de amina al reaccionar con estos gases. (Reyes, 2010)

La DEA es una amina secundaria, donde han sido reemplazados dos hidrógenos en la molécula de amoníaco. 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 evaporización con la DEA es menor que con la MEA. La reacción de la DEA con COS y 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% molar de gases ácidos. Es eficiente a presiones de operación de 500 o más libras por pulgadas al cuadrado manométricas en el sistema británico (lpcm).

Los procesos con DEA han sido diseñados para operar con concentraciones porcentuales de solución entre 30 y 35 %P/P, incluso a esta concentración la DEA no es corrosiva, por lo que se puede trabajar sin ningún temor, que la solución vaya a aumentar el proceso de corrosión. La DEA se degrada en igual forma que la MEA, pero los productos de degradación tienden a hervir a la misma temperatura, lo cual hace muy difícil separarlos por destilación y no se usan sistemas de recuperación.

➤ **Trietanolamina (TEA):** La TEA se obtiene químicamente haciendo reaccionar a la DEA con óxido de etileno, tal como se muestra en la figura 1.4:

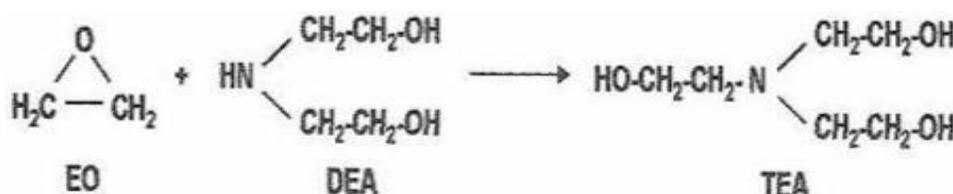


Figura 1.4: Obtención de la Trietanolamina (TEA). Fuente: Reyes, 2010

La TEA es un líquido ligeramente amarillo, higroscópico y viscoso, su mayor utilidad se relaciona con su capacidad humectante. La TEA es una amina terciaria, luego 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 lenta. La fórmula química de la TEA es N (CH₂-CH₂-OH)₃, se puede utilizar como agente de alcalinización de ácidos grasos de cadena larga. La TEA es un líquido ligeramente amarillo, higroscópico y viscoso, su mayor utilidad se relaciona con su capacidad humectante. La TEA es una amina terciaria, luego 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 lenta. La fórmula química de la TEA es N (CH₂-CH₂-OH)₃, se puede utilizar como agente de alcalinización de ácidos grasos de cadena larga. Es de hacer notar que tanto la MEA, como la DEA y TEA son compuestos de muy baja volatilidad a la temperatura ambiente, son higroscópicos, y de olor amoniacal, pudiendo presentarse en forma sólida o líquida dependiendo de la temperatura y del grado de pureza. (González, 2007)

➤ **Metildietanolamina (MDEA).** La fórmula química de este compuesto es (CH₃)N(CH₂-CH₂-OH)₂

La MDEA es una amina terciaria que reacciona lentamente con el (CO_2), por lo cual para removerlo requiere de un mayor número de etapas de equilibrio en la absorción. Su mejor aplicación en la absorción, es la remoción selectiva del H_2S , cuando los gases ácidos están presentes (H_2S) y (CO_2), esto convierte a la (MDEA), en un compuesto selectivo de alta efectividad, para remover al sulfuro de hidrógeno. Si el gas es contactado a presiones suficientemente altas (800-1000) lpcm, bajo ciertas condiciones se pueden obtener gases con calidad para gaseoductos. Lo que indica que la concentración del sulfuro de hidrógeno, tiene un valor de 0,25 granos de $\text{H}_2\text{S}/100$ PCN. (Herbert, 2005)

La MDEA es un material ligeramente tóxico y puede provocar sensibilización de la piel. El material se debe de almacenar en lugares ventilados, frescos y secos, alejados de las fuentes de calor. El área de almacenamiento debe de ser claramente identificada, libre de obstáculos y accesibles únicamente para personal autorizado. Las ventajas del uso de la MDEA incluye su bajo calor de reacción con los gases ácidos, bajos requerimientos energéticos para su regeneración y que no es fácilmente degradable para las corrientes gaseosas que contienen sulfuro de hidrógeno así como dióxido de carbono, las soluciones acuosas de la MDEA han encontrado gran aceptación en la industria para remover de manera selectiva el sulfuro de hidrógeno. (Jones, 2006)

El conocimiento del equilibrio líquido – vapor de los gases ácidos en soluciones acuosas de alcanolaminas es esencial en el diseño de sistemas de absorción / desorción de gases ácidos para la remoción de estos en corrientes gaseosas de procesos de plantas químicas. Es conveniente contar con modelos termodinámicos adecuados para la estimación de los coeficientes de actividad y/o fugacidad de los sistemas de endulzamientos.

La MDEA puede ser usada por su selectividad a remover H_2S de las líneas de flujo para llevarlas a especificaciones en presiones moderadamente altas. Si el incremento de la concentración de CO_2 en el gas residual causa problemas con las especificaciones o con el proceso aguas abajo, se requerirán tratamientos más profundos. La relación $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ en el gas ácido puede ser de 10-15 veces tan grande como la relación $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ en el gas de entrada. Algunos de los beneficios de la remoción selectiva de H_2S incluye: Tasas de flujo de solución reducidas resultante de una reducción en la cantidad de gas ácido removido, mayores concentraciones de H_2S en el gas ácido resultando los problemas de recobro de sulfuro reducidos. El CO_2 se hidroliza mucho más lento que el H_2S . Esto hace posible una

selectividad significativa de aminas terciarias por el H₂S. Este hecho es usado por muchas compañías que proveen diseños de procesos usando MDEA por su selectividad de remover H₂S de gases que contienen ambos agentes, H₂S y CO₂. Debido a la reacción entre el CO₂ y las aminas terciarias, se forman puentes formados de ácido-base, las aminas terciarias son ajustadas idealmente para remover volúmenes de CO₂ de las corrientes de gas natural. El removedor de CO₂ requiere solo una fuente de calor pequeña para su regeneración. La combinación resulta en un removedor de volúmenes de CO₂ de gas gases ricos en dicho compuesto. La MDEA se usa normalmente en un rango del 20 al 50% P/P. Debido a los pocos problemas con la corrosión, unos índices de absorción entre 0,7 y 0,8 mol CO₂ /mol MDEA son posibles en equipos de acero al carbono La MDEA tiene ventajas frente a las aminas primarias y secundarias, tales como: baja presión de vapor, bajos calores de reacción con los gases ácidos, alta resistencia a la degradación, bajos problemas de corrosión, y sobre todo, selectividad en la absorción de H₂S en presencia de CO₂, ya que la reacción con el Dióxido de Carbono es extremadamente lenta. La ventaja más importante que presenta la MDEA sobre el resto de aminas es la última que explicábamos: selectividad en la absorción de H₂S en presencia de CO₂, es por ello que es de usos múltiple, lo cual se confiere ciertas propiedades específicas. (Haghtalab, 2010)

➤ **Di-isopropanolamina.** La (DIPA) es una amina secundaria.

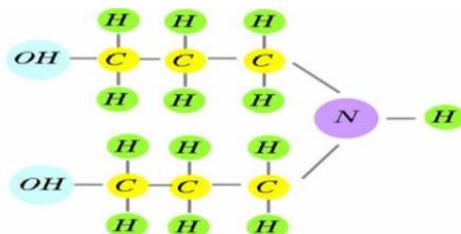


Figura 1.5: Estructura de la Di-isopropanolamina. **Fuente:** Halghtalab, 2010

Este solvente ha sido ampliamente aceptado en Europa para el tratamiento de gases y líquidos de refinerías limpiándolos de H₂S y CO₂. La DIPA se caracteriza por tener bajos requerimientos de vapor para la regeneración de la solución y no ser corrosivo. Las soluciones de la DIPA, tiene una alta tasa de capacidad para transportar gases ácidos con una alta tasa molar, pero por su alto peso molecular, requiere de tasas máscas muy altas Gradualmente se ha ido reemplazando el uso de DIPA por MDEA.

La solubilidad de los gases ácidos es una de las propiedades fundamentales en los procesos de absorción de gases en la industria química. La absorción con un solvente polar provee un método conveniente para eliminar los componentes indeseables de mezclas gaseosas, es por ello que los disolventes químicos y físicos son frecuentemente utilizados, en el proceso de endulzamiento del gas natural. Las corrientes de gas natural, así como las corrientes de procesos de refinería a menudo contienen gases, tales como sulfuro de hidrógeno, que deben de ser removidos de la corriente del gas natural a tratar.

El método tradicional de tratamiento de tales corrientes es hacer pasar los gases ácidos por un sistema de absorción/desorción usando soluciones acuosas de alcanolaminas. La utilización de aminas, tanto primarias, como secundarias o terciarias, son uno de los productos de mayor uso en la industria del gas natural. (Kaewsichan, 2001)

1.4.2. Ventajas y desventajas de las Aminas.

En (Bishop, 2007) se hace referencia a las ventajas y desventajas de los diferentes tipos de aminas existentes las cuales se describen a continuación:

1.4.2.1. MEA (monoetanolamina) concentración típica 15-18 %w

Ventajas:

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

Desventajas:

- No es selectiva en presencia de CO₂.
- CO₂, COS y CS₂ pueden degradar irreversiblemente la amina.
- Los productos degradados son altamente corrosivos.
- La amina tiene baja capacidad de remoción de gas ácido.
- Alta energía de regeneración.
- Significante pérdida de vaporización debido a la alta presión de vapor.

