



**DISTINTOS TIPOS DE ANÁLISIS
Y CONTROLES A SOLUCIONES DE AMINAS
Impacto en Operaciones Unitarias**

Patrick E. Holub, P.E.

Carlos A. Frey, P.E.

Huntsman Corporation - Houston, TX

Abstract: Para mantener adecuadamente las operaciones unitarias en las plantas de aminas es vital disponer de un análisis químico detallado de la solución e interpretar correctamente los resultados. Este artículo describe los ensayos que deben ser llevados a cabo, su frecuencia, y explica cómo interpretar los resultados. También se discuten las relaciones entre operaciones unitarias y los resultados analíticos de manera de entender cómo elaborar un plan de acción. Resumiendo, los puntos clave son poseer una buena base técnica analítica, comprender correctamente los resultados y tomar las acciones correctivas adecuadas.

1. IMPORTANCIA DE LOS ANALISIS REGULARES DE LA SOLUCION

Un programa que consista en muestras tomadas regularmente y precisos métodos de análisis de la solución de aminas de la planta, puede ser usado como herramienta para resolver problemas operativos y optimizar la operación del sistema de tratamiento de gas. Un programa de muestras adecuado provee valiosa información acerca de las condiciones físicas y químicas de la solución. Las plantas deberían revisar periódicamente el programa de análisis de la solución para asegurarse que están obteniendo la información necesaria para el mejor control de las operaciones.

Las pruebas analíticas de solventes para tratamiento de gas pueden ser divididas en tres categorías: de rutina, periódicas y análisis especiales. Los análisis de rutina son, a menudo, urgentes ya que los resultados pueden ser indicadores de condiciones críticas corrientes de la planta. Por ello, estos análisis normalmente se realizan *in situ*. Típicamente, los análisis de campo de rutina se restringen a una titulación para concentración de amina, tendencia espumante, y a veces carga de gas ácido. En sistemas de refinerías, posiblemente se analice también el contenido de sales térmicamente estables. Normalmente, los análisis de rutina no requieren equipo de laboratorio sofisticado y los métodos son razonablemente sencillos de realizar con un entrenamiento adecuado.

2. ANÁLISIS DE RUTINA (o ANÁLISIS DE CAMPO)

2.1 TITULACION, CARGA DE GAS ACIDO Y SALES TÉRMICAMENTE ESTABLES

El **contenido de amina** de la Solución Pobre debería ser chequeado frecuentemente por titulación, preferentemente en forma diaria o tres veces por semana como mínimo para detectar algún cambio.



Cambios drásticos y repentinos suelen indicar anomalías operativas que deberían ser corregidas a tiempo para mantener una operación sin problemas.

La **carga de gas ácido** (Mol a Mol) en las soluciones pobre y rica también debe ser determinada frecuentemente.

El **contenido de Sales Térmicamente Estables** (HSS) en la solución circulante es un análisis de rutina para sistemas de aminas en refinerías.

2.2 INSPECCION VISUAL

La observación de la apariencia, color y presencia de materiales insolubles en la solución puede brindar importantes indicios sobre la operación de los filtros de aminas, contaminación de hidrocarburos y sales metálicas. A continuación se enumeran algunos ejemplos de información que se puede inferir a partir de una inspección visual de la solución:

- Las alcanolaminas tienen naturalmente un leve aroma a amoníaco. Sin embargo, si el olor de la solución de amina es muy fuerte y penetrante, es muy posible que se haya degradado o que exista contaminación.
- Una coloración ámbar oscuro a marrón indica oxidación de la solución. Un color marrón aun más oscuro, acompañado de un fuerte olor a amoníaco es una indicación de posible degradación térmica.
- El sulfuro de hierro se presenta como una suspensión muy fina de color negro que sedimenta de la solución después de un tiempo. Un tinte verdoso en la solución de amina también es una indicación de la presencia de partículas “sub-micrónicas” de sulfuro de hierro.
- Un color azul o verde en la solución, típicamente indica la presencia de cobre o níquel.
- Olor a hidrocarburos y/o la presencia de una capa de hidrocarburos o aceite, obviamente indica contaminación de la amina con ese tipo de sustancia.

