

MEJORA DE LA CALIDAD DE AMINA

Juan Ignacio Izaguirre, Pan American Energy, jizaguirre@pan-energy.com

Sinopsis

En una unidad de regeneración de aminas, es crucial mantener una buena calidad de la solución para asegurar la confiabilidad de operación y la integridad física y mecánica de la planta. Mantener la amina dentro de parámetros aceptables previene problemas de corrosión en equipos y cañerías, y optimiza la operación de las unidades que la utilizan, especialmente la torre regeneradora y las torres contactoras de despojamiento de H₂S.

En la Refinería Campana, se utiliza MDEA (metildietanolamina) diluida al 40% según condiciones de diseño. Los equipos principales incluyen una torre regeneradora y cuatro torres contactoras: una para el fuel gas de la unidad FCC (Fluid Catalytic Cracking), una para gas rico en H₂ de una unidad de hidrotratamiento, una para fuel gas en la unidad DC (Delayed Coker) y una para LPG (Liquified Petroleum Gas) en la misma unidad.

Se enfrentaron problemas de corrosión debido al alto contenido de sales termoestables, lo que afectaba la integridad de la planta y generaba partículas sólidas (FeS o sulfuro de hierro) en la solución de aminas. Esto dificultaba la operación de las unidades contactoras, generando espuma y un pobre contacto amina-producto, resultando en producto fuera de especificación (alto contenido de H₂S). Además, se sospechaba de un alto contenido de hidrocarburos en la amina, otra fuente de espuma.

Para resolver estos problemas, se implementaron varias medidas. Se puso en marcha un paquete de remoción de sales en la planta regeneradora de aminas, utilizando tecnología de resinas para retener las sales termoestables. Paralelamente, se trabajó con el personal del DC para reducir el contenido de O₂ en ciertas operaciones, ya que el O₂ es el principal precursor de las sales termoestables y la degradación de la amina.

También se decidió prescindir de la torre contactora de LPG del DC, ya que el LPG contenía tan poco H₂S que podía ser removido por otra unidad de tratamiento con soda cáustica en el mismo DC, eliminando la principal fuente de hidrocarburos en la amina.

Finalmente, se comprobó que trabajar con una amina más diluida (20-30% de concentración) no afectaba la especificación del producto tratado, debido a que la planta fue sobredimensionada para concentraciones de H₂S mayores a las reales. Esta reducción en la concentración de la solución disminuyó la afinidad por los hidrocarburos y el efecto corrosivo de las sales termoestables, que están ligadas únicamente a la amina.

Introducción

Las plantas que utilizan aminas para la remoción de gases ácidos, como el H₂S, dependen fuertemente de la calidad y estabilidad de la solución de amina. Mantener esta solución dentro de parámetros operativos aceptables es esencial no solo para asegurar la eficiencia del proceso, sino también para preservar la integridad física y mecánica de los equipos involucrados. En particular, en unidades donde se emplea MDEA (metildietanolamina), los contaminantes como sales termoestables e hidrocarburos pueden deteriorar rápidamente el rendimiento del sistema y poner en riesgo la operación continua.

- **Corrosión interna** en equipos y cañerías, atribuida a un alto contenido de **sales termoestables**, productos de la degradación de la amina y la presencia de oxígeno. La corrosión se daba principalmente en las líneas por las que circulaba amina caliente (120 – 125°C).
- Formación de **partículas sólidas**, principalmente **sulfuro de hierro (FeS)**, resultado del ataque corrosivo en las superficies metálicas. Los iones de Fe^{2+} presentes en la amina como consecuencia de la corrosión terminaban reaccionando con el H_2S en las torres contactoras, produciendo sulfuro de hierro en su forma más soluble: mackinawite (FeS_{1-x}). Este producto, conocido popularmente en la

bibliografía como “black shoe polish”) terminaba tapando rápidamente los filtros de amina al siguiente punto:



Figura 2: Cartuchos sucios de los filtros de amina

- **Formación de espuma** en las torres contactoras, lo que reducía significativamente la eficiencia del contacto gas-líquido. La causa raíz de este factor está estrechamente ligada al punto anterior, ya que la presencia de partículas sólidas contribuye a la estabilización de la espuma, además de ensuciar los internos de los equipos.
- Presencia de **producto fuera de especificación**, debido a la inadecuada remoción de H_2S en algunas corrientes. La presencia de espuma en las torres perjudicaba directamente la eficiencia de contacto amina-producto, disminuyendo la eficiencia de la extracción.
- Sospecha de **contaminación con hidrocarburos**, especialmente desde el contactor de LPG, que aumentaba la tendencia a la formación de espuma. Los hidrocarburos, al tener una tensión superficial sustancialmente menor que la amina, hacían mucho más propensa la solución a formar espuma.

