

PLANTA DE TRATAMIENTO CAUSTICO DE LPG

Federico M. Jurín, YPF, federico.jurin@ypf.com

Sinopsis

Los tratamientos de extracción de azufre en el LPG de la refinería están íntimamente relacionados con la unidad de FCC. Su planta de gases puede recibir LPG de otras unidades para fraccionar y, a la vez, para reducir azufre y controlar su corrosividad.

Durante paros programados de la unidad de FCC, el LPG de unidades de Coque debían derivarse a Antorcha, por lo que un caudal promedio de 240 m³/día dejaba de fraccionarse durante cuarenta días y pasaba a constituir mermas y provocaba impacto ambiental.

Con reducido CAPEX se diseñó un esquema de tratamiento y fraccionamiento de las corrientes de LPG con mayoría de equipos existentes en refinería, reconfigurando la operación de una torre de fraccionamiento e instalando un tratador cáustico de contacto líquido/líquido con servicio de filtro y coalescedor. Esto permitió operar la nueva unidad de forma permanente, logrando alcanzar especificaciones en el propano y el butano, como también un mejoramiento en la carga de FCC que aumentó, aguas abajo, el rendimiento en alquilato, un componente valioso en la formulación de naftas.

Introducción

Lo histórico: la unidad de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC) procesaba en su planta de gases el LPG proveniente de las unidades de Coque I y Coque, II para extraerle azufre y fraccionarlo. Durante las paradas programadas de FCC II para mantenimiento, el LPG de Coque no podía tratarse y generaba MERMAS por antorcha.

Impacto de lo histórico: la operación hasta ese momento generaba *Impacto ambiental* por quema de gases, emisiones de CO₂ e impacto visual para áreas del Gran Mendoza, donde se encuentra emplazada la refinería. Luego se presentaba un impacto en las *Ventas*, por pérdida de PROPANO y BUTANO comercial que eran derivados al sistema de antorcha. Estas condiciones se repetían cada cuatro años y durante un mes, en cada parada programada del FCC, sumados a las ocasiones en que algún problema operativo sacara de servicio la unidad de gases.

La nueva oportunidad: una necesidad de la refinería permitió identificar la posibilidad de extraer azufre del LPG de Coque sin tener que usar la unidad de gases de FCC, utilizando instalaciones existentes en lo posible, siendo el desafío lograr ese tratamiento incurriendo en un bajo CAPEX. Además de la extracción de azufre se necesitaba fraccionar el LPG tratado para producir Propano y Butano comercial, para lo cual debía verificarse la capacidad de una torre fraccionadora existente. Como oportunidad adicional, se identificó la posibilidad de dejar facilidades disponibles para tratar esferas de Propano y Butano fuera de especificación.

Impacto de lo nuevo: aprovechar la oportunidad identificada permitió resolver el impacto ambiental señalado, así como el impacto visual de quema de LPG en antorcha. También, las emisiones de CO₂ causadas por esa operación. Se recuperaron las ventas del propano y butano de LPG de Coque, aun parando la unidad de FCC. Luego, posibilitó mayor flexibilidad operativa en la refinería al poderse tratar esferas de propano y butano fuera de especificación.

Adicionalmente, este proyecto permitió aprovechar oportunidades no detectadas en el momento de su estudio y ejecución, impactando en una mayor calidad de carga para la unidad de Alkilación, como se verá más adelante.

Más allá de describir el tratamiento elegido para extraer azufre del LPG, es objetivo de este trabajo señalar cómo pudo ser constituida una unidad para tal fin, haciendo reutilización de equipamiento existente en la refinería, adquiriendo equipamiento versátil y generando un proyecto de bajo costo y alta rentabilidad. Todo esto en un corto período de tiempo transcurrido desde la identificación de la oportunidad hasta su puesta en marcha.

Desarrollo

Cargas para tratamiento

Las unidades productoras del LPG a ser tratado son de coquización retardada (unidades de Coque I y Coque II). Cada una produce en promedio 4 a 4,5 m³/h de LPG, teniendo en cuenta que estas unidades producen a través de ciclos operativos. Sumando esas producciones se constituye lo que denominamos *carga combinada* a la nueva unidad de tratamiento para extracción de azufre, cuyo caudal promedio es de 204 m³/día, según se observa en la Figura N°1.



Figura N° 1

Caracterización de las cargas

Es importante, ante cualquier opción de tratamiento para extraer azufre, conocer concentraciones de especies azufradas, así como caracterización. En el caso del LPG se determinaron ambos factores:

- Concentración de azufre total: 1800 ppm
- Composición de especies azufradas: 98% p mercaptanos livianos, 2% p H₂S.

