

Análisis de Oxígeno y el Efecto del Oxígeno en Soluciones de Amina

Ulises Cruz – Brenntag Mexicana, S.A. de C.V.
 Oscar Rescia – HCl / Brenntag Venezuela, C.A
 Alan Michaan – HCl / Brenntag Mercosur
 J.C. Rubiano – INEOS GAS/SPEC™
 R. Kuroda – INEOS GAS/SPEC
 E.J. Stewart – INEOS GAS/SPEC

El oxígeno se ha convertido en un contaminante cada vez más importante en las unidades de amina y glicol. Este no sólo afecta los fluidos de proceso sino que también esta afectando al parecer los ductos y los equipos de compresión. Los problemas han aumentado en los Estados Unidos debido a los nuevos requerimientos ambientales que exigen sistemas de recuperación de vapores para equipos de almacenamiento atmosférico de hidrocarburos líquidos para el control de emisiones. Además, la recuperación de gas de las reservas de carbón mineral y lignito superficial ha disminuido en campos maduros requiriendo la instalación de compresores para la producción de estos yacimientos. Los compresores que se colocan en la cabeza del pozo para continuar la producción estos pozos crean una condición de vacío en los sistemas de recolección. Esto aumenta el potencial de entrada de aire a las plantas de tratamiento. Este papel cubrirá los problemas que causa el oxígeno en las unidades de amina y varios de los esquemas de administración usados para manejar estos asuntos. Los beneficios para la tubería, la compresión, y el equipo de deshidratación pueden ser alcanzados si se logra eliminar la fuente.



Imagen 1: Equipo atmosférico de prueba de Corrosión

Química de la Solución de Amina

Históricamente la contaminación de oxígeno en plantas de amina ha causado la formación de ácidos carboxílicos por la degradación de la amina. Estos ácidos fuertes se acumulan por el ataque del oxígeno a los lazos de nitrógeno dentro de la molécula de amina. Típicamente las sales de amina de estos ácidos son notadas en el análisis de calidad de la solución. La degradación del oxígeno tiene como resultado el aumento de las sales termoestables de acetato, formato, y oxalato de amina en la solución. Esto también aumenta la corrosividad de la solución.

La corrosión del acero del carbón (MPY)

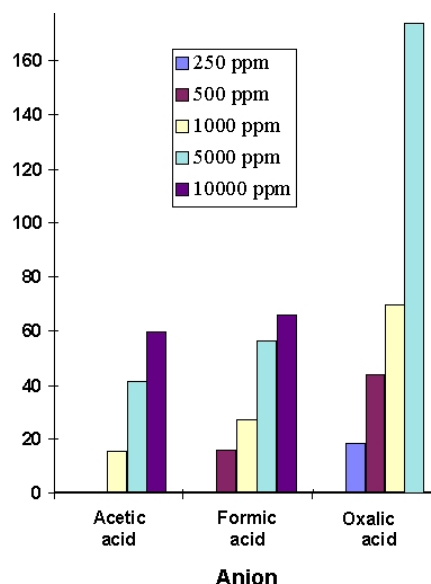


Figura 1: Resultados de corrosión para contaminantes ácidos.

La degradación térmica puede producir productos semejantes en la solución. Una mayor comprensión de la calidad de la solución y del equipo de proceso es necesaria para identificar la fuente principal de la degradación. Los rehervidores de fuego directo y/o altas presiones en las columnas de regeneración pueden indicar la degradación térmica con formación de ácidos carboxílicos. Si hay H_2S presente la acumulación de tiosulfato es una indicación obvia de degradación por oxígeno. El oxígeno en presencia de H_2S puede reaccionar para formar Azufre causando taponamientos en los separadores de entrada y en los filtros. Otras reacciones típicas entre el oxígeno y H_2S son dithiocarbamates, thioureas y polysulfides.