1.4.2.2. DGA (diglicolamina) Concentración típica 50 % w

Ventajas:

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

- Desventajas:
- Alto costo.
- No selectiva en presencia de CO₂.
- CO₂, COS y CS₂ pueden degradar irreversiblemente la amina.
- Los productos degradados pueden ser muy corrosivos.(Gonzalez, 2007)
- Alta solubilidad de los compuestos aromáticos, olefinas e hidrocarburos pesados en DGA.
- Alta energía requerida para su regeneración.

1.4.2.3. DEA (dietanolamina) concentración típica 25-30 % w

Ventajas:

- Costo moderado.
- Menor degradación en presencia de CO₂ y COS que la MEA.
- Sus productos son menos corrosivos que los de MEA.
- La purificación puede ser mediante la destilación al vacío.
- Menor energía de regeneración que la MEA.

Desventajas:

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

1.4.2.4. DIPA (di-isopropanolamina) concentración típica 27 % w

Ventajas:

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

Desventajas:

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

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

Ventajas:

- Alta selectividad en la remoción del H₂S.
- Alta capacidad de remoción de gases ácidos a la concentración de uso.

- No se degrada en presencia de CO₂.
- Virtualmente no corrosiva a las concentraciones de uso.
- Baja energía para su degradación.
- Alta estabilidad térmica.
- Es usada por su selectividad para remover H₂S, a presiones moderadamente altas.

Desventajas:

- Más soluble que la DEA en hidrocarburos líquidos.

1.4.3. Pérdidas y Degradación de las Aminas

Este es un aspecto importante por varias razones, entre ellas:

El solvente perdido se debe reemplazar y esto representa una fracción apreciable de los costos de operación. El solvente degradado reduce la cantidad de solvente activo, acelera la corrosión y contribuye a la formación de espumas. Las pérdidas de solvente se pueden reducir usando "reclaimers" y filtros, instalando despojadores a la salida de la contactora y el regenerador, teniendo colchón de gas (Gas Blanketing) en el almacenamiento del solvente y diseñando adecuadamente los sistemas de intercambiadores de calor para reducir el flujo de calor. Si el vapor es el medio de calentamiento no debe estar a temperaturas mayores de 300°F y cuando es aceite caliente su temperatura no puede ser mayor de 350°F.

1.4.4. Formación de Espumas

Las espumas pueden reducir la calidad del gas de salida porque reducen el contacto gas - líquido y ocasionan un arrastre excesivo de aminas. Algunas veces se hace necesario el uso de inhibidores de espumas y es inevitable el trabajo en el laboratorio para determinar el tipo de inhibidor y la cantidad del mismo. En ocasiones una pequeña cantidad de inhibidor puede resolver el problema, pero una cantidad mayor del mismo lo puede reiniciar. Cuando se observa una caída de presión alta en la contactora se debe realizar una inspección del antiespumante. (Pérez, 2010)

La formación de espumas se debe intentar controlar con el uso del "reclaimer" y filtración, el uso de inhibidores será un último recurso pues ellos solo controlan el problema no lo resuelven. Una causa de formación de espumas que a menudo no se tiene en cuenta es la condensación de hidrocarburos en la contactora, esto se puede controlar manteniendo la temperatura de la solución pobre (la que está entrando a la contactora) a una temperatura de

(10 o 15) °F por encima de la temperatura del gas de entrada y para gases muy agrios se pueden requerir diferencias aún mayores.(Pacheco, 2014)

➤ **Recomendaciones para minimizar la formación de espumas:** (Jennifer Vargas, 2005)

1. Mantener la temperatura de la amina pobre por lo menos 10 °C por encima de la temperatura del gas de entrada para minimizar la condensación de hidrocarburos.
2. Adecuar la separación del gas de entrada para minimizar los hidrocarburos líquidos, sulfuros de hierro, partículas suspendidas y el tratamiento químico de los pozos.
3. Tener una apropiada limpieza previa a la puesta en marcha.
4. Adecuar la filtración mecánica y de carbón.
5. Verificación de formación de espumas con el agua tratada.
6. El uso temporal de antiespumantes, tanto siliconas, poliglicoles o alcoholes de alto peso molecular. Los antiespumantes en muchos casos deberán ser considerados un tratamiento temporal hasta que la causa raíz es identificada y corregida.
7. Los sólidos suspendidos no causan espumas, pero pueden estabilizarlas.

1.4.5. Criterios de selección de la amina

- Tipo y concentración de impurezas en el gas.
- Especificaciones requeridas para el gas limpio.
- Especificaciones del gas ácido de residuo.
- Temperatura y presión a la que está disponible el gas ácido.
- Volumen a ser procesado.
- Composición de hidrocarburos del gas.
- Selectividad de remoción requerida del gas ácido.
- Costos de operación.
- Capital disponible.

El autor basado en su experiencia en la investigación considera que la MDEA es la amina idónea para los procesos de absorción de gases ácidos como el H₂S, en las refinerías de petróleo.

- Selectividad de la MDEA al H₂S, lo que permite una absorción única y eficiente del gas ácido.

- Baja corrosión del componente puro y en solución, lo que genera una disminución en el desgaste de los equipos y tuberías.
- Poca pérdida por vaporización, lo que reduce la reposición.
- Acepta gases con alto contenido de H_2S en el gas agrio de entrada.
- Se alcanzan especificaciones menores a 4 ppmv en el gas dulce tratado.
- El costo del solvente no es tan alto, en comparación con otros.
- Se pueden utilizar altas concentraciones de MDEA en solución acuosa sin producir grandes problemas de corrosión.
- Es capaz de regenerarse y alcanzar muy bajos contenidos residuales de contaminantes.
- Gran experiencia en este proceso por parte del diseñador.

1.4. Proceso de regeneración de amina

La Planta de Aminas elimina los contaminantes ácidos del fuel gas y de las corrientes residuales gaseosas de los hidrotamientos de los hidrocarburos. El fuel gas (gas obtenido en procesos como el craqueo catalítico y el hidrotamiento, que contiene altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno (H_2S)), debe tratarse para poder usarlo como combustible de refinería. En dicha Planta, las corrientes de hidrocarburos líquidos y gaseosos que contienen sulfuro de hidrógeno se cargan en una torre de absorción de gas o en una torre de contacto de líquidos, donde los contaminantes ácidos son absorbidos por disoluciones de aminas que circulan en contracorriente, de forma que el H_2S se disuelve en este absorbente líquido. La amina, rica en H_2S disuelto tras la absorción, se calienta y agota con vapor para eliminar el sulfuro. La amina pobre en H_2S retorna al proceso de absorción y la corriente de elevada concentración en sulfuro de hidrógeno se envía a la Planta de Recuperación de Azufre.

Descripción del proceso

La solución pobre, sin H_2S , entra a la contactora por la parte superior y el gas agrio por la parte inferior; el gas dulce sale por la parte superior y la solución rica, con azufre, sale por la parte inferior de la contactora. La solución rica se envía a regeneración en la torre regeneradora pero antes de entrar a ella se precalienta un poco con la solución pobre que ya sale del regenerador hacia la contactora. En el regenerador la solución rica se calienta y se presenta la mayor parte de la separación de amina y H_2S y/o CO_2 ; los gases que salen del regenerador se hacen pasar por un intercambiador para enfriarlos y lograr condensar la amina que salió en estado gaseoso, luego la mezcla resultante se lleva a un acumulador de reflujo

donde el H₂S y el CO₂ salen como gases y la amina líquida se envía, recircula, a la torre de regeneración. El calentamiento del regenerador se hace sacando la solución de la torre haciéndola pasar por un intercambiador de calor para calentarla y regresándola nuevamente a la torre (CUVENPETROL, 2010)

1.4.1. Parámetros operacionales

- Temperatura en el proceso de absorción: El proceso se favorece a bajas temperaturas, teniendo en cuenta que la temperatura de la amina debe superar en 10 °C a la del gas para evitar condensación y con ello formación de espuma.
- Concentración de amina: Mientras menor sea el contenido de H₂S en la amina pobre más eficiente será la absorción (0,0097 moles H₂S/moles MDEA).
- Temperatura en el proceso de regeneración: La ruptura del enlace se logra o se promueve a altas temperaturas, pero nunca superar la temperatura de degradación de la amina (125-150) °C.
- Presión: El regenerador opera mejor a bajas presiones para mantener así bajas temperaturas, reduciendo: la corrosión y el consumo de vapor en el rehervidor.
- Tasa de vapor de despojamiento: La cantidad de vapor se ve influenciada por la concentración de H₂S y el calor necesario que se determina según la relación de despojamiento (1,0 – 1,5). (Cupet, 2016)

1.5. Simuladores utilizados en la evaluación de procesos

Los simuladores de procesos están dedicados fundamentalmente a la industria con el objetivo de mejorar e incrementar la eficiencia de las mismas. Permiten hacer simulaciones de diferentes procesos antes de que ocurra su ejecución real, las cuales producen resultados que pueden ser analizados para una futura realización de los mismos. Existe una gran variedad de simuladores de procesos comerciales, siendo algunos muy poderosas herramientas de cálculo, con inmensos bancos de datos que contienen las propiedades físicas de miles de compuestos y sustancias químicas, selección de modelos termodinámicos, cálculos de equipos (teórico y real), análisis de costo, estado de agregación y condiciones de operación, que le dan al simulador la ventaja de una gran versatilidad. (Flores, 2012)(Vicente, 2008)

1.5.1. HYSYS

HYSYS es un programa interactivo enfocado a la ingeniería de procesos y la simulación, que se puede utilizar para solucionar toda clase de problemas relacionados con procesos químicos.