Esta composición de las especies de azufre (S), permitieron determinar que se podía llevar a cabo extracción de S del LPG a través de un tratamiento con soda cáustica sin necesidad de contar con numerosos recipientes de burbujeo, torres con platos de burbujeo o contactores fílmicos especiales. Para ello es fundamental el hecho de que los mercaptanos presentes sean “livianos”, que típicamente

se encuentran presentes en corrientes de LPG con *bajo contenido en gasolina*, lo cual suma importancia al correcto fraccionamiento del LPG en las unidades de origen. Normalmente, la composición y propiedades del LPG de Coque se encuentra en los siguientes valores:

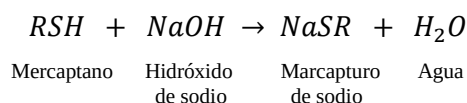
Compuesto	% peso
ETANO	0,2
PROPILENO	5,2
PROPANO	20,0
ISOBUTANO	8,0
NORMAL BUTANO	33,9
BUTILENO	12,5
ISOBUTILENO	7,8
1,2 BUTADIENO	0,3
1,3 BUTADIENO	4,9
TRANS BUTENO	4,3
CIS BUTENO	2,9

Densidad (kg/m3)	548
Caudal (m3/h)	10
Contenido total de Azufre (ppm)	1800

Bases químicas del método de extracción.

La extracción del azufre del LPG (mercaptanos y restos de H₂S) se basa en la reacción de estas especies ácidas con soda cáustica, OHNa). Como mencionamos, la extensión en que esta reacción se produzca depende de qué tipos de mercaptanos están presentes. A mayor peso molecular de esta especie, mayor dificultad para reaccionar con la soda cáustica en tal medida, que se pueda producir LPG no corrosivo.

Siendo la reacción:



se observa en la Figura N° 2a el efecto del peso molecular de los mercaptanos (RSH) sobre la reacción en fase acuosa con el hidróxido de sodio. En el caso de presentarse mercaptanos de C1 y C2 (metil mercaptano, etil mercaptano), al incrementarse la concentración de soda cáustica se mejora la extracción (favorece la reacción). Sin embargo, al pasar a mercaptanos de C3 y superiores, un aumento en la concentración cáustica disminuye la extracción.

En nuestro caso, la concentración práctica de soda cáustica encontrada para el tratamiento es del 20% vol, siendo una solución apta para la extracción de azufre en el LPG que, además, se encuentra disponible en la refinería. La misma, usada en esa concentración, permite la máxima extracción posible de mercaptanos livianos y una manipulación factible de la soda que, a mayores concentraciones, sería difícil de conducir y de manipular en el sistema de separación.

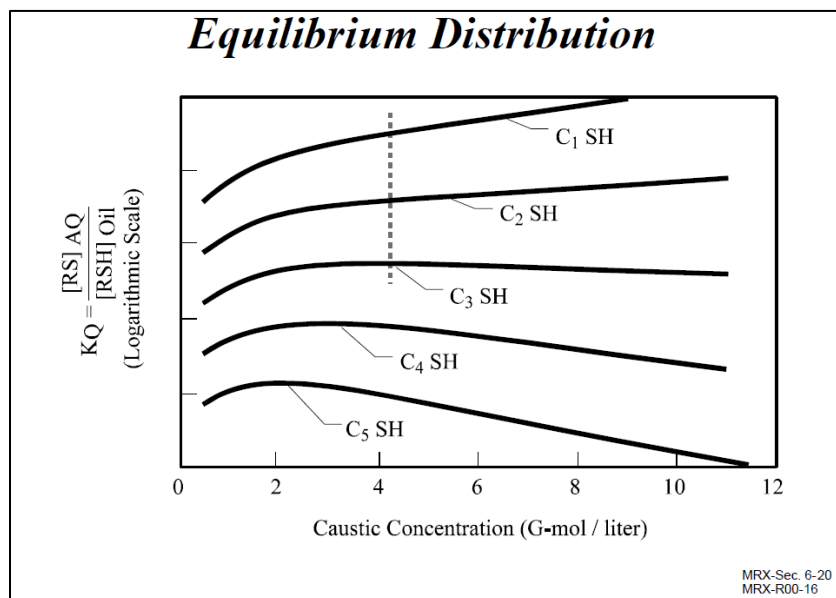


Figura N° 2a. Fuente: Manual Merox UOP, sec. 6-20, 2014.

El comportamiento del proceso de extracción de azufre del LPG, según el peso molecular de las especies azufradas, actúa como variable directamente dependiente del fraccionamiento del LPG en las unidades de origen. Según su peso molecular y punto de ebullición (ver Figura N° 2b) las especies azufradas estarán presentes en mayor proporción en diferentes cortes de hidrocarburos: es esencial que el LPG no arrastre gasolina, la cual contendrá especies azufradas que harán menos eficiente la extracción por medio de la fase acuosa de hidróxido de sodio.