La tabla que sigue resume algunos de los aspectos más comunes que se pueden encontrar en sistemas de aminas, relacionados con su apariencia. Las tablas no pretenden incluir todos los casos posibles, además puede haber otros parámetros que también afecten la apariencia general de la solución. Por sí sola, la apariencia puede no ser un indicador absoluto de las acciones a tomar, aunque varios problemas muy comunes pueden ser identificados mediante una cuidadosa observación del color y la apariencia de la solución.

2.2.1 COLOR

La apariencia de una solución de amina puede proveer indicios acerca del origen y el lugar de ingreso de contaminantes al sistema. Las tablas tienen como objetivo servir de guía general, por lo que no sería práctico tratar de cubrir todas las fuentes posibles de contaminación. La amina fresca tiene normalmente la misma apariencia que el agua. Una leve coloración puede ocurrir después de un largo tiempo de almacenamiento, pero esto no afectará la capacidad de la solución para tratar gas. Si la amina fresca tiene inicialmente un color oscuro, debería verificarse que sea apta para el uso.



Color	Posible Causa	Acciones Recomendadas
Acuoso	Sin problemas	Ninguna
Tinte Ámbar	Sin problemas	Ninguna
Tinte Amarillo	Sin problemas	Ninguna
Tinte Verde	Alta carga ácida en amina pobre	Revisar performance del regenerador
Ámbar Pálido	Degradación	Revisar performance del regenerador (Nota 1)
Amarillo muy Pálido	Cianuros	(Nota 1)
Verde muy Pálido	Metales, Azufre Elemental	Revisar filtros y performance del regenerador
Gris muy Pálido	Sólidos	Revisar filtros
Amarillo, Naranja	HSS, degradación	(Nota 1)
Verde o Verde Grisáceo	Azufre elemental	(Nota 2)
Rosado	Tiosulfato, Hierro	(Nota 1)
Azul	Amoníaco	(Nota 2)
Azul Índigo	Medio filtrante de algodón reciclado	Verificar el tipo de filtro y reemplazar por elementos de algodón virgen o polipropileno
Gris	HSS, degradación	Lavado con agua, (Nota 1)
Marrón / Rojo	Oxígeno, degradación térmica	Verificar inertización, composición de entrada, Temperaturas excesivas/ Flujo térmico de intercambiadores, (Nota 2)
Verde Oscuro o Negro	Metales	(Nota 2)

2.2.2 SÓLIDOS

La presencia de sólidos es otro factor clave en la apariencia visual de la solución. Algunos sólidos pueden no asentarse hasta después de varios días. No es raro que el color general de la solución cambie después de la decantación de sólidos que pueden influenciar el color inicial.

Sólidos	Posible Causa	Acción Recomendada
Sin sólidos visibles	Sin Problemas	Ninguna
Algunos sólidos	Metales, Corrosión	Revisar filtros, (Nota 1)
Gran cantidad de sólidos	Corrosión / Erosión	(Nota 1)
Glóbulos	Antiespumante	Restringir antiespumante siliconado, Revisar filtro de Carbón (Nota 2)
Sedimentos	Antiespumante, degradación	(Nota 2)
Cristales	HSS	(Nota 2)
Sólidos no sedimentan en 24 hrs.	Excesivo antiespumante	(Nota 2)

2.2.3 CLARIDAD

La claridad de la solución es especialmente útil para identificar un exceso de antiespumante o hidrocarburos. La mayoría de los problemas de claridad de la solución pueden ser resueltos mediante el uso adecuado de filtros de carbón activado.



Claridad	Posible Causa	Acción Recomendada
Transparente	Sin problema	Ninguna
Claro pero con algunos sólidos	Antiespumante	(Nota 2)
Turbio	Hidrocarburos	Revisar Filtro de carbón (Nota 2)
Opaco	Hidrocarburos en emulsión	Revisar Filtro de carbón (Nota 2)
Dos fases	Hidrocarburos	Revisar operación del Separador de Entrada y del Tanque Flash, (Nota 2)

Nota 1: Puede ser necesario un análisis más detallado. Es conveniente enviar una muestra cada tres meses al proveedor de aminas.

Nota 2: Para una confirmación final pueden necesitarse más detalles, es conveniente contactar el servicio técnico del proveedor de aminas y/o de los equipos involucrados.