Este simulador cuenta con una interfaz muy amigable para el usuario, además de permitir el empleo de operadores lógicos y herramientas que facilitan la simulación de diversos procesos. Fue adquirido por *AspenTech* en el 2004 por lo que es desarrollado en la actualidad por *Aspen Technology*. Es un simulador bidireccional, ya que el flujo de información va en dos direcciones (hacia delante y hacia atrás). De esta forma, puede calcular las condiciones de una corriente de entrada a una operación a partir de las correspondientes a la corriente de salida sin necesidad de cálculos iterativos. Posee un entorno de simulación modular tanto para estado estacionario como para régimen dinámico. Es un *software* para la simulación de plantas petroquímicas y afines. (Sohbi, 2007)(Vivar, 2007)

1.5.2. AspenPlus

El Sistema Avanzado para Ingeniería de Procesos - *Advanced System for Process Engineering (ASPEN)* es un mercado líder en herramientas de modelado de proceso de diseño conceptual, optimización y monitoreo de desempeño para la industria química, polímeros, especialidades químicas, metales y minerales. Desarrollado en la década de 1970 por investigadores del *Massachusetts Institute of Technology (MIT)* y comercializado desde 1980 por una compañía denominada *AspenTech*. *Aspen Plus* es un simulador estacionario, secuencial modular (en las últimas versiones permite la estrategia orientada a ecuaciones). Actualmente es posible que sea el más extendido en la industria. Se ha utilizado para modelar procesos en industrias: química y petroquímica, refino de petróleo, procesamientos de gas y aceites, generación de energía, metales y minerales, industrias del papel y la pulpa y otros. *Aspen Plus* tiene la base de datos más amplia entre los simuladores de procesos comerciales, e incluye comportamiento de iones y de electrolitos. Además modela y simula cualquier tipo de proceso para el cual hay un flujo continuo de materiales y energía de una unidad de proceso a otra. Posee herramientas para cálculos de costes y optimizaciones del proceso, generación de resultados en forma gráfica y en tablas y otros. (Vicente, 2008)

1.5.3. CHEMCAD

CHEMCAD nace en 1984 cuando un profesor universitario formó un equipo para desarrollar un simulador de procesos para computadoras personales PC. El simulador fue vendido a la sección de *software* de *McGraw Hill (COADE)* y luego siguió siendo desarrollado y distribuido por *Chemstations Inc.* *CHEMCAD* ha venido evolucionando durante estos años para convertirse en un paquete de módulos que abarca cálculo y diseño de intercambiadores de

calor (*CC-THERM*), simulación de destilaciones dinámicas (*CC-DCOLUMN*), simulación de reactores por lotes (*CC-ReACS*), simulación de destilaciones por lotes (*CC-BATCH*), simulación de redes de tuberías (*CC-SAFETY NET*). Recientemente ha sido puesta a la venta la versión 6 de *CHEMCAD* con una nueva interface de usuario y otras propiedades adicionales. Este sistema es muy usado en todo el mundo, para el diseño, operación y mantenimiento de procesos químicos en una gran variedad de industrias incluyendo la exploración de petróleo y gas; y naturalmente en procesos químicos, farmacéuticos, biocombustibles y procesos de fábricas industriales. De forma general este software, como una herramienta de productividad tiene muchas ventajas entre las que cabe mencionar las siguientes:

- Incremento en la productividad por el uso de información obtenida a partir de la simulación diaria de cálculos relacionados con las condiciones de operación.
- Maximizar la rentabilidad de las operaciones por el diseño más eficiente de nuevos procesos y equipos.
- Reducción de costos e inversiones de capital por la optimización y solución de los cuellos de botella existentes en los procesos y en los equipos. (Romero, 2013)

1.5.4. ProModel

“ProModel” es un programa de simulación de procesos industriales, permite simular cualquier tipo de proceso de manufactura, además de procesos logísticos, procesos de manejos de materiales y contiene excelentes simulaciones de talleres, grúas viajeras, bandas de transporte y mucho más. En teoría, cualquier sistema de procesos puede ser modelado en computadora, solo se necesita de esfuerzo e ingenio, además de las herramientas que nos permitan plasmar nuestro pensamiento en un modelo computarizado, una de esas herramientas es *“ProModel”*, en el cual se puede crear un modelo computarizado de todo proceso de manufactura y una vez realizado el modelado, se podrá simular sobre él una gran cantidad de situaciones como Justo a Tiempo, Teoría de Restricciones, Sistemas de Empujar y Jalar, Logística y muchas otras más. Además de permitir el simulado de acciones, nos enseña como optimizar los procesos en la misma, y así obtener los mejores con el consumo mínimo de recursos, para dicha tarea, el sistema cuenta con 2 optimizadores. (Juan Pablo Gutiérrez, 2011)

1.6. Conclusiones parciales del capítulo

1. La bibliografía consultada muestra que para evitar la degradación de la amina la temperatura debe estar entre (125 - 150) °C.
2. La MDEA puede ser usada por su selectividad para remover H₂S a presiones moderadamente altas.
3. El *CHEMCAD* es uno de los simuladores que contiene el paquete de amina necesario para la simulación de la unidad de regeneración de aminas.

CAPÍTULO II: DISEÑO METODOLÓGICO

En este capítulo se describe el proceso de absorción con amina del gas combustible rico en H_2S proveniente de la unidad hidrofinadora de diésel de la “Refinería Cienfuegos S.A.” y se hace énfasis en la etapa de regeneración de la amina, caracterizando las corrientes y equipos principales. Se establece una breve metodología para la conformación del modelo de simulación y se define como se realizará la búsqueda de datos.

2.1. Característica general de la unidad

La unidad de regeneración está diseñada para regenerar 43860 kg/h de amina rica con un contenido de H_2S de 1,56 % molar que permite obtener una corriente de amina pobre de 43190 kg/h con un contenido máximo de H_2S de 0,02 % molar.

Tipo de amina MDEA. Concentración de amina 40 % peso. Caudal de circulación a regeneración 42,1 m³/h. Carga amina rica 0,172 moles H_2S /mol amina. Carga amina pobre 0,002 moles H_2S /mol amina.

2.2. Descripción del caso de estudio

La amina rica proveniente del separador B-01-306 en la sección de Hidrofinación de diésel es enviada al E-02-801 que opera a temperaturas mayores a los 120 °C, donde intercambia calor con la amina pobre proveniente del fondo de la torre de regeneración T-02-801.

Los gases de salida de la torre regeneradora T-02-801 son parcialmente condensados en el condensador de cabeza E-02-803 y enviados al acumulador de reflujo B-02-802 donde el vapor de agua condensado se acumula en la parte inferior y los gases agrios, fundamentalmente H_2S saturado en vapor de agua a la presión y temperatura del acumulador, son enviados al sistema de antorcha de la refinería.

A medida que la amina rica desciende por los platos, se pone en contacto con vapores provenientes de la parte inferior, que son básicamente vapor de agua y H_2S en estado gaseoso.

La temperatura y el efecto de arrastre producido por el vapor de agua rompe la unión relativamente débil entre el H_2S y la amina, produciendo una solución de MDEA cada vez más pobre y una corriente ascendente de H_2S que finalmente abandona la torre por la parte superior.

Los gases de cabeza de la torre de regeneración, esencialmente H_2S y vapor de agua, son enfriados en el condensador de cabeza E-02-803 que utiliza agua de enfriamiento. En este

intercambiador, la mayor parte del vapor de agua es condensado, como así también trazas de amina que pueden acompañar a los gases de cabeza.

El vapor de agua condensado se recupera en el acumulador de reflujo B-02- 802 mientras que el H₂S gaseoso, saturado en agua a la temperatura y presión del equipo es derivado al sistema de antorcha de la refinería.

La solución de amina que abandona el plato inferior de la torre de regeneración ingresa al re-hervidor E-02-802, donde se genera el vapor de agua que vuelve a la torre por debajo del plato de fondo y que realiza la remoción del H₂S. La solución de amina regenerada, amina pobre, es enviada desde el fondo de la torre regeneradora T-02-801 al intercambiador de carga/fondo E-02-801 y luego al tanque de almacenamiento de amina pobre D-02-801B, aprovechando la diferencia de presión entre la torre y el acumulador.

2.2.1. Características de diseño de los equipos y corrientes de la sección de regeneración de amina

Equipos:

- T-02-801 Torre Regeneradora de amina: es una columna de destilación de 1,1 m de diámetro y 20,40 m de longitud entre tangentes. Está construida en acero al carbono. Tiene 22 platos de válvulas de acero inoxidable. La presión de diseño de la torre es de 5 kgf/cm² man. Opera a 0,8 kgf/cm² man.
- B-02-802 Acumulador de Reflujo de la Torre de Regeneración: Es un recipiente vertical de acero al carbono de 0,76 m de diámetro y de 3,05 m de longitud entre tangentes. La presión de diseño del recipiente es de 5 kgf/cm² man. Opera a 0,55 kgf/cm² man.
- E-02-802 Re-hervidor de Torre de Regeneración: Es un intercambiador de placas soldadas tipo Compabloc de Alfa Laval. Tiene un área de intercambio de 42,41 m². La presión de diseño es de 5 kgf/cm² man lado amina pobre y de 5 kgf/cm² man lado vapor de baja.
- E-02-803 Condensador de Cabeza de Torre de Regeneración: Es un intercambiador de placas soldadas tipo Compabloc de Alfa Laval. Tiene un área de intercambio de 58,36 m². La presión de diseño es de 5 kgf/cm² man lado Gases Ácidos y 5 kgf/cm² man lado Agua de Enfriamiento.