Estos problemas comprometían tanto la confiabilidad operativa como la seguridad de la planta.

3. Análisis de causas

El análisis técnico concluyó, a partir de lo anteriormente descrito, que las causas raíces de los problemas operativos eran esencialmente dos:

- **Corrosión:** este fenómeno, además de comprometer directamente la integridad física de la planta, era la causa principal de la formación de partículas. Las partículas estabilizan la espuma y esta última limita el contacto amina – producto y la extracción de H_2S .
- **Hidrocarburos:** principal precursor de la espuma.

La corrosión era indirectamente causada por las **sales termoestables**. Este tipo de sales incrementa sustancialmente la **corrosividad** de la amina, especialmente a **altas temperaturas**. Son componentes difíciles de remover de la solución debido que, al ser ácidos fuertes, no pueden despojarse en la torre regeneradora como el H_2S y/o otros ácidos más débiles. Para ser más precisos, los ácidos fuertes más

comunes que suelen constituir las sales termoestables son esencialmente **ácidos orgánicos**: formato, acetato, glicolato, oxalato, lactato, etc. También se componen, en menor medida, de **ácidos inorgánicos**: cloruro, sulfato, tiosulfato, tiocianato, etc.

Estos ácidos fuertes pueden contaminar la amina al provenir directamente de las corrientes de producto a tratar en las torres contactoras, en donde se mezclan directamente con la amina. Otra fuente de formación de sales termoestables, de ácidos orgánicos en particular, es debida a la presencia de O_2 que, al reaccionar con diversos hidrocarburos, da como productos los ácidos anteriormente descritos.

El O_2 , si bien está previsto que provenga en pequeñas concentraciones desde todas las corrientes de producto a precesar, venía en cantidades significativas desde las corrientes del DC, debido a una operación particular de la unidad.

Por otro lado, la contaminación de la amina con **hidrocarburos**, se supuso que también provenía del DC, ya que allí se encontraba la torre contactora de LPG, de contacto líquido-líquido, donde la solubilidad de los hidrocarburos en la amina es mayor.

Otro factor a tener en cuenta en la **solubilidad** de hidrocarburos es el tipo de amina empleada, MDEA en nuestro caso, y la concentración de la amina en solución. Por un lado, la MDEA, por su estructura molecular, tiene mayor afinidad por los hidrocarburos que otros tipos de amina. Por el otro, a mayor concentración de amina en solución, se incrementa la solubilidad de los hidrocarburos.

4. Medidas correctivas implementadas

Para abordar la problemática detectada, se implementó una serie de medidas coordinadas entre diferentes unidades de proceso:

1. **Puesta en marcha de un sistema de remoción de sales termoestables** mediante un paquete de resinas especialmente diseñado para capturar estos contaminantes. Esta acción permitió reducir significativamente el nivel de corrosividad de la solución.

Si bien las instalaciones y facilidades de este equipamiento ya estaban disponibles, nunca se había comisionado apropiadamente, debido a que no se consideró como un factor crítico para la planta en primera instancia.

La tecnología de resinas para la remoción de sales termoestables consiste en un sistema batch que opera por ciclos con la siguiente secuencia:

- Agotamiento con amina: se hace circular amina a través del lecho. Las resinas absorben las sales termoestables de la amina hasta su saturación.
- Lavado con agua: se hace circular agua a través del lecho para recuperar la amina atrapada en el lecho de resinas
- Regeneración con soda caustica: se hace circular soda caustica para regenerar la resina. La soda caustica, al ser una base fuerte, reacciona con las sales termoestables, ácidos fuertes, y las remueve de la resina.
- Lavado con agua: se hace circular agua nuevamente para lavar la soda caustica presente en el lecho de resinas

Una vez cumplidos todos estos pasos, el ciclo vuelve a comenzar.



Figura 3: planta de remoción de sales termoestables



Figura 4: resina

Vale la aclaración de que la extracción de las sales termoestables a través de esta tecnología es la única vía para remover las sales del sistema, sin recurrir a la renovación del inventario de amina. Esto tiene sentido al tener en cuenta que es prácticamente imposible inhibir la formación de las sales termoestables, ya que es muy difícil impedir que, aún en pequeñas cantidades, ingresen ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos u oxígeno a las torres contactoras.