Pautas de Operación del GAS/SPEC están calculadas para mantener un nivel de corrosión del acero al carbón por debajo de 10 MPY's. Este es el nivel de corrosión estimado en el diseño de plantas de aminas hechas con acero al carbon. Por lo tanto una planta con una vida útil de 25 años por diseño tendrá una corrosión permitida $\frac{1}{4}$ de pulgada y una planta diseñada para durar 50 años tendrá $\frac{1}{2}$ pulgada de corrosión permitida. Las pruebas calientes de corrosión superficial a presión atmosférica y en autoclaves de alta presión son utilizados para determinar las tasas generales de corrosión de la solución en cupones de acero al carbón no pasivados en soluciones de amina. Los sistemas que operan con H₂S tendrán la protección adicional de una capa de pasivación de sulfito de hierro. Las pautas del grupo de tecnología GAS/SPEC están basadas en el servicio más severo de remoción de CO₂ únicamente con construcciones de acero de carbón. El equipo construido con acero inoxidable de la serie 300 es otro enfoque para mitigarla corrosión en aplicaciones de alto riesgo tales como aplicaciones con alta contaminación, sistemas para remover CO₂ sobrecargado y para los sistemas que contienen oxígeno que no se puede prevenir.

Pautas (Basadas en Corrosión)

Concentración de amina:

Concentración de Sales Termoestables:

MEA 15-18 Wt. %
DEA 28-30 Wt. %
MDEA **NA***
DGA™ 40-45 Wt. %

Bicina	<	250 PPM(wt)
Oxalato	<	250 PPM(wt)
Formato	<	500 PPM(wt)
Sulfato	<	500 PPM(wt)
Acetato	<	1,000 PPM(wt)
Tiosulfato	<	10,000 PPM(wt)

* Las soluciones basadas en MDEA no tienen límites de corrosión para altas concentraciones. El límite práctico de operación es típicamente 55 Wt. % debido a la viscosidad creciente de la solución para bombeo, etc.

™ DGA es una marca registrada de Huntsman

Adicionalmente, los métodos para determinar bajos niveles de oxígeno discutidos más abajo pueden ser usados para verificar si el oxígeno es la fuente de contaminación en el gas de entrada.

Fuentes de Oxígeno:

Históricamente, campos de producción de gas natural están bajo la presión y no se sospecha de la presencia de oxígeno en el gas de entrada proveniente del campo. La localización de la fuente de contaminación de oxígeno debe enfocarse en el contacto con aire en tanques de recuperación, en tanques de almacenaje y en recipientes de control de nivel. Esta contaminación se puede eliminar utilizando un gas de inertización como nitrógeno o gas natural a baja presión.

Las tasas de absorción de oxígeno en soluciones de amina son relativamente bajas y por lo tanto el contacto de superficie con aire en los tanques de almacenaje o de control de nivel no causa niveles altos de degradación por oxígeno rápidamente.

La introducción de oxígeno en la absorbedora, por la alta transferencia de masa en la

absorción amina/gas y la alta presión aumenta la absorción de oxígeno en la solución. La absorbedora proporciona un ambiente propicio para la producción de productos de degradación de tipo de polimérico. Varias rutas químicas han sido propuestas para explicar estas reacciones de polimerización de oxígeno con las diferentes aminas usadas para endulzar gas, i.e. MEA, DEA, DGA, y MDEA. Uno de los productos de degradación más comunes y obviamente corrosivos de las reacciones poliméricas iniciadas por el oxígeno es la bicina. Los niveles de corrosión para la bicina en soluciones de amina son mayores a las 10 MPY en concentraciones tan bajo como 250 PPM(wt.)

En plantas en los EUA que generan productos de gas natural o que están asociados con plantas con yacimientos libres de H₂S esta el riesgo más alto de contaminación de oxígeno. A estas plantas les falta el H₂S que disminuye los problemas causados por el oxígeno por la reacción directa con productos de oxidación de azufre y por la protección agregada de la pasivación de sulfito de hierro. Medidores como el Telydyne 311 con una columna de H₂S y una célula de medición insensible al

CO₂ identifica los niveles residuales de oxígeno en el gas de entrada a la planta y ayuda a rastrear la fuente de contaminación aguas arriba. En sistemas de tratamiento de alta presión niveles bajos de oxígeno, incluso en el orden de 5-10 PPM (wt) pueden producir una acumulación importante de productos de la degradación en un sistema de amina con pérdidas bajas.

Procedimiento de Muestreo:

El análisis de la calidad de la solución de amina frecuentemente da la primera indicación de contaminación por oxígeno. Cuando el seguimiento de los resultados de este análisis muestra una tendencia de incremento en el contenido de acetato, formato y oxalato, es una clara indicación de contaminación por oxígeno. Un análisis más riguroso para identificación de bicina y otros productos de la reacción de oxígeno puede identificar el gas de entrada como la fuente de contaminación de oxígeno.