Corrientes:

Las características de las corrientes que se muestran en las tablas siguientes fueron extraídas del manual de operaciones para la Fase I:

Tabla 2.2.1: Características de la amina rica en sulfuro de hidrógeno

Temperatura (°C)	110
Presión(kgf/cm ²)	6
Total (kmol/h)	1598,7
Total (kg/h)	43857,3
Densidad (kg/m ³)	992,5
Gravedad Específica	0,99
Flujo de líquido (m ³ /h)	44,2
Entalpía (MM kcal/h)	4,1133
Viscosidad (cP)	0,7694
Condiciones térmicas (W/m °C)	0,4258
Factor de Compresibilidad	0,0066
Carga de Amina por H ₂ S(mol/mol)	0,1723

Tabla 2.2.2: Características del Gas ácido

Temperatura (°C)	45
Presión(kgf/cm ²)	1,8
Total (kmoles/h)	24,6
Total (kg/h)	864,3
Densidad (kg/m ³)	1,9
Flujo de vapor (CMH)	466,8
Flujo de vapor (SCMH)	617,1
Entalpía (MM kcal/h)	0,2265
Viscosidad (cP)	0,0141
Factor de Compresibilidad	0,9904

Tabla 2.2.3: Características de la amina pobre proveniente del fondo de la T-02-801:

Temperatura (°C)	121
Presión(kgf/cm ²)	2,1
Total (kmol/h)	1572,64
Total (kg/h)	43139,5
Densidad (kg/m ³)	963,0
Flujo de líquido (m ³ /h)	44,9
Entalpía (MM kcal/h)	4,5913
Viscosidad (cP)	0,6117
Factor de Compresibilidad (Z)	0,0016
Carga de Amina por H ₂ S (mol/mol)	0,0020

2.3. Metodología para la evaluación de la sección de regeneración de aminas

La planta regeneradora de amina está compuesta por intercambiadores que aprovechan la energía de la corriente de salida de la torre para calentar la corriente de alimentación a la misma. Teniendo en cuenta las características de este proceso el *software* que mejor se adecua al proceso es el *CHEMCAD*, el cual permitirá la validación del modelo a estudiar.

Para lograr el objetivo antes expuesto se trazaron las siguientes tareas:

- Obtener el modelo de simulación
- Validación del modelo a través del ajuste del caso base.
- Análisis de sensibilidad del modelo.

2.3.1. Obtención del modelo de simulación:

Para obtener un modelo de simulación se deben seguir los siguientes pasos:

- Construcción del diagrama de flujo de información (Himmelblau 1997)
- Definir el orden de cálculo.
- Definir los módulos e implementar el simulador.

A continuación se hace una descripción de cada uno de los pasos listados anteriormente.

2.3.2. Construcción del diagrama de flujo de información

La elaboración de un diagrama de flujo de información no es más que un diagrama donde los flujos de masa o energía del proceso son equivalentes a flujos de información (valores numéricos de las variables de las corrientes y parámetros necesarios para definir los módulos), y los equipos del proceso equivalentes a modificaciones de la información que fluye entre ellos. (Himmelblau, 1997)

Los diagramas de flujo se transforman en diagramas de flujo de información (DFI) para la simulación del proceso, teniendo en cuenta la cantidad de módulos que representa a una operación o proceso.

2.3.3. Definir el orden de cálculo:

Para el caso en estudio no será necesario aplicar el método de Steward. (Scenna, 1999), teniendo en cuenta que el simulador *CHEMCAD* no es modular, por lo que no se consideran corrientes de corte.

2.3.4. Validación del modelo de simulación

- Ajuste al caso base:

Con los resultados obtenidos se realizó un análisis comparativo entre los parámetros de diseño y los resultados obtenidos en la simulación de la torre regeneradora de amina como criterio de comparación se define el error relativo como:

$$e_{relativo} = \left| \frac{x_{diseño} - x_{calculado}}{x_{diseño}} \right| * 100 \% \quad (\text{ec. 2.1})$$

La diferencia entre el resultado de los valores calculados y los de diseño tienen que ser menor 10 % fundamenta la confiabilidad del modelo en las operaciones en planta.

- Análisis de sensibilidad:

Para el análisis de sensibilidad del modelo, se realiza un diseño de experimentos donde se definen un nuevo flujo de entrada a la torre, la composición de H₂S en dicha corriente y como variable dependiente la concentración de H₂S en la corriente de salida (gas ácido) de la torre.

2.4. Estudio del caso base

El estudio de caso se analiza el comportamiento de los parámetros operacionales en las corrientes de salida de la torre al variar la presión en el tope de la misma, de la siguiente forma:

- Variación de la presión en el tope de la torre de 1,77 - 3,00 kgf/cm².

Teniendo en cuenta las condiciones siguientes:

- Composición de la MDEA en la amina pobre y el H₂S gas ácido en las corrientes de salida, porque no es conveniente que en la amina pobre tenga presencia de sulfuro de hidrógeno y en el gas ácido exista amina.
- Temperatura en la corriente de salida de la amina pobre, pues debe estar entre (125-150) °C superior a este rango podría ocurrir la degradación de la amina.

CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos al aplicar la metodología para la obtención y validación del modelo de simulación en la torre regeneradora de amina.

3.1. Obtención del modelo de simulación

Con la metodología descrita en el Capítulo II (Epígrafe 2.3) se obtiene el modelo de simulación para la evaluación de la Torre Regeneradora de Amina.

3.1.1. Construcción del diagrama de flujo de información

La Figura 3.1 muestra el diagrama de flujo de información de la torre regeneradora de amina

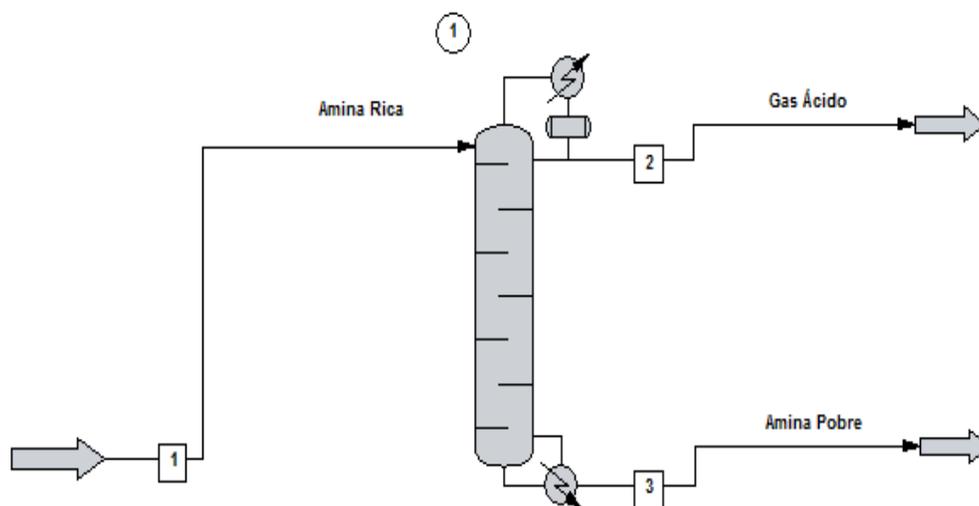


Figura 3.1: Diagrama de flujo de información de la torre regeneradora de amina

3.2. Validación del modelo de simulación

En la tabla 3.1 se muestran los resultados del ajuste del caso base, en el cual se calcula el error relativo que se comete entre los parámetros operacionales de las corrientes de salida de diseño y los simulados por CHEMCAD.

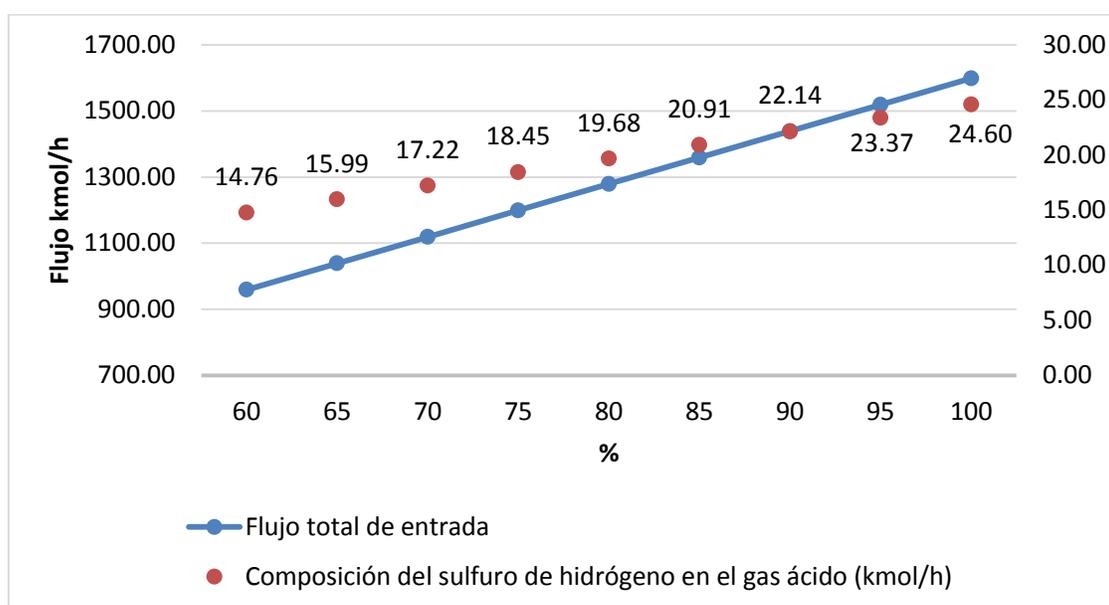
Tabla 3.1: Comportamiento de las corrientes de salida

Corriente: Gas Ácido			
Parámetros	Diseño	CHEMCAD	Error (%)
Temperatura (°C)	45	44,12	1,9
Presión (kgf/cm ²)	1,8	1,77	1,6
Flujo total (kmol/h)	26,1	26,1004	0,0015
Composición H ₂ S (kmol/h)	24,68	24,6	0,32

Corriente: Amina Pobre			
Temperatura (°C)	121	121,7	0,58
Presión (kgf/cm ²)	2,1	2,16	2,8
Flujo total (kmol/h)	1583,6	1572,64	0,69
Composición H ₂ S (kmol/h)	0,38	0,37	2,63

Se puede apreciar que los errores que se cometen al simular, no superan el valor de un 10% comparado con las condiciones de diseño, lo cual demuestra que el modelo representa adecuadamente el sistema.