Nombre	Fórmula química	Abreviación	Peso molec.	Punto ebul. (° C)
Sulfuros				
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	H ₂ S	32.08	-80.7
Sulfuro de carbonilo	COS	COS	60.07	-50.2
Dimetil sulfuro	CH ₃ SCCH ₃	DMS	62.13	37.3
Metiletil sulfuro	CH ₃ SCCH ₂ CH ₃	MES	76.16	66.65
Dietil sulfuro	CH ₃ CH ₂ SCCH ₂ CH ₃	DES	90.19	92.1
Dialil sulfuro	CH ₃ CHCH ₂ SCCH ₂ CHCH ₃	DAS	114.21	139
Dipropil sulfuro	CH ₃ (CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ CH ₃	DPS	118.24	142.38
Dibutil sulfuro	CH ₃ (CH ₂) ₃ S(CH ₂) ₃ CH ₃	DBS	146.3	185
Mercaptanos				
Metil mercaptano	CH ₃ SH	MeSH	48.11	6.2
Etil mercaptano	CH ₃ CH ₂ SH	EtSH	62.13	35
Propil mercaptano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	PrSH	76.17	67
Iso-propil mercaptano	(CH ₃) ₂ CHSH	i-PrSH	76.17	52.56
Normal-butil mercaptano	CH ₃ (CH ₂) ₃ SH	n-BuSH or BuSH	90.19	98.46
Sec-butil mercaptano	CH ₃ CH(SH)CH ₂ CH ₃	s-BuSH	90.19	85
Iso-butil mercaptano	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH	i-BuSH	90.19	88.72
Terc-butil mercaptano	(CH ₃) ₃ CSH	t-BuSH	90.19	64.22
Disulfuros				
Disulfuro de carbono	CS ₂	CS ₂	76.13	46.3
Dimetil disulfuro	CH ₃ S ₂ CH ₃	DMDS	94.2	109.7
Metiletil disulfuro	CH ₃ S ₂ CH ₂ CH ₃	MEDS	108.23	N/A
Dietil disulfuro	CH ₃ CH ₂ S ₂ CH ₂ CH ₃	DEDS	122.25	154
Dipropil disulfuro	CH ₃ (CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ CH ₃	DPDS	150.31	193.5
Tetrahidro tiofeno	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ S	THT	88	115-124

Figura N° 2b. Compuestos de azufre usuales en hidrocarburos. Fuente: Sulfur Measurement Handbook, G.A.S, rev.7.

Balances y necesidades de equipos y servicios

Dada la naturaleza cíclica de operación de los Coques, el caudal *medio* de LPG a tratar se ubica en el orden de los 8 a 10 m³/h, con picos de 18 m³/h.

Debido al espacio reducido disponible para la instalación de nuevos equipos, se calculó el equipo *Tratador cáustico*, un recipiente que trabaja sometido a presión y en el cual se provoca el contacto líquido-líquido entre la fase hidrocarburo (LPG) y la fase acuosa (solución de NaOH de concentración inicial 20% vol).

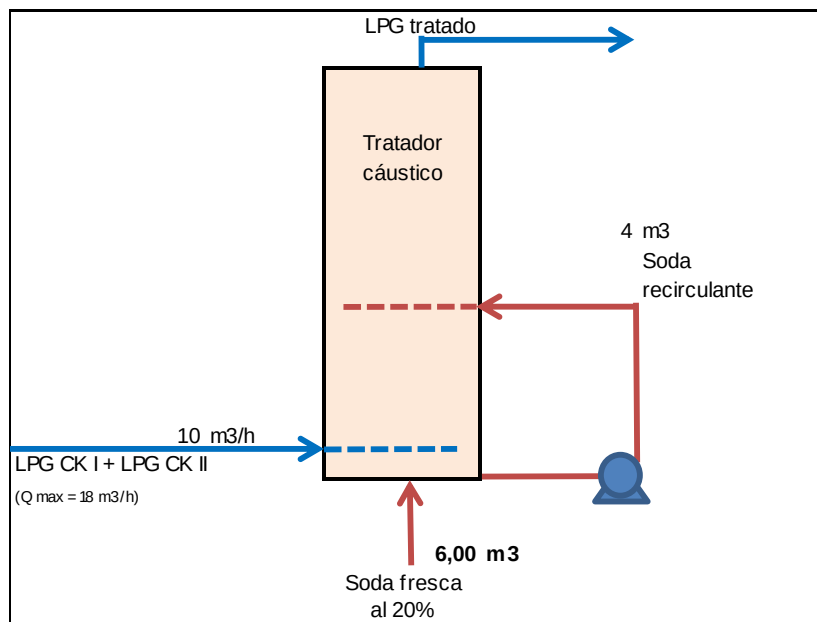


Figura N° 3. Esquema del tratador cáustico

El contacto entre fases se logra mediante la introducción de un distribuidor de orificios en la parte inferior del recipiente, que posibilita el burbujeo ascendente del LPG en un lecho de solución acuosa de soda cáustica. Para favorecer el contacto aún más se apela a una recirculación de la soda cáustica, saliendo del recipiente por la parte inferior y siendo introducida más arriba mediante distribuidor de orificios que facilitan el burbujeo descendente de la fase acuosa.