Los analizadores portátiles de rastros de oxígeno pueden ser usados en la entrada de la planta para verificar el contenido de oxígeno e incluso para encontrar la fuente.



Imagen 2: Equipo de prueba de corrosión de alta presión.

Un método exitoso recientemente utilizado en Louisiana consistió en la identificación de la fuente de oxígeno en el sistema de recolección de una planta de deshidratación de glicol y su posterior corrección. La adición reciente de una unidad de recuperación de vapores (VRU) para recuperar vapores orgánicos de tanques atmosféricos tuvo como resultado comprimir grandes cantidades de aire en el gas natural producido. La corrosión de aéreo enfriadores en la planta de deshidratación de glicol y en la planta de

aminas aguas abajo causó varias paradas y malas condiciones de operación muy pobres las dos plantas. La corrección hecha al sistema de la recuperación de vapor eliminó la contaminación de oxígeno y mejoró la operación en ambas plantas.



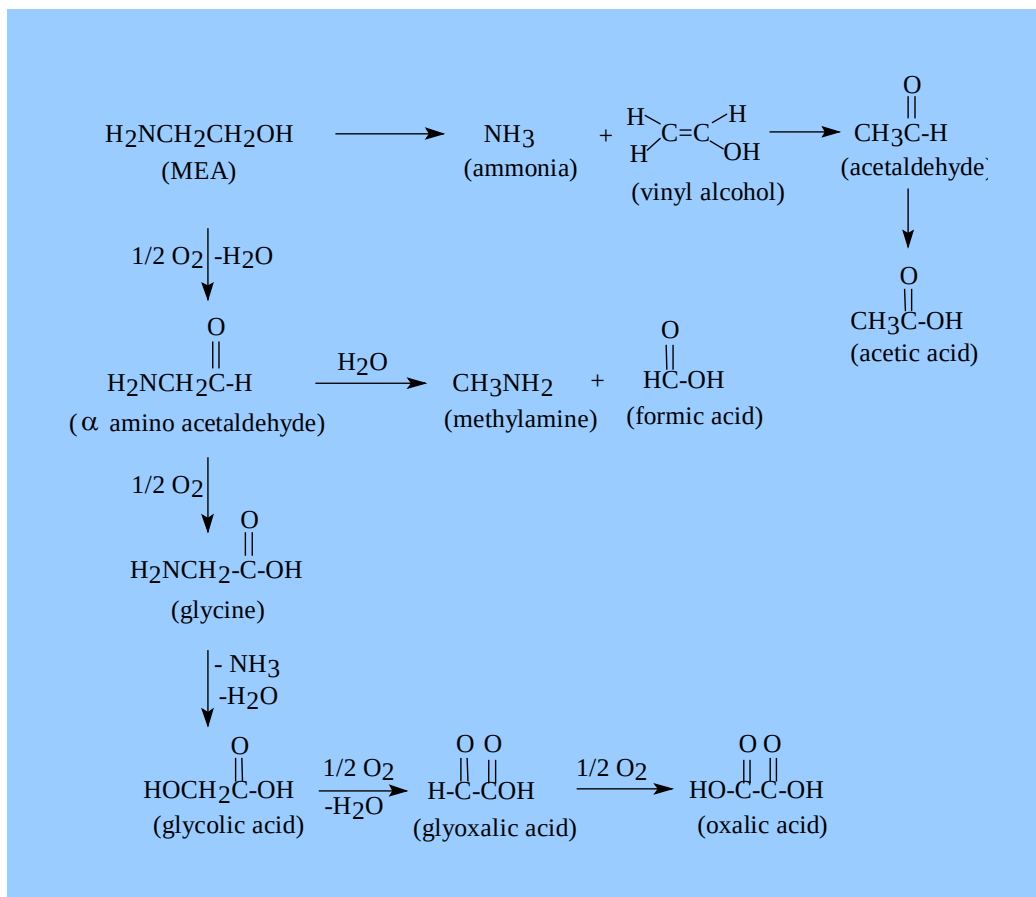
Imagen 3: Un Analizador Portátil de Oxígeno

El método general de buscar la fuente de contaminación de oxígeno es hacer un muestreo el gas de entrada en cada junta del sistema de colección aguas arriba. Los niveles del oxígeno aumentan constantemente hasta llegar a la fuente de la contaminación. Esta prueba sólo requiere un punto de muestreo en la tubería aguas arriba de cada punto donde dos o más corrientes se unen, un regulador de la presión y una 'T'. Esto permite que el analizador de oxígeno obtenga una muestra de gas a presión atmosférica. Esto es necesario porque los medidores no están diseñados para muestreo a alta presión.