Grafica 3.1: Comportamiento del análisis de sensibilidad



Con la variación del flujo total de entrada, la composición de sulfuro de hidrógeno en la corriente de gas ácido, se comporta de forma proporcional. Lo que demuestra la validación del modelo de simulación para el caso en estudio

3.3. Evaluar el sistema de regeneración de amina.

La implementación de una planta de amina permite procesar la amina proveniente de la sección de hidrofinación de diésel, la cual viene con un contenido de azufre alto y es regenerada para luego ser utilizada en dicho proceso de hidrofinación. En la planta regeneradora de amina se obtiene una corriente de salida de gas ácido la cual en el proyecto expansión será la materia prima de la planta recuperadora de azufre.

En el caso de estudio se evaluará la variación de los parámetros operacionales de la planta regeneradora de amina, para lograr la materia prima necesaria a la planta recuperadora de azufre, evitando pérdidas y fallos operacionales.

3.4. Comportamiento de la torre regeneradora de amina.

Con la variación de la presión se obtiene el comportamiento del modelo simulado, lo cual define si es posible que con el incremento de la presión en el tope de la torre regeneradora de amina, que la corriente de gas ácido pueda entrar al tambor de inyecta a la planta recuperadora de azufre.

Tabla 3.2: Comportamiento de las corrientes de salida cuando se lleva la presión en el tope de la torre a 1,77 kgf/cm²

Gas ácido	
Temperatura (°C)	44,12
Presión (atm)	1,77
Flujo total (kmol/h)	26,1
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	24,5986
Agua	1,33087
MDEA	0,000518787
Hidrógeno	0,1
Metano	0,05
Etano	0,02

Amina pobre	
Temperatura (°C)	121,7
Presión (atm)	2,16
Flujo total (kmol/h)	1572,64
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	0,371479
Agua	1427,37
MDEA	144,899
Hidrógeno	0
Metano	0
Etano	0

Tabla 3.3: Comportamiento de las corrientes de salida cuando se lleva la presión en el tope de la torre a 1,80 kgf/cm²

Gas ácido	
Temperatura (°C)	45,0165
Presión (atm)	1,80
Flujo total (kmol/h)	26,0999
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	24,559
Agua	1,37045
MDEA	0,000546507
Hidrógeno	0,1
Metano	0,05
Etano	0,02

Amina pobre	
Temperatura (°C)	121,699
Presión (atm)	2,19
Flujo total (kmol/h)	1572,64
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	0,411147
Agua	1427,33
MDEA	144,899
Hidrógeno	0
Metano	0
Etano	0

Tabla 3.4: Comportamiento de las corrientes de salida cuando se lleva la presión en el tope de la torre a 1,95 kgf/cm²

Gas ácido	
Temperatura (°C)	49,2747
Presión (atm)	1,95
Flujo total (kmol/h)	26,0999
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	24,3598
Agua	1,56943
MDEA	0,000699142
Hidrógeno	0,1
Metano	0,05
Etano	0,02

Amina pobre	
Temperatura (°C)	121,699
Presión (atm)	2,34
Flujo total (kmol/h)	1572,64
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	0,610285
Agua	1427,13
MDEA	144,899
Hidrógeno	0
Metano	0
Etano	0

Tabla 3.5: Comportamiento de las corrientes de salida cuando se lleva la presión en el tope de la torre a 2,00 kgf/cm²

Gas ácido	
Temperatura (°C)	50,6111
Presión (atm)	2,00
Flujo total (kmol/h)	26,0998
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	24,2939
Agua	1,6351
MDEA	0,000753346
Hidrógeno	0,1
Metano	0,05
Etano	0,02

Amina pobre	
Temperatura (°C)	121,698
Presión (atm)	2,39
Flujo total (kmol/h)	1572,64
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	0,676172
Agua	1427,06
MDEA	144,899
Hidrógeno	0
Metano	0
Etano	0

Tabla 3.6: Comportamiento de las corrientes de salida cuando se lleva la presión en el tope de la torre a 2,30 kgf/cm²

Gas ácido	
Temperatura (°C)	58,043
Presión (atm)	2,30
Flujo total (kmol/h)	26,1
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	23,8954
Agua	2,03339
MDEA	0,00111499

Hidrógeno	0,1
Metano	0,05
Etano	0,02
Amina pobre	
Temperatura (°C)	121,70
Presión (atm)	2,69
Flujo total (kmol/h)	1572,64
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	1,07465
Agua	1426,67
MDEA	144,899
Hidrógeno	0
Metano	0
Etano	0

Tabla 3.7: Comportamiento de las corrientes de salida cuando se lleva la presión en el tope de la torre a 2,50 kgf/cm².

Gas ácido		Amina pobre	
Temperatura (°C)	62,4832	Temperatura (°C)	121,70
Presión (atm)	2,50	Presión (atm)	2,89
Flujo total (kmol/h)	26,1001	Flujo total (kmol/h)	1572,64
Composición (kmol/h)		Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	23,6321	Sulfuro de hidrógeno	1,33796
Agua	2,29659	Agua	1426,40
MDEA	0,00138591	MDEA	144,899
Hidrógeno	0,1	Hidrógeno	0
Metano	0,05	Metano	0
Etano	0,02	Etano	0

Tabla 3.8: Comportamiento de las corrientes de salida cuando al llevar la presión en el tope de la torre a 2,80 kgf/cm².

Gas ácido	
Temperatura (°C)	68,6147
Presión (atm)	2,80
Flujo total (kmol/h)	26,0999
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	23,2334
Agua	2,6947
MDEA	0,00184133

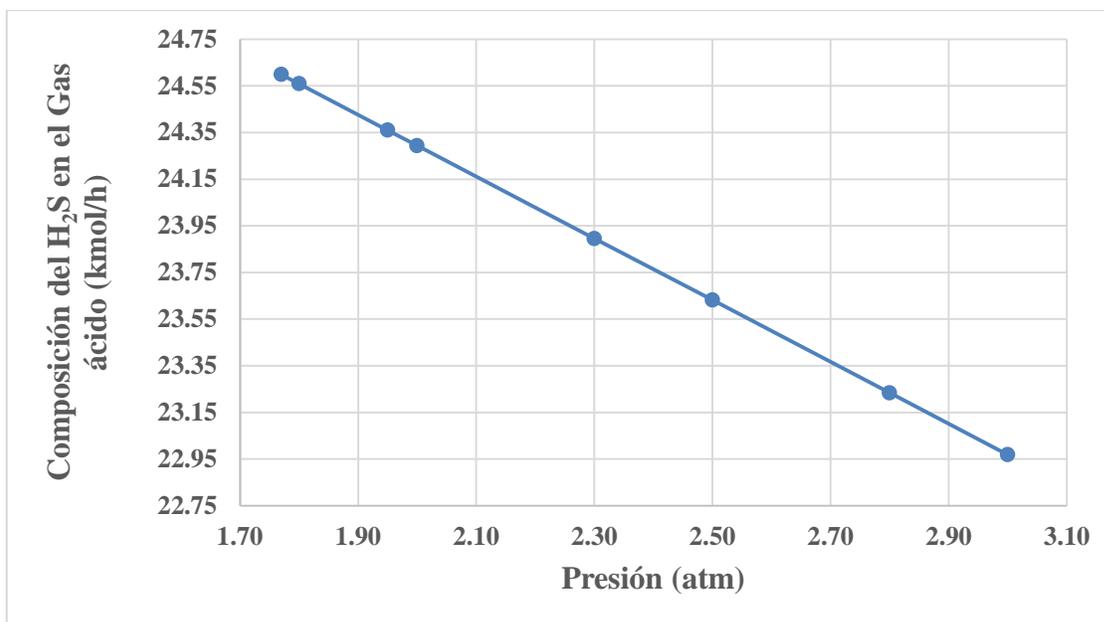
Hidrógeno	0,1
Metano	0,05
Etano	0,02
Amina pobre	
Temperatura (°C)	121,70
Presión (atm)	3,19
Flujo total (kmol/h)	1572,64
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	1,7367
Agua	1426,01
MDEA	144,898
Hidrógeno	0
Metano	0
Etano	0

Tabla 3.9: Comportamiento de las corrientes de salida cuando se lleva la presión en el tope de la torre a 3,00 kgf/cm².