3. ANÁLISIS PERIODICOS

Los resultados de análisis periódicos normalmente no son urgentes. El mayor valor de estos resultados reside en la precisión de las determinaciones y la evaluación de la condición general del solvente. Una vez que se ha determinado la condición del solvente pueden planearse y ejecutarse cambios de proceso para reducir o eliminar efectos negativos a largo plazo. El intervalo entre muestras periódicas variará según la aplicación y las necesidades del usuario. Huntsman provee las siguientes determinaciones analíticas en muestras de sistemas de tratamiento de gas enviadas por clientes.

ANÁLISIS RECOMENDADOS PARA MUESTRAS DE AMINAS

Descripción	Resultados
Apariencia	Apariencia Física
Alcalinidad	Amina Activa se Determina por Titulación
Carga Ácida de CO ₂	Contenido de CO ₂
Carga Ácida de H ₂ S	Contenido de H ₂ S
Agua por Karl Fisher	Contenido de Agua
Total de Sales Estables al Calor (HSS)	Contenido de HSS por titulación. Amina combinada en sales.
Aniones de HSS por Cromatografía Iónica	Discriminación de aniones de Sales Estables al Calor (HSS)
Nitrógeno total por el método de Kjeldahl modificado	Nitrógeno Total
Ensayo de Espuma	Tendencia espumante
Metales	Contenido de cationes metálicos
BHEEU por Cromatografía Líquida	Contenido de BHEEU. Solamente para DGA® Agent
Medición directa de viscosidad y densidad	Densidad y Viscosidad



Diferenciación de aminas NMR, GC/MS & IR	Degradación y mezclas especiales Resultados para degradación, Identificación de contaminantes. Detalles para Troubleshooting
---	---

A continuación se provee una breve descripción de los análisis y una discusión de las indicaciones sugeridas por los resultados.

3.1 APARIENCIA

Tipo / Frecuencia: RUTINA / Diario (3 veces por semana mínimo) / PERIODICO

Descripción del Ensayo: una persona experimentada observa la apariencia física de la solución de amina en un ambiente controlado.

Indicaciones del Ensayo: La claridad, color del solvente y la cantidad de sólidos presentes son muy buenos indicadores de la “salud” general de la solución. Las muestras de Amina Pobre deben ser límpidas, amarillo claro o transparentes como agua. Las muestras de Amina Rica en servicio con H₂S pueden ser verdosas. Una muestra de Amina Pobre que es de color negro, o verde muy oscuro o gris muy oscuro puede indicar futuros problemas si no se toman acciones correctivas. Esos colores sugieren que puede existir una situación corrosiva.

Marrón oscuro o anaranjado indican que la amina puede estar degradándose. Colores más brillantes como rosa, amarillo, azul o rojo sugieren la presencia de cromóforos. Todos estos colores indican la necesidad de ajustar un diagnostico mediante pruebas adicionales.

Si se observa una considerable cantidad de sólidos, hay que sospechar de la eficiencia de la filtración. Podría estar ocurriendo un ciclo de erosión / corrosión. Un examen comparativo de pares de muestras de Aminas Rica y Pobre pueden brindar algunos indicios. Una Amina Pobre límpida que se corresponde con una Amina Rica negra indica el arrastre o la formación de sólidos en el absorbedor. Podría estar ocurriendo un ensuciamiento o taponamiento en ese equipo.

Un solvente denso, viscoso o de consistencia jabonosa sugiere un problema con las características físicas de la solución de amina. La presencia de más de una fase líquida también es un posible problema. Incursión de hidrocarburos, sobre-dosaje de antiespumante o polimerización de productos de degradación de la amina son algunas de las posibles causas de la formación de múltiples fases. Estos indicadores también sugieren la necesidad de pruebas y análisis adicionales.

3.2 ALCALINIDAD

Tipo / Frecuencia: RUTINA / Diario (3 veces por semana mínimo) / PERIODICO

Descripción del Ensayo: Titulación de una muestra de solvente con ácido clorhídrico utilizando un indicador adecuado.