Administración de la Contaminación de oxígeno:

Hay varios enfoques usados actualmente para administrar los problemas de contaminación de oxígeno.

El método más directo es el ejemplo previo de rastrear y eliminar la fuente de la contaminación y invertir el capital necesario para corregir el problema del equipo o de diseño. Esta solución normalmente tiene un costo bajo y protege la tubería, la compresión, la deshidratación, y el equipo de amina.



Reacciones 1. Degradación Oxidante de MEA

La buena interacción entre las instalaciones que tratan el gas y los operarios de campo que alimentan la planta puede mejorar la implementación y operación de equipo que puede causar contaminación como el equipo de recuperación de vapor. Los enfoques alternos incluyen instalar tanques presurizado de flasheo o columnas de regeneración antes del almacenamiento atmosférico lo cual permite que los vapores sean recuperados a presiones positivas antes del almacenamiento.

La estabilización completa de líquidos sería más ideal. Otro enfoque es proporcionar una línea para quemar las emisiones recuperadas en vez de re-comprimirlas en el gas natural producido.

Sin embargo, las plantas de tratamiento de amina a menudo no tienen control sobre la red de alimentación de la planta. En esta situación la unidad de amina tendrá que manejar el oxígeno recibido y la degradación que éste causa en las soluciones.

Varios métodos, solos o en combinación, han sido empleados en plantas en EE.UU. Químicos secuestrantes de oxígeno dentro de la solución de amina han minimizado la degradación causada por oxígeno y la corrosividad de la solución pero ha sido una solución costosa.

La recuperación de contaminantes causados por degradación de oxígeno ha sido efectiva en baches de solución de amina. Esto se puede hacer utilizando destilación al vacío o por intercambio iónico. En el caso del intercambio iónico, por ser la bicina un ácido débil ha sido difícil su recuperación y por lo tanto los otros ácidos más fuertes deben ser recuperados antes de poder eliminar este producto. El tratamiento debe continuar hasta que los ácidos carboxílicos y los ácidos polimerizados más débiles han sido removidos. Un inconveniente de este método es decidir cuándo hacerlo. Los operadores de las plantas frecuentemente prefieren continuar la operación con altos niveles de contaminantes. Muchas veces se opta por este método solamente cuando se ha tenido un problema de corrosión o una fuga en algún equipo. Esto conlleva a la operación de la planta durante largos períodos con soluciones corrosivas.

Una recuperación en línea puede ser utilizada para mantener los contaminantes de oxígeno en niveles bajos en la planta. En los EE.UU. MPR Services y AmiPure en Canada ofrecen estas unidades de intercambio iónico. Estas unidades están diseñadas para remover componentes ácidos y otros contaminantes para mantener una calidad de solución estable. El tipo de resina y el tiempo del ciclo pueden ser ajustados para mejorar la eliminación de bicine pero los componentes ácidos más fuertes son removidos más fácilmente. Es necesario medir las tasas a las cuales se forman los ácidos fuertes en la solución para diseñar adecuadamente estas unidades para cada sistema.