A continuación se muestra un gráfico donde se observa la disminución de la concentración de sales termoestables, principal causa de la corrosión, luego de la puesta en marcha de la planta de remoción de sales termoestables:

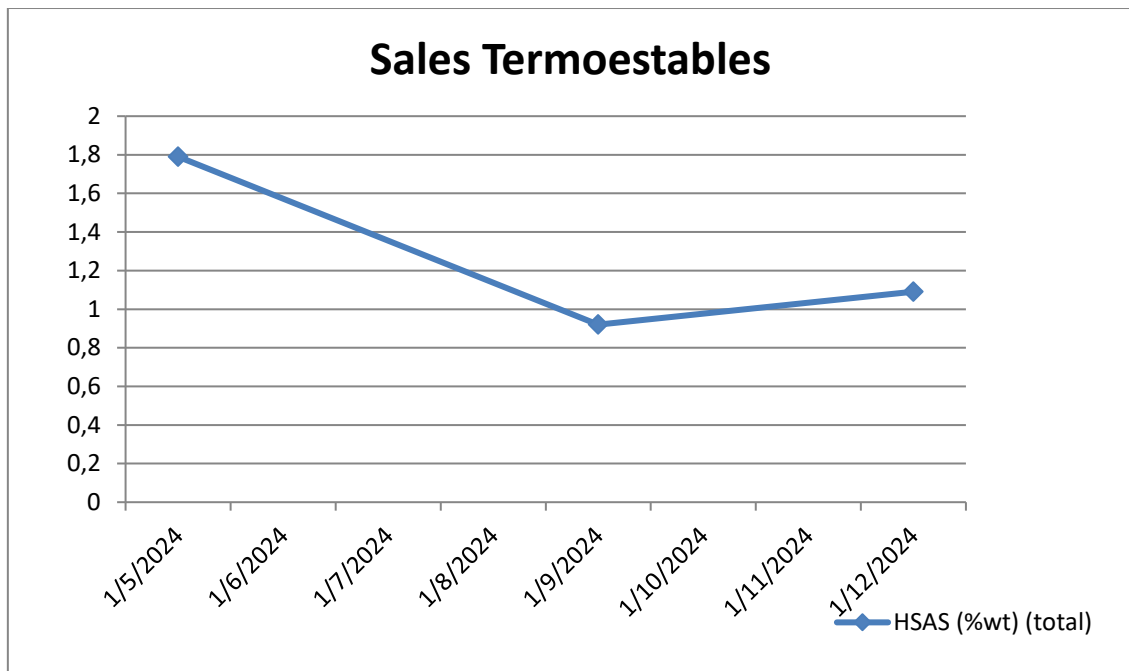


Gráfico 1: Concentración de sales termoestables en amina (%wt)

2. **Revisión operativa en el DC** para minimizar la presencia de oxígeno en las corrientes alimentadas a la torre contactora. Se realizaron ajustes operativos en puntos críticos, mejorando el control sobre las condiciones de ingreso del gas. Este punto incluyó la optimización de la operación de barrido con vapor de las cámaras del DC, lo que permitió eliminar el oxígeno remanente en dicha unidad que posteriormente contaminaba la amina.
3. **Fuera de servicio del contactor de LPG**, ya que se determinó que el contenido de H_2S en esa corriente era tan bajo que podía ser manejado de manera efectiva por una **unidad de tratamiento con soda cáustica (merox)**, ya existente en el DC. Esta decisión eliminó una de las principales fuentes de ingreso de hidrocarburos a la amina.
4. **Reducción de la concentración de MDEA** en la solución, desde un 40% hasta un rango entre 20% y 30%. Este ajuste fue posible tras comprobar que la planta había sido sobredimensionada para tratar corrientes con contenidos de H_2S superiores a los reales. La solución más diluida presentó menor afinidad por los hidrocarburos, reduciendo la formación de espuma y el efecto de las sales termoestables, que afectan solamente a la porción activa de la amina.