El tamaño del recipiente se calculó para posibilitar un contacto eficiente entre las dos fases y, a su vez, para que exista espacio suficiente de desenganche del LPG tratado y que salga por la parte superior del tratador sin arrastrar soda cáustica. En función de lo anterior, se determinó que puede realizarse el tratamiento con un batch de soda de 6 m³, siendo este fluido utilizado en la práctica con una concentración inicial de 20% vol hasta una concentración final no inferior a 10% vol. Por debajo de esta concentración disminuye abruptamente la eficiencia de la separación de azufre. De este modo se determinan las necesidades de solución de NaOH (Figura N° 5) y de recambio de batch:

Reacción:			
	RSH + OHNa	---->	RSNa + H2O
	32 kg S	40 kg OHNa	
Volumen de batch:		6 m3	
Concentración inicial OHNa:		20% vol	
SG @ concentración Inicial:		1,22	
Masa inicial OHNa:		1467,6 kg	
Concentración final OHNa:		10% vol	
SG @ con. final:		1,06	
Masa final OHNa:		633,60 kg	
<i>Masa soda útil/batch:</i>		<i>834 kg</i>	
Necesidad de soda:		540 kg OHNa al 20%/día	
		0,65 batch/día de 10%	
Cambia batch cada:		1,54 días	

Figura N° 5. Balance de masa del tratador cáustico

El Proyecto

Como ya lo mencionamos, es objetivo del presente trabajo señalar la importancia de la reutilización de equipos existentes en la refinería para añadir valor a las instalaciones mediante su operación. En las siguientes figuras, desde la N° 6 a la N° 9, veremos en color rojo aquellos equipos e instalaciones que debieron adquirirse, mientras que veremos en color negro las que pudieron ser reutilizadas. Estas últimas superaron, por supuesto, al menos dos pruebas críticas: ser adecuadas para su uso según los cálculos de diseño y verificaciones hidráulicas, por un lado, y los controles de inspección para los servicios en las que eran requeridas.

Según lo mencionamos, el tratador cáustico se alimenta de LPG proveniente de las unidades Coque I y Coque II, para lo cual se aprovecharon líneas existentes de DN 3". El equipo tratador recibe la carga por la parte inferior desde donde burbujea en el lecho cáustico. Su operación se realiza a presión adecuada para mantener líquido el LPG, sin embargo, la operación de diseño es superior (20 kg/cm²), debido a que se construyó para poder tratar butano puro o propano puro en caso de requerirlo la refinería. Como se observa en la Figura N° 6, se controlan dos niveles; el superior señala la interfase LPG (fase hidrocarburo) / Soda cáustica (fase acuosa) durante operación normal; el inferior, señala esa interfase durante la operación de recambio de batch de soda.