Gas ácido	
Temperatura (°C)	72,3929
Presión (atm)	3,00
Flujo total (kmol/h)	26,1003
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	22,9684
Agua	2,9598
MDEA	0,0021693
Hidrógeno	0,1
Metano	0,05
Etano	0,02

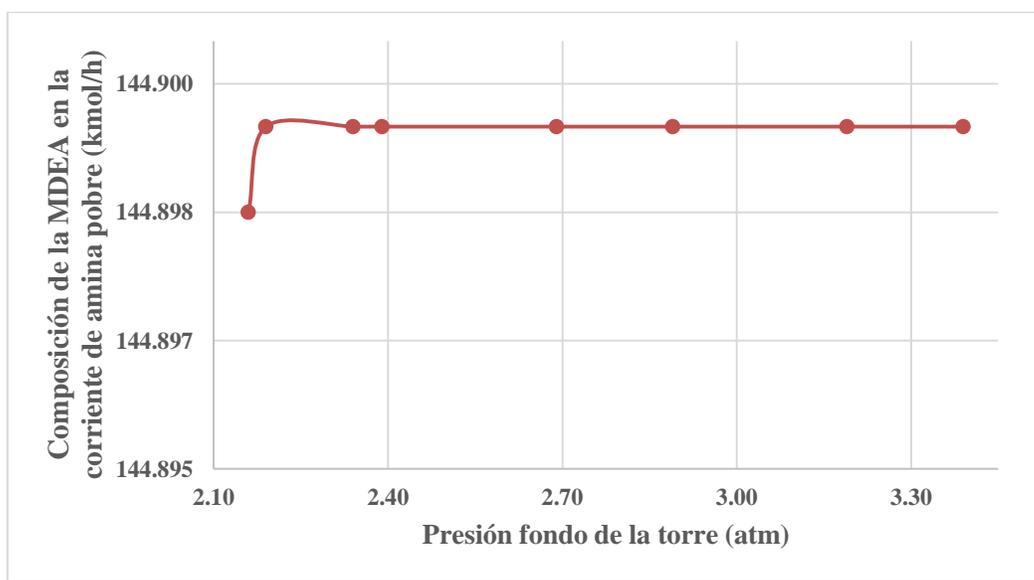
Amina pobre	
Temperatura (°C)	121,702
Presión (atm)	3,39
Flujo total (kmol/h)	1572,64
Composición (kmol/h)	
Sulfuro de hidrógeno	2,00172
Agua	1425,74
MDEA	144,898
Hidrógeno	0
Metano	0
Etano	0

Grafica 3.2: Comportamiento de la composición del H₂S en la corriente de gas ácido al variar la presión en el tope de la torre.



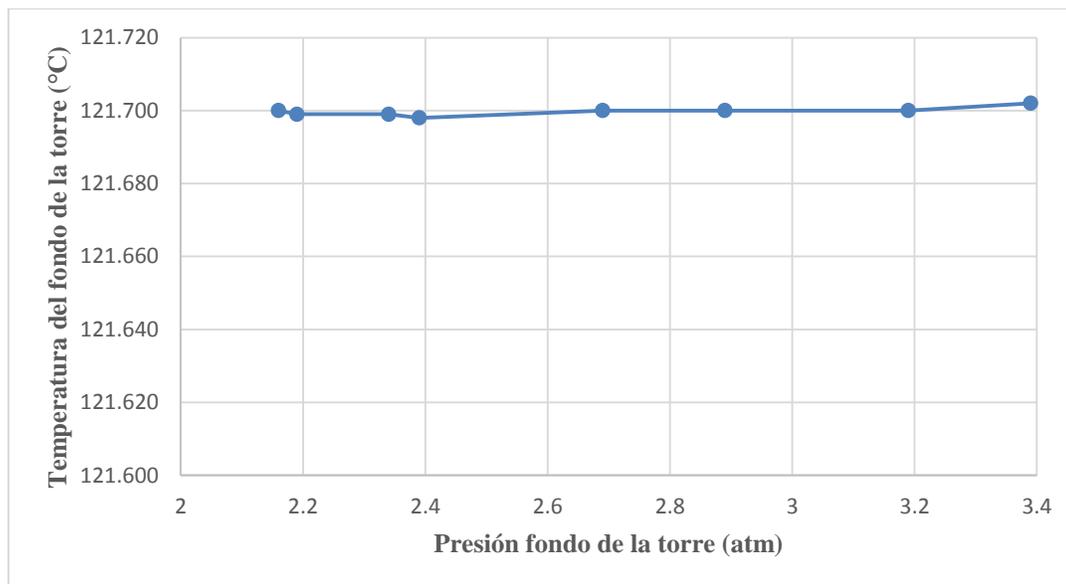
El gráfico muestra que al variar la presión desde 1,77 – 3,00 kgf/cm² en el tope de la torre no ocurren cambios desmedidos en la composición del H₂S en la corriente de gas ácido. Pero trabajando con un rango de 1,95 – 2,30 kgf/cm², que es suficiente para poder introducir la corriente de gas ácido en el tambor de materia prima a la planta recuperadora de azufre, la variación de la composición del H₂S es tolerable.

Grafica 3.3: Comportamiento de la composición de la MDEA en la corriente de amina pobre al variar la presión en el tope de la torre y como consecuencia en el fondo.



La gráfica muestra que no existe variación apreciable en la composición de la MDEA en la corriente de amina pobre al variar la presión en el tope de la torre y como consecuencia en el fondo, según nos muestra la gráfica.

Grafica 3.4: Comportamiento de la temperatura en el fondo de la torre al variar la presión en el tope de la torre y como consecuencia en el fondo.



La gráfica muestra un comportamiento prácticamente lineal de la temperatura, por lo que es improbable que ocurra una degradación de la amina, pues la temperatura se desplaza desde (121,698 – 121,702) °C.

3.5. Conclusiones parciales del capítulo:

1. Los errores que se cometen al utilizar el modelo de simulación que se desarrolla para la torre regeneradora de amina no superan el 3 % de un 10 % que es el permisible para su validación, quedando así validado el modelo de simulación.
2. La variación de la presión en el tope de la torre desde 1,77 – 3,00 kgf/cm² no influye significativamente en la composición del H₂S en la corriente de gas ácido que varía de 24,60 – 22,97 kmol/h.
3. La composición de la MDEA en la corriente de amina pobre se desplaza de 144,898 – 144,899 kmol/h, al variar la presión en el tope y como consecuencia en el fondo.

4. Al graficar el comportamiento de la temperatura con respecto a la variación de la presión se obtiene un comportamiento prácticamente lineal, la cual se desplaza desde 121,698 – 121,702 °C.
5. Según los análisis se puede establecer un rango de presión entre 1,95 – 2,30 kgf/cm², que es donde mejor puede trabajar la torre regeneradora de amina y se cumple con los parámetros necesarios en la composición de las corrientes de salida.

CONCLUSIONES

1. Con el análisis bibliográfico se comprobó que en los procesos de endulzamiento de gases y de regeneración de aminas los parámetros más importantes son:
 - Presión
 - Temperatura en el proceso de absorción
 - Concentración de amina
 - Temperatura en el proceso de regeneración
2. Se selecciona el simulador de procesos *CHEMCAD* por contar con el modelo termodinámico *Amine*, que permite estimar las propiedades en torres de absorción con aminas.
3. El modelo de simulación del proceso de regeneración de amina queda validado al obtener en el análisis de las corrientes de diseño y las de simulación un error menor del 3 % de un 10 % permisible para la validación.
4. Al evaluar el comportamiento de la torre regeneradora de amina al variar la presión desde 1,77 – 3,00 kgf/cm², queda demostrado que si se puede lograr la entrada del gas ácido al tambor de inyector de la planta recuperadora de azufre, pues no afecta significativamente la composición del H₂S en la corriente de gas ácido, ni la de la MDEA en la corriente de amina pobre.
5. Luego de tener un comportamiento de la simulación de la torre de amina se puede proponer un rango de presión en la corriente de gas ácido entre 1,95 – 2,30 kgf/cm², con la cual se obtiene una composición del H₂S en dicha corriente entre 24,36 – 23,90 kmol/h y en la corriente de amina pobre una composición de MDEA entre 144,898 – 144,899 kmol/h. La temperatura para estos parámetros descritos no supera el valor de 121,7 °C, lo que elimina la posibilidad de la degradación de la amina y por ende pérdidas.

RECOMENDACIONES

1. Aplicación práctica de la investigación cuando se materialice el proyecto de expansión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