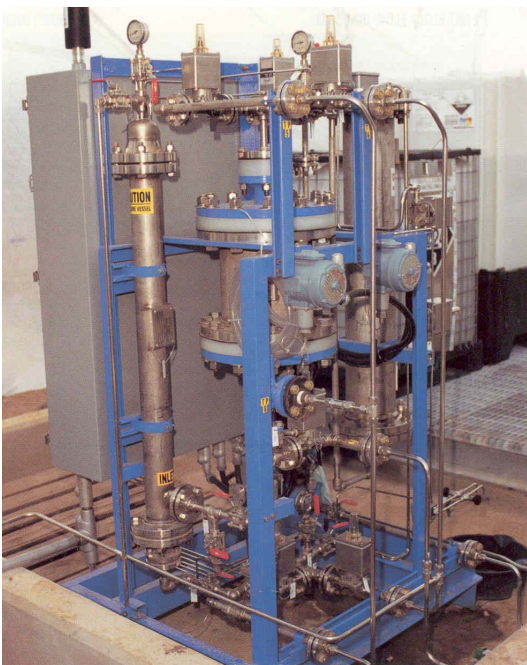


Imagen 4: Unidad de intercambio iónico en línea

Un último método es la neutralización directa de las sales de amina con hidróxido de alquil-metal o carbonato. Con este enfoque las sales de amina son convertidas en sales de sodio o potasio (preferiblemente) en la solución. Esto mejora la eficiencia de la amina para la eliminación de gas ácido y reduce el potencial de la corrosión de la solución. Las sales alcalinas más fuertes muestran menos corrosividad en la solución que la sal de amina comparable del mismo ácido. Hay un límite superior a la cantidad de neutralización que puede ser lograda antes de que la amina tenga que ser recuperada por otros medios. Una regla general de la industria ha sido neutralizar hasta llegar al 10% de la concentración activa de amina, i.e. una solución al 30% de DEA podría llevar hasta

3% Wt. de sales inorgánicas neutralizadas en la solución.

Conclusiones:

El potencial para la contaminación severa de oxígeno ha aumentado con la instalación de unidades de recuperación de vapor y la producción de gases en pozos de baja presión en reservas maduras. Los productos típicos de la degradación por oxígeno, los fragmentos carboxílicos ácidos de la amina, no son los únicos componentes de la contaminación de oxígeno del gas entrada. Productos poliméricos de degradación que contienen oxígeno se están acumulando en sistemas con fugas de oxígeno en el gas entrante. La bicina, un producto notable de degradación, tiene características muy corrosivas que comienzan en niveles tan bajos como 250 PPM (Wt). El control de la calidad de la solución con niveles de oxígeno en el gas de entrada por encima de 50 PPM es difícil con unidades de recuperación de intercambio iónico en línea o con recuperación por destilación siendo este último el método preferible. La identificación de la fuente de contaminación de oxígeno puede significar un costo menor en la corrección de la contaminación en el gas de entrada.

REFERENCIAS

1. Rooney, P.C.; DuPart, M.S.; Bacon, T.R., "The Role of Oxygen in the Degradation of MEA, DGA, DEA, and MDEA" 48th. Annual Gas Conditioning Conference, Norman, Okla., 1998
2. Rooney, P.C.; DuPart, M.S.; Bacon, T.R., "Effect of Heat Stable Salts on Solution Corrosivity of MDEA-based Alkanolamine Plants, Part III," 47th. Annual Gas Conditioning Conference, Norman, Okla., 1997
3. Sargent, Andy; Howard, Mike, "Texas gas plant faces ongoing battle with oxygen contamination," Oil&Gas Journal, July 23, 2001, pp. 52-58.

Autores

Ulises Cruz es un Jefe de Desarrollo en el mercado de Petróleo y Gas para Brenntag Latino América localizado en México. Ulises Cruz completo sus estudios en Ingeniería Química en la Universidad UNAM en la Ciudad de México.

Oscar Rescia G. es el Gerente Comercial para HCI-Brenntag en Venezuela. Tiene 11 años de experiencia en la industria de Ingeniería de Proyectos a Exploración. El Sr. Rescia graduó de la U.C.V. en Venezuela con un Titulo en Ingeniería.

Alan Michaan es el Gerente IBU Petróleo y Gas para la Región Mercosur. Para HCI / Brenntag. El Sr. Michaan tiene un Título en Ingeniería Industrial de La Universidad Del Los Andes, localizado en Colombia, y un M.B.A. de la Universidad de Erasmus de Rotterdam, Holanda.

Randy Kuroda es un Especialista Técnico con el GAS/SPEC Technology Group. Tiene extensiva experiencia en las áreas de gas natural, refinerías y plantas de gases de cola. El Sr. Kuroda tiene un BS en Ingeniería Química de la Universidad de California localizada en Berkeley.

Julio Cesar Rubiano tiene 25 años de experiencia las áreas de la industria química y en plásticos. Ha trabajado en las áreas de Ingeniería de Procesos, Ingeniería de Producción y en Construcción de Plantas con su más reciente experiencia en el desarrollo de negocios. El Sr. Rubiano recibió un BS en Ingeniería Química de la Universidad de Houston.

Erik Stewart es el Gerente Técnico del Grupo Técnico INEOS GAS/SPEC. Ha trabajado en la industria química desde 1988 y tiene dos patentes en los EE.UU. El Sr. Stewart completo sus estudios con un titulo BS en Ingeniería Química de la Universidad de Washington.