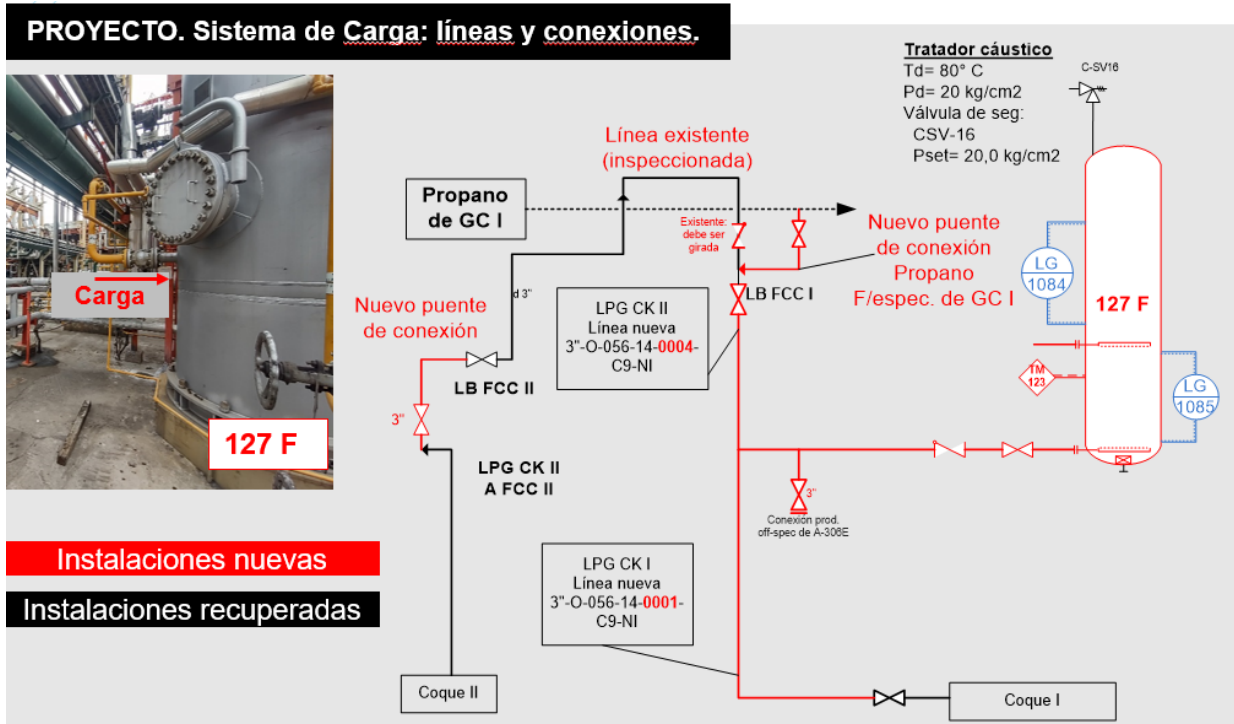


Figura N° 6. Sistema de Tratamiento y cargas

Luego de la extracción de azufre, el LPG tratado sale por la parte superior del tratador cáustico y atraviesa un sistema de filtro y coalescedor (Figura N° 7), eficaz en la separación de fase acuosa que pueda haber arrastrado el LPG. Ambos equipos poseen control de nivel para evacuar el líquido que puedan acumular, el cual se extrae a través de un sistema cerrado de soda agotada que es derivada hacia un desgasificador.

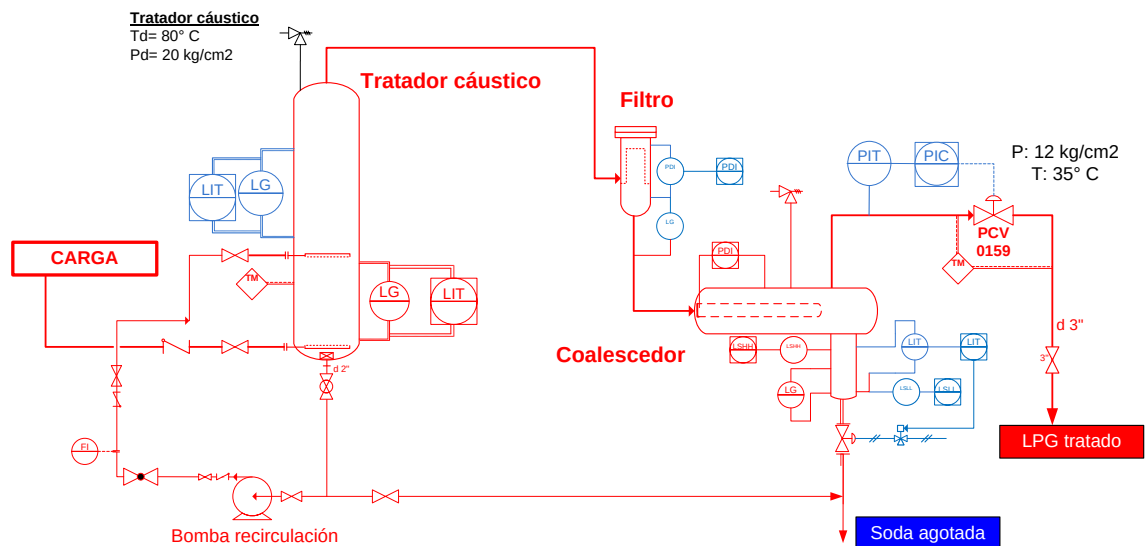


Figura N° 7. Sistema de tratamiento, filtro y coalescedor

El LPG tratado se dirige finalmente al sistema de fraccionamiento, el cual está integralmente constituido por instalaciones previamente existentes. En este sentido, se recuperó un acumulador de 60 m³ cuyo objetivo es resolver las oscilaciones de caudal de LPG que las unidades de Coque producen durante sus ciclos de operación. De este modo se puede lograr un caudal constante de carga a la torre depropanizadora (Figura N° 8).

El fraccionamiento de LPG se realiza en una columna que funcionó tiempo atrás como debutanizadora y tuvo un revamping mediante cambio de platos de burbujeo por relleno ordenado. Se comprobó mediante simulación que la torre podía funcionar como depropanizadora y obtener productos en especificación, tanto a caudal normal como mínimo, según produzcan las unidades de Coque. Las instalaciones que estaban fuera de servicio pasaron, por lo tanto, a formar parte del sistema.