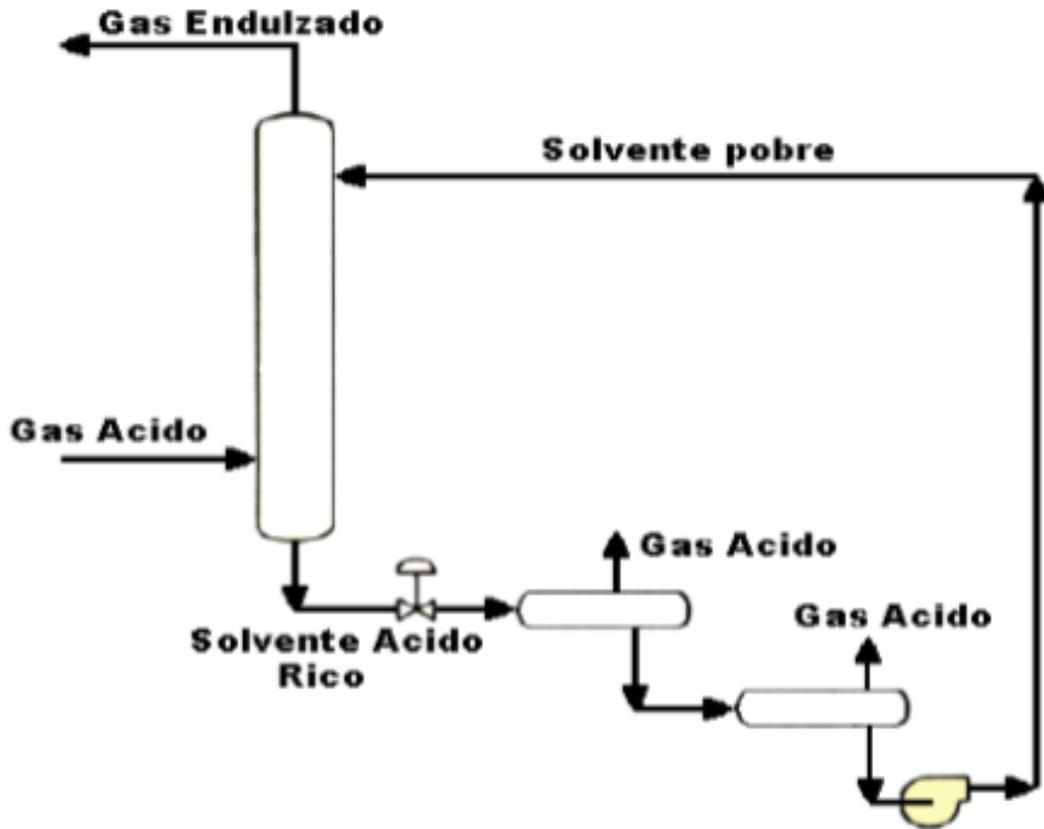
1. Avella, DR.uan Carlos Campos. 2007. *Eficiencia en la generacion y distribución de vapor*. 2007.
2. Bahamondes, Pedro Abarca. 2007. Descripción de Calderas y Generadores de Vapor. 2007.
3. Bishop, B. P. 2007. "Corrosion Management in Gas Processing Facilities Seminar Bahrain." . 2007.
4. Boyun Guo, William Lyons y Ali Ghalambor. 2007. *Petroleum Production Engineering*. s.l. : Elsevier Science & Technology Books, February 2007.
5. Capote. 2016. Sistema de gestión de la calidad. 2016.
6. Cupet. 2016. Unidad de enduzamiento de gases. Fase I. Cienfuegos : s.n., 2016.
7. CUVENPETROL. 2010. Filosofía de operación y control del proceso. Manual de la unidad de Regeneración de aminas. Cienfuegos : s.n., 2010.
8. El-Halwagi, MM y V. Manousiouthakis. 1989. *Síntesis de redes de intercambio en masa*. 1989.
9. Fernandez. 2010. Reglamento tecnológico del área de caldera. 2010.
10. Flores, Guadalupe Felix. 2012. *SIMULACIÓN DEL PROCESO FCC*. Mexico : s.n., 2012.
11. G.V. Morales, G.M. Tirado y D.E. Cabrera. 2003. "El uso de soluciones de mezclas de aminas para remover el CO₂ del gas natural". México : Actas del 6° Congreso Interamericano de Computación aplicada a la Industria de Procesos, 2003.
12. González, M. 2007. "Corrosion Mitigation Strategies for Amine Gas Treating Plants.". New York : s.n., 2007.
13. Gonzalez, M. L. 2007. "Corrosion Mitigation Strategies for Amine Gas Treating Plants.". 2007.
14. HACH . 2000. MANUAL DE ANALISIS DE AGUA. Loveland, Colorado, EE.UU. : s.n., 2000. Vol. 2.
15. Haghtalab, A. 2010. "Modeling solubility of acid gases in alkanolamines using the nonelectrolyte Wilson-nonrandom factor model. Fluid Phase Equilibria.". s.l. : Elsevier:, 2010. Vols. 6- 14.
16. Handwerk, Gary H.J.and. 2006. *Petroleum Refining Technology and Economics*. . EE.UU : s.n., 2006.

17. Herbert, V. C. 2005. Process Development: from the initial idea to the chemical production plant. New York : s.n., 2005.
18. Hernández, D. 2012. Contaminantes en calderas de vapor. 2012.
19. J.M. 2000. Problemas y tratamiento de agua de caldera. 2000.
20. Jennifer Vargas, Natalia González. 2005. Diseño conceptual de una planta de una planta de tratamientos de gases agrios de refinería. Caracas : s.n., 2005.
21. Jones, D. y. P., Pujado. 2006. Handbook of petroleum process. Amsterdam : s.n., 2006.
22. Juan Pablo Gutiérrez, Leonel Benítez, Liliana Ale Ruiz, Eleonora Erdmann, Enrique Tarifa. 2011. *SIMULACION DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL CON AMINAS. ANALISIS DEL USO DE DIFERENTES SIMULADORES.* . Buenos Aires : s.n., 2011.
23. Kaewsichan, L. O. A.-B., V.F.Yesavage, M.SamiSelim. 2001. "Predictions of the solubility of acid gases in monoethanolamine (MEA)and methyldiethanolamine (MDEA) solutions using the electrolyte-UNIQUAC model. Fluid Phase Equilibria .": 183–184. 159–171. Houston : s.n., 2001.
24. Lobles, Gabriel. 2016. *La industria y su impacto ambiental.* cuba : s.n., 2016.
25. Mandal, K. B. 2003. "Selective absorption of H₂S from gas streams containing H₂S and CO₂ into aqueous solutions of N-Methyldiethanolamine and 2- amino-2- methyl- 1 propanol.". s.l. : Elsevier, 2003.
26. Martín, Mario. 2014. *La eficiencia energética y su costo.* Madrid : s.n., 2014.
27. Medina, J.R. 2015. *Tesis en opción al grado de Master.* Cienfuegos : s.n., 2015.
28. Medio ambiente y desarrollo. Samanta, Sen. 2014. 2014.
29. *Métodos de medición.* Aguila. 2016. Cienfuegos : s.n., 2016.
30. Monteagudo, José. 2010. Eficiencia energética en las competitividad de las empresas,Ceema. Cienfuegos : s.n., 2010.
31. Morales, Dr. Fernando Pino. 2012. *Endulzamiento del Gas Natural* . Venezuela : Universidad, 2012.
32. Orme, Christopher J. 2005. "Mixed gas hydrogen sulfide permeability and separation using supported polyphosphazene membranes.". 2005.
33. P. Chiesa, M. C. Romano, T. G. Kreutz. 2013. *Handbook of membrane reactors.* s.l. : Woodhead Publishing Limited, 2013.

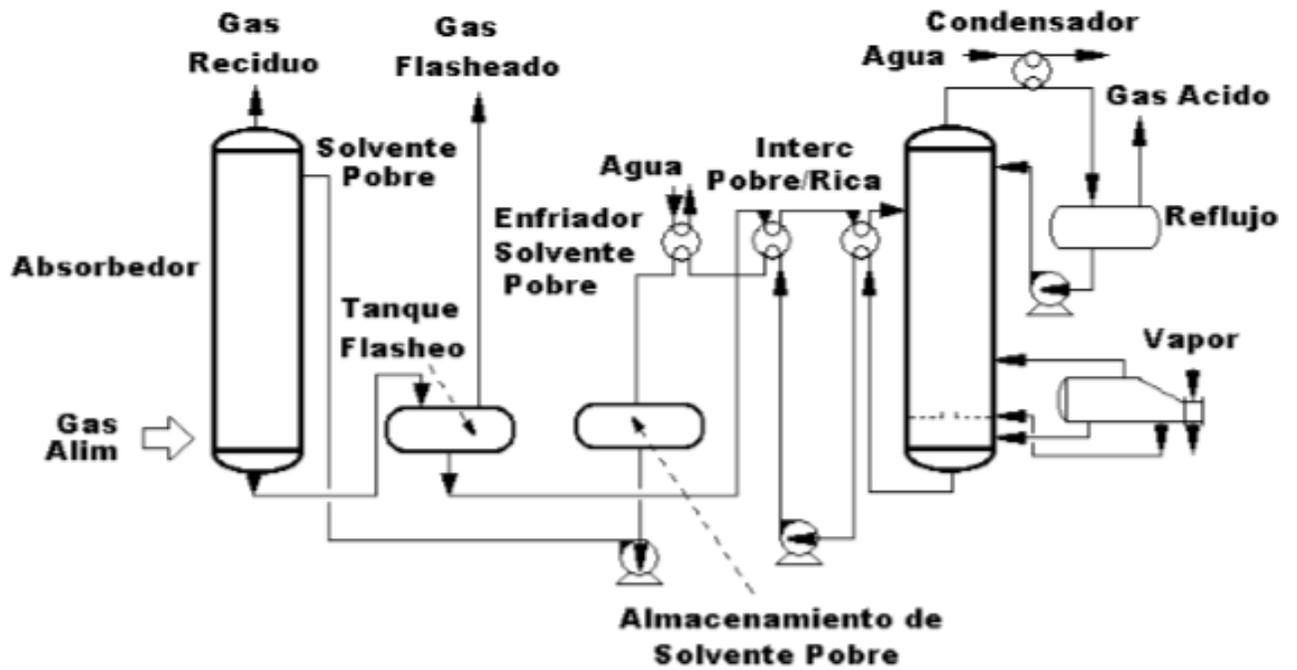
34. Pacheco, Héctor. 2014. Primeras jornadas sobre operación y mantenimiento de plantas de aminas. Bolivia : Chaco S.A, 2014.
35. Perez. 2010. Guía básica del proceso de caldera. 2010.
36. Pérez, Dr. Luis Ernesto Arteaga. 2010. "Diseño de un sistema para la remoción de H₂S proveniente de de la Hidrofinadora de diésel". Santa Clara : s.n., 2010.
37. PRONAME. 2008. Manual para el mantenimiento de calderas. 2008.
38. R. Abedini, A. Abedini, & I. Zanganeh. 2010. Investigation of mixed amine solution in gas sweetening plant. 2010, 2.
39. Reyes, Yasmani Alba. 2010. Diseño de un sistema de remoción de H₂S proveniente de hidrofinación de diésel. Villa Clara : s.n., 2010.
40. Rodríguez. 2010. *Plantas de Procesos*. 2010.
41. Rodríguez, Lázara Hidalgo. 2015. *Informe de arrancada de caldera* . 2015.
42. Romero, Wilson Fabricio Vásquez. 2013. SIMULACIÓN DE LA UNIDAD DE TRATAMIENTO DE GAS COMBUSTIBLE CON AMINAS DE LA REFINERÍA ESTATAL ESMERALDAS . Quito : s.n., 2013.
43. Rubio. 2004. Generadores de vapor. 2004.
44. Sánchez. 2014. Identificación de riesgos y medidas de emergencia. 2014.
45. Sobrepera, Rita. 2006. Metodología para evaluar la gestión del agua en la producción y en los servicios. . Cienfuegos : s.n., 2006.
46. Sohbi, B. 2007. "*The use of Mixing Amines in an Industrial Gas Sweetening Plant*". s.l. : Wold Academy of Science.Engineering and Technology , 2007.
47. Vicente, Y. V. 2008. Aplicación del Aspen Plus en el análisis de la integración energética en la papelera Damují. . Santa Clara, UCLV : s.n., 2008.
48. Vivar, Luis Emilio Villegas. 2007. SIMULACION EN HYSYS DE LOS PROCESOS PRODUCTIVOS DE ENAP MAGALLANES. MAGALLANES : s.n., 2007.
49. Wang, Y. P. & Smith, R. 1995. Diseño de Sistemas Distribuidos de Tratamiento de Efluentes. s.l. : Trans IChemE., 1995.
50. Wankat, Phillip C. 2008. *Ingeniería de Procesos de Separación*. México. : PEARSON, 2008.
51. WWF. 2010. World Wide for Nature. 2010.