Indicaciones del Ensayo: La alcalinidad es una medida directa de la concentración de amina y de la cantidad de amina libre disponible para reaccionar con gases ácidos. Una alcalinidad incorrecta tendrá un impacto importante sobre la capacidad del solvente de cargarse con gas ácido. El rango correcto de alcalinidad varía con el solvente y la aplicación. Una baja alcalinidad puede causar un tratamiento pobre y resultar en condiciones corrosivas si el contenido de gas ácido es alto.



A veces existe dificultad para mantener la concentración de amina apropiada. Esto puede estar ocasionado por varios problemas:

Condensación de agua de un gas de entrada saturado y caliente, Pérdidas de agua de enfriamiento que ingresan al sistema de aminas, Pérdidas en los tubos del reboiler, y Contaminación por Sales Estables al Calor.

Una concentración de amina demasiado alta puede ocasionar corrosión en algunas situaciones. Alta alcalinidad puede resultar también en cambios en las propiedades físicas, pobre transferencia de masa y calor y anomalías en las operaciones unitarias. Si no se corrige a tiempo, una alcalinidad incorrecta es un aviso de futuros problemas operativos.

3.3 CARGA DE GAS ACIDO (H₂S & CO₂)

Tipo / Frecuencia: RUTINA / Diario (3 veces por semana mínimo) / PERIODICO

Descripción del Ensayo: El contenido de CO₂ y H₂S en la solución de amina se mide por procedimientos separados y selectivos.

Indicaciones del Ensayo: La carga ácida del solvente pobre determina el límite de la performance de la solución, y es también una medida directa de la eficiencia del sistema de regeneración. Una regeneración débil, como lo indicaría una alta carga ácida del solvente pobre, sugiere la existencia de problemas operativos y posible contaminación que requiere investigación adicional.

La carga ácida máxima de la solución Rica es aquella que está en equilibrio con el gas de entrada al Absorbedor. Una aproximación al equilibrio muy ajustada resulta en ineficiencia del absorbedor provocando una disminución en la capacidad de tratamiento. Además, para diferentes solventes y tipos de servicio, se fijan límites para la carga ácida máxima de la solución Rica para evitar o minimizar corrosión.

3.4 AGUA

Tipo / Frecuencia: PERIODICO

Descripción del Ensayo: El contenido de agua se mide por el método de Karl Fisher.

Indicaciones del Ensayo: Se requiere determinar el contenido de agua para poder cerrar un balance de masa (% de Recuperación de Muestra o % Sample Recovery en la terminología de Huntsman). Un contenido de agua bajo o alto es un signo de un desbalance de proceso. Si el agua es muy baja en algunas aplicaciones, las propiedades físicas de la solución se ven afectadas (por ejemplo: aumento de la viscosidad) lo que conduce a una pobre transferencia de calor y masa, con la consiguiente disminución de la eficiencia de tratamiento.

3.4 SALES ESTABLES AL CALOR o HEAT STABLE SALTS (HSS)

Tipo / Frecuencia: RUTINA / Semanal [Servicio de Refinería] / PERIODICO

Descripción del Ensayo: La cantidad total de aniones de ácidos fuertes se determina por un procedimiento de titulación especial. El resultado se expresa como Equivalentes de Acido o como porcentaje en peso de amina neutralizada por el ácido titulado (Amina Combinada).



Indicaciones del Ensayo: Altas concentraciones de Sales Estables indican una posible situación corrosiva. Si la concentración es significativa, es útil disponer de la identificación de los aniones individuales. Una gran cantidad de HSS disminuye la capacidad del solvente para absorber gas ácido, afectando la profundidad del tratamiento, especialmente en aplicaciones tales como Tratamiento de Gas de Cola de plantas Claus. Si se analiza la tendencia, un aumento de HSS es un indicador de futuros problemas de rendimiento. Típicamente se establecen parámetros de control para cada aplicación y tipo de aminas. Si estos se superan, deberían tomarse acciones correctivas para evitar futuros problemas. En aplicaciones específicas, una gran cantidad de HSS indica excesiva degradación del solvente.

3.5 IDENTIFICACION DE ANIONES DE HSS

Tipo / Frecuencia: PERIODICO

Descripción del Ensayo: Los aniones de ácidos fuertes específicos se pueden identificar por medio de Cromatografía Iónica (IC).