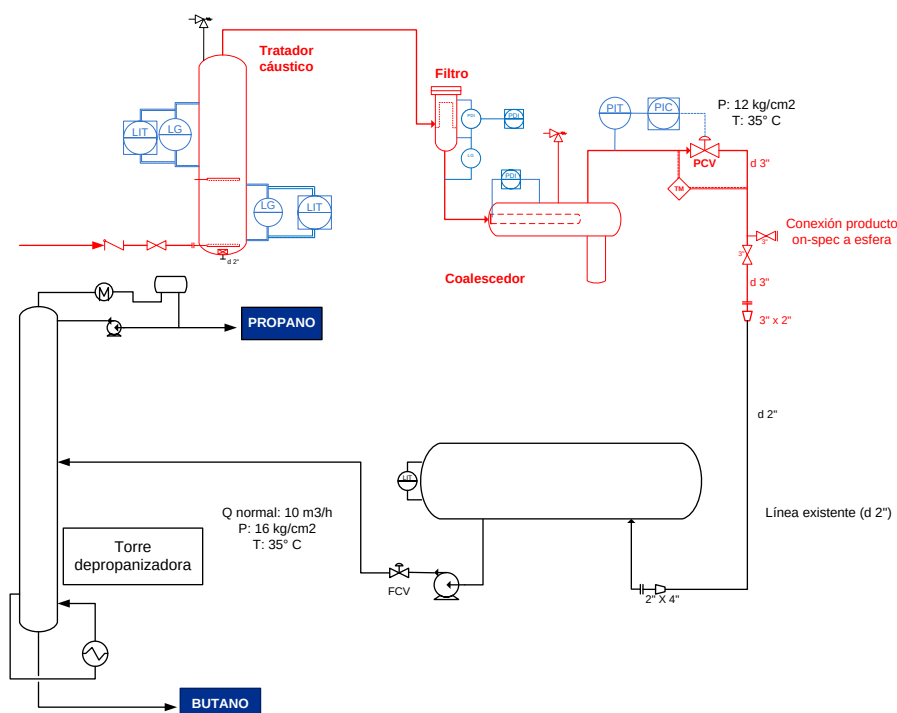


Figura N° 8. Fraccionamiento del LPG tratado

Lo que se pensó en la etapa de idea como un “equipo de tratamiento de LPG”, terminó configurándose como una *unidad* de tratamiento. A los sistemas anteriormente descritos, que constituyen la base del tratamiento, debieron sumarse los servicios y equipos auxiliares que permitan una operación segura de la unidad. Como observamos en la Figura N° 9, se requiere un sistema de descarga de soda cáustica agotada que, al igual que el sistema de provisión de soda fresca, debe estar traceado en toda su extensión para evitar los taponamientos por solidificación de la soda. Este tipo de servicio, además, requiere de vapor de baja presión para alimentar el plan de asistencia de sellos de las bombas de recirculación de soda.

La soda agotada debe contar con un recipiente acumulador que permita la operación prolongada de la unidad y que, además, se encuentre conectado al sistema de antorcha para poder realizar la desgasificación del fluido cáustico. Según se observa en la Figura N° 9, el acumulador para desgasificación es un equipo de gran volumen, también recuperado y reacondicionado luego de estar fuera de servicio.