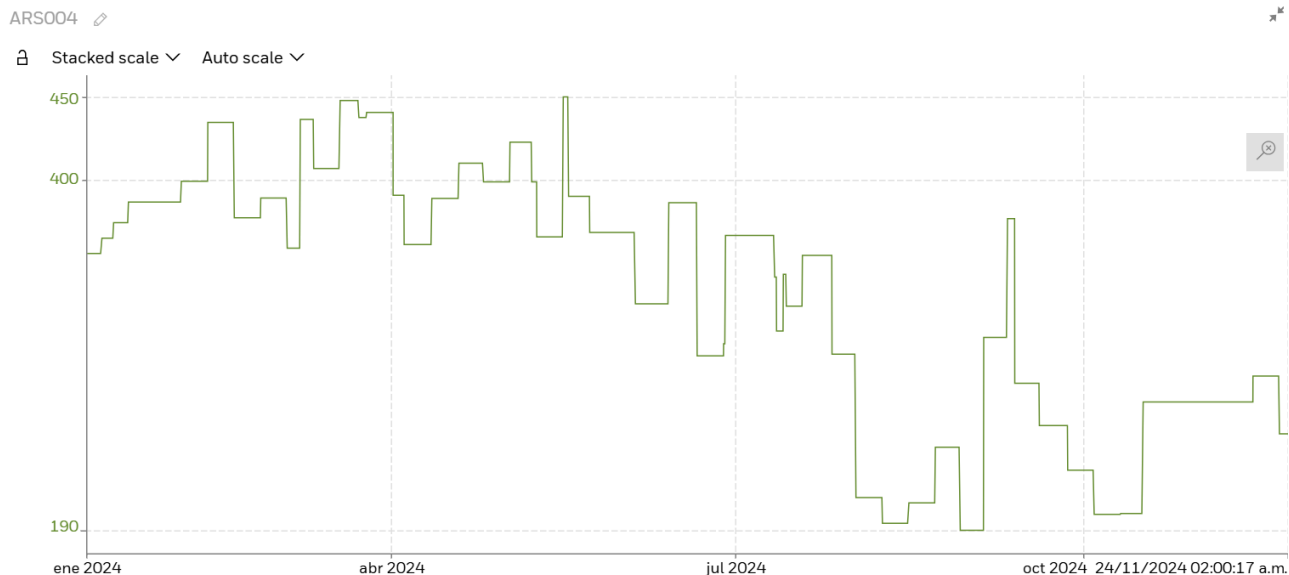


Gráfico 2: Concentración de amina en solución (g/L)

5. Resultados obtenidos

Las acciones implementadas produjeron mejoras notables en el desempeño de la unidad:

- **Reducción significativa en la corrosión interna**, al disminuir la concentración de sales termoestables
- **Menor formación de espuma** en las torres contactoras, permitiendo una operación más estable y eficiente.
- **Recuperación de la calidad del gas tratado**, con cumplimiento sostenido de los límites de H_2S especificados.
- **Optimización del consumo de MDEA**, al comprobar que una solución más diluida era suficiente para lograr los objetivos del proceso.

Conclusiones

Este caso demuestra la importancia de un monitoreo constante de la calidad de la solución de amina y de un enfoque multidisciplinario para abordar problemas complejos. La introducción de tecnologías como el tratamiento con resinas, combinada con decisiones operativas bien fundamentadas (como el redireccionamiento de corrientes y la dilución de la solución), permitió no solo resolver los problemas técnicos, sino también mejorar la eficiencia y sostenibilidad del proceso.

Los resultados obtenidos confirman que operar con una solución de MDEA más diluida puede ser una estrategia viable en sistemas sobredimensionados, siempre que se realicen los estudios necesarios para validar su eficacia. La experiencia en la Refinería Campana ofrece un ejemplo exitoso de cómo la ingeniería de procesos, aplicada con criterio, puede resolver desafíos operativos complejos y aportar valor en el largo plazo.

Bibliografía

- “Amine Treating & Sour Water Stripping”. Michael Sheilan & Ben Spooner. Amine Experts. 2022. 13th Edition.
- “Control Narrative Heat Stable Salt Removal Package”. MPR. 2016
- “Operating Manual Gas Scrubbers and Amine Regeneration Unit”. Prosernat. 2016

Breve Cv de los autores

Título y lugar de estudio: Ingeniero Químico recibido en Facultad de Ingeniería Química – Universidad Nacional del Litoral

Cargo actual en la empresa: Ingeniero de Procesos de la sección Fuel Gas Treatment (incluye Amine Regeneration Unit, Gas Scrubber Unit, Sulphur Recovery Unit, Sour Water Stripper)