ANEXOS

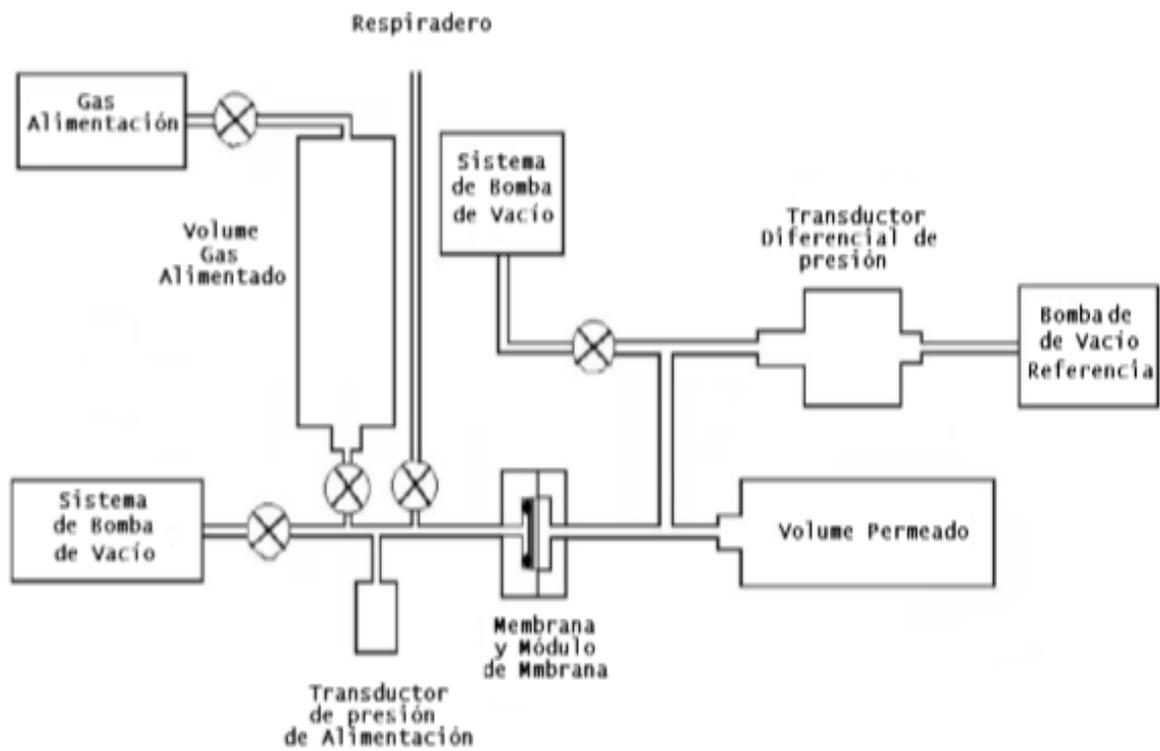
Anexo 1: Esquema típico de flujo de un proceso físico.



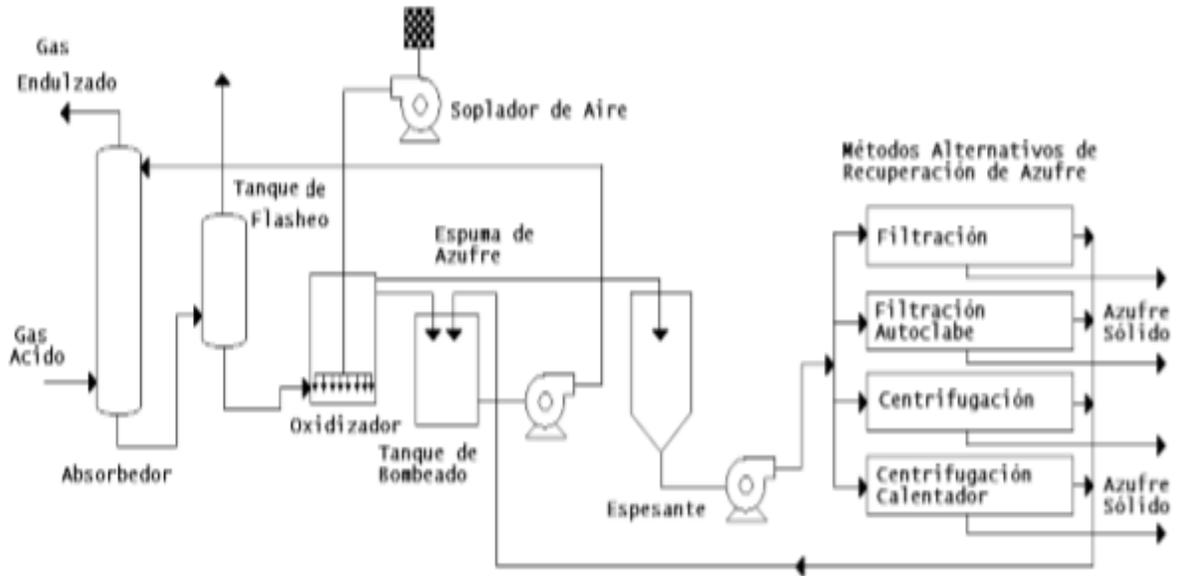
Anexo 2: Esquema típico de un híbrido del Sulfinol.



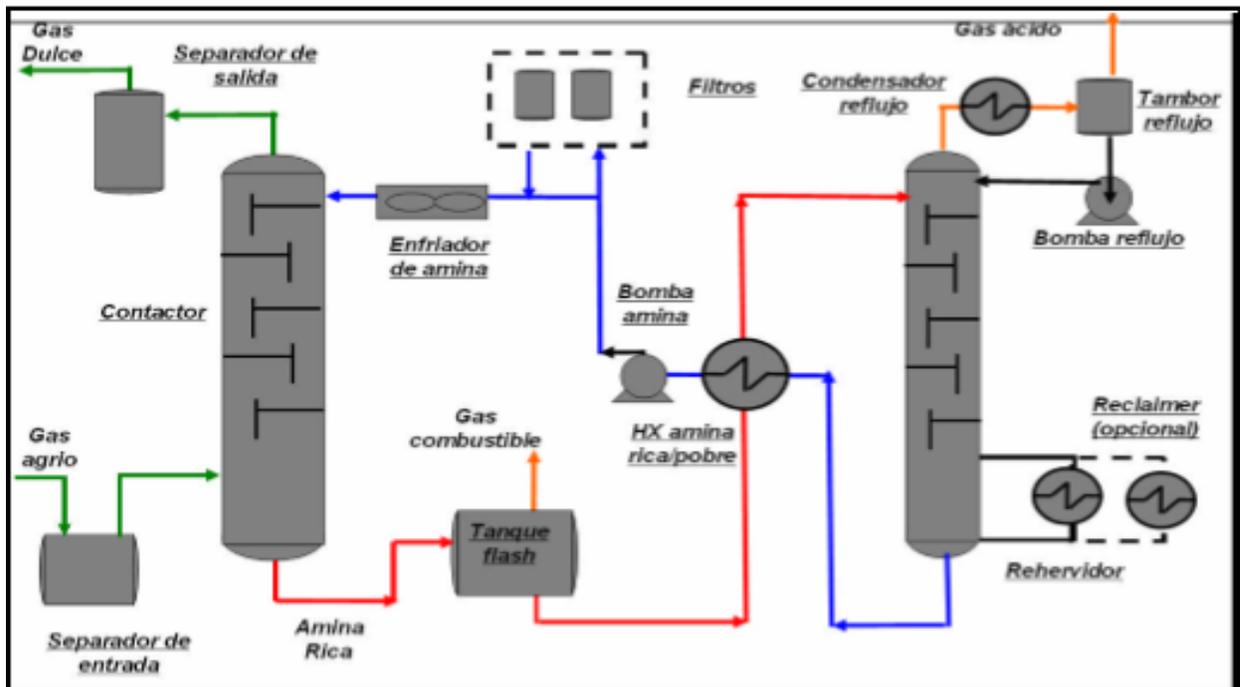
Anexo 3: Esquema típico de un proceso de Permeación.



Anexo 4: Esquema típico de un proceso de Conversión Directa.



Anexo 5: Esquema típico de un proceso de Absorción Química.



Anexo 6: Diagrama de flujo del proceso