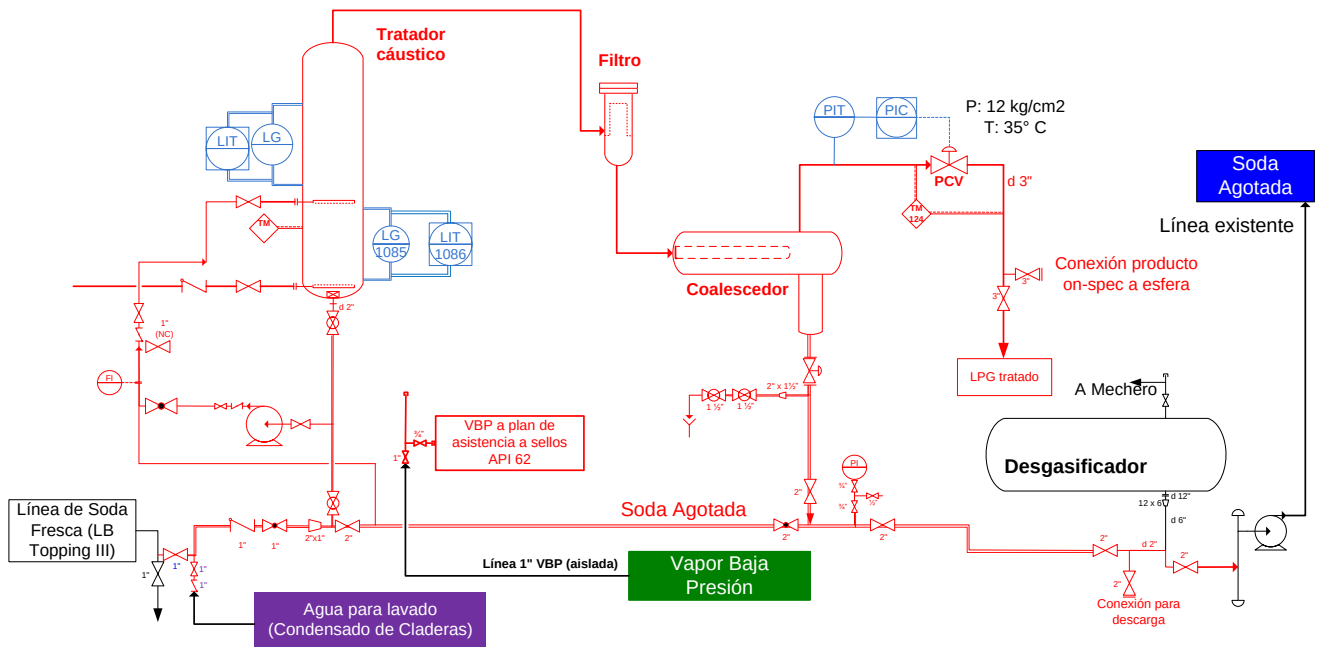


Figura N° 9. Servicios auxiliares y sistema de soda agotada

Globalmente el proyecto involucró conectar equipos dispersos en un generoso territorio de la refinería (ver Figura N° 10). Esto requirió de largas extensiones de cañería para llegar a los equipos más distantes, la mayor parte de las cuales fueron recuperadas de instalaciones fuera de servicio:

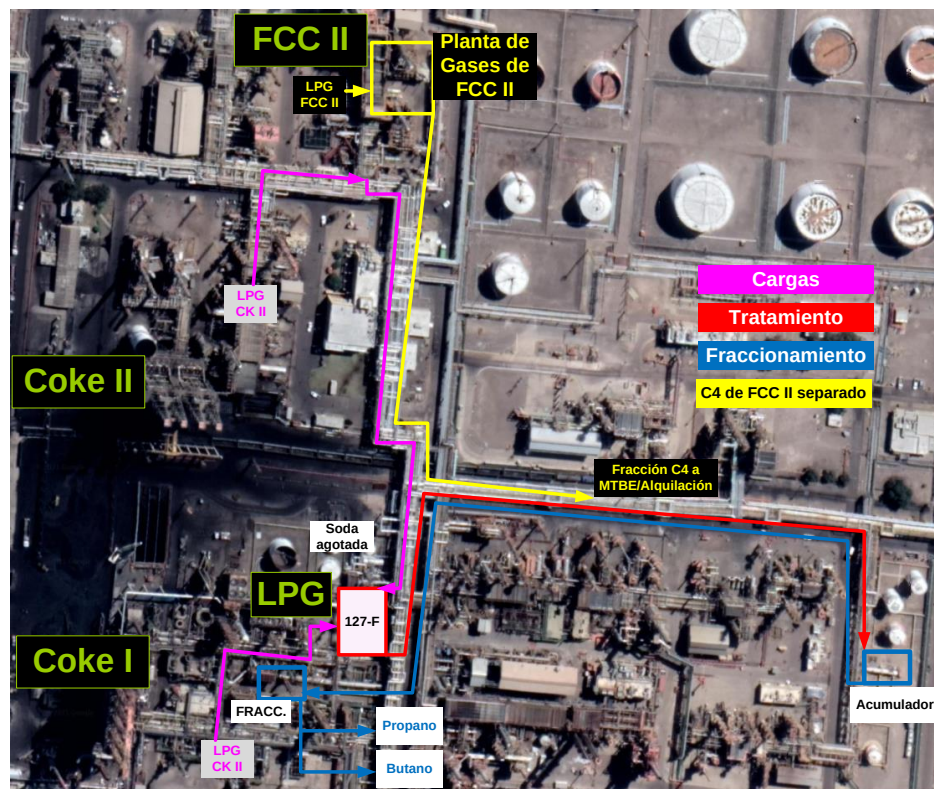


Figura N° 10. Dispersión geográfica de las instalaciones

Por cada equipo o línea recuperado existieron varios otros que no pudieron ser reutilizados por no resultar apropiados para los servicios requeridos. Sin embargo, la restricción de bajo CAPEX del proyecto mantuvo la necesidad de encontrar estas alternativas. Se aprecia un resumen de esto en la Figura N° 11:

Equipos recuperados	Equipos nuevos
Torre fraccionadora como depropanizadora . Equipos asociados.	Tratador cáustico
Desgasificador de soda agotada , capacidad 66 m3 y bomba asociada	Sistema de filtro y coalescedor para tratador cáustico.
Acumulador de LPG tratado , capacidad 60 m3	Instrumentos y sistema de control : válvulas reguladoras y de seguridad.
Aprox. 700 m de líneas recuperadas de DN 2", 3" y 4" mediante relevamientos en planta y construcción de 5 puentes de conexión.	Puentes y conexiones .
Bombas de recirculación de soda cáustica.	
Uso de servicios existentes en locación seleccionada: soda cáustica fresca, soda cáustica agotada, vapor de baja presión, aire, condensado, mediante construcción de puentes para conexiones y tramos cortos de líneas.	

Figura N° 11. Resumen de equipos nuevos y equipos recuperados

Debemos señalar uno de los principios regentes de la actividad en nuestro complejo industrial: el Compromiso Compartido. Esto permitió que al menos diez sectores diferentes de la refinería trabajaran bajo coordinación y permitieran construir la unidad presentada a lo largo de un semestre y pudiera ponerse en marcha a tiempo, antes de la parada programada del FCC. Todo se cumplió bajo la premisa de bajo CAPEX y retorno de la inversión en el mismo período de parada programada.



Figura N° 12. Economía del proyecto

Conclusiones

- Partiendo de una necesidad de la refinería, se originó una idea a través de la cual se diseñó, construyó y se puso en marcha una nueva unidad de extracción de azufre para LPG, resolviendo impacto ambiental y mermas de producción durante parada de unidad FCC. Se cumplieron los objetivos originales y se identificaron posteriormente mayores potencialidades de esta nueva unidad en su interacción con la refinería.
- Pudo seleccionarse un tratamiento de extracción de azufre que requiere tecnología simple y madura debido a una correcta caracterización de las corrientes a ser tratadas y de la definición de variables operativas a controlarse en las unidades de origen.
- En trabajo conjunto de las diferentes áreas coordinadas, se pudo tomar conocimiento de instalaciones fuera de servicio existentes en la refinería, que se convirtieron en candidatas a ser reutilizadas. Todas ellas fueron verificadas contra cálculos de diseño. Posteriores labores de inspección y mantenimiento permitieron que muchas de esas instalaciones pudieran formar parte de la nueva unidad.
- Actualmente la unidad de tratamiento de LPG se encuentra *En Servicio* de forma permanente, añadiendo valor a las operaciones de otras unidades de la refinería. De este modo se ganó flexibilidad operativa: posteriormente otro equipo de trabajo detectó una oportunidad de aumento de producción usando la nueva unidad de tratamiento:
 - El LPG de Coque ya no “diluye” la calidad del LPG de FCC II, el cual contiene el i-butano necesario para la reacción de alquilación.
 - Efecto: mayor producción de alquilato, un caro componente de la nafta (Delta aprox. 50 m3/día). Permite cumplir objetivos de nuevos equipos de trabajo.
 - Base económica: con base en valor marginal actual según modelos, se obtiene un beneficio de 830 kUSD/mes.
- El proyecto generó la conciencia de cuán importante es conocer en profundidad los recursos disponibles y su potencialidad, estén en servicio o en desuso. Así se pudo ejecutar en corto tiempo un proyecto de baja inversión para resolver problemas prioritarios.

Bibliografía

- (1) Manual Merox UOP, sec. 6-20, 2014.
- (2) Sulfur Measurement Handbook, G.A.S, rev.7.
- (3) Procesos de Refino, D. Andrés Hernandez Prieto, ISE, 2000.

Autor: Federico Jurín

- Ingeniero Químico, Universidad Juan Agustín Maza, Mendoza
- Máster en Refino Petroquímica y Gas, Instituto Superior de la Energía, Madrid, España.
- Master of Business Administration, ADEN, Mendoza – EUNCET, Barcelona.

Ingeniero de procesos para las unidades de Hidrógeno y de Hydrocracking, C. I. Luján de Cuyo, YPF.

Trayectoria:

- **Ingeniero de Procesos CILC YPF. Hydrocracking e Hidrógeno**
Enero 2020 – Actualidad
- **Director de Modernización. Municipalidad de Luján de Cuyo, Mendoza**
Diciembre 2015 – Diciembre 2019
- **Ingeniero de Procesos CILC YPF. Unidades de Upgrading**
Febrero 2014– Diciembre de 2015
- **Jefe de planta CILC YPF. Unidad de FCC II**
Marzo 2012 – Enero 2014
- **Ingeniero de Procesos CILC YPF. Unidad de FCC II**
Agosto 2008 – Febrero de 2012
- **Becario ISE - Fundación YPF. Maestría de Refino, Petroquímica y Gas**
Julio 2007 – Julio 2008. Madrid, España