Indicaciones del Ensayo: Cuando se la utiliza como complemento a la cantidad total de HSS determinada por titulación, la información del tipo y la cantidad de cada uno de los aniones son buenos indicadores de la corrosividad general de la solución. Si el contenido de HSS es alto y no se toman acciones correctivas, es probable que tarde o temprano se produzcan problemas operativos. Algunos aniones son más problemáticos que otros. Algunos indican contaminación del solvente mientras que otros indican posible degradación. Si se registran indicaciones de degradación debido a condiciones de proceso inapropiadas o presencia de contaminantes, dichas condiciones del proceso deberían ser revisadas. Este análisis también informa concentración de cloruros.

3.6 NITROGENO TOTAL

Tipo / Frecuencia: PERIODICO

Descripción del Ensayo: La concentración total de nitrógeno se mide por un método destructivo para determinar la cantidad total de nitrógeno orgánico expresada como porcentaje en peso de amina. Prácticamente todas las formas de nitrógeno orgánico se detectan con este método.

Indicaciones del Ensayo: Los resultados del análisis de nitrógeno Total son especialmente útiles cuando se compara con los resultados del análisis de alcalinidad. Al efectuar esta comparación debe tenerse en cuenta el grado de precisión de ambos métodos, lo cual requiere conocimiento y experiencia en su aplicación.

Si el Nitrógeno Total es mucho más alto que la alcalinidad, puede existir un problema con el solvente. Cuando una etanol-amina como la mono-etanol-amina (MEA) se degrada, se forman compuestos con poca o ninguna basicidad; en consecuencia, tales productos no son detectados por el análisis de alcalinidad. Esta determinación de Nitrógeno Total es un método para detectar grandes cantidades de esos productos de degradación.

Si una diferencia amplia entre el nitrógeno total y la alcalinidad no es corregida y resuelta, se compromete el desempeño futuro del solvente. Algunos productos de degradación aparentemente contribuyen a la corrosión de las plantas de amina, por lo que se recomienda monitorear la corrosión. En casos extremos, pueden verse afectadas las propiedades físicas del solvente. Si la



diferencia en el nitrógeno no se explica por medio de otra determinación de Rutina o Periódica, se pueden utilizar métodos especiales más sofisticados como Resonancia Magnética Nuclear (NMR) para determinar la razón de la diferencia.

3.8 TENDENCIA ESPUMANTE

Tipo / Frecuencia: RUTINA / PERIODICO

Descripción del Ensayo: Este es un ensayo empírico, repetible, que permite evaluar la tendencia del solvente a generar espuma, como también la estabilidad de la espuma generada.

Indicaciones del Ensayo: Un resultado de tendencia espumante alto pone en evidencia que un problema serio puede existir en la unidad de amina. La espuma puede producir una disminución de la capacidad de la unidad y de la profundidad de tratamiento. Falta de confiabilidad operativa, pérdidas de solvente por arrastre, pérdida de gas tratado y problemas en plantas aguas abajo son algunas consecuencias adicionales derivadas de los problemas de espuma. Se ha observado que solventes que han sufrido degradación, experimentan problemas de espuma más frecuentemente que solventes frescos.

En particular, cuando se detecta una alta tendencia a espumarse en la solución, Operaciones deberá prestar especial atención a los siguientes síntomas:

- Aumento de la Presión Diferencial en el Absorbedor,
- Flujos de Flash Gas o Gas ácido más altos que lo normal,
- Arrastre y pérdida de considerable cantidad de amina,
- Rápido descenso de la concentración de amina en la solución,
- Cambios de filtros más frecuentes que lo normal, o
- Pérdida de eficiencia en la filtración.

3.9 METALES

Tipo / Frecuencia: PERIODICO

Descripción del Ensayo: Se determina la concentración de varios metales solubles por medio de una combinación de técnicas de espectroscopía de masas denominada Inductively Coupled Plasma (ICP) y Absorción Atómica.

Indicaciones del Ensayo: La presencia de metales en solventes para tratamiento de gas NO DEBE SER IGNORADA. Esos metales pueden ser indicadores de procesos de corrosión anteriores. Estos métodos miden la concentración de metales de transición y alcalinos específicos, de modo de contar con un panorama de posibles productos de corrosión en el solvente. Si se detectase una alta concentración de metales, especialmente hierro y manganeso, se requerirá una investigación más profunda. Debería considerarse la realización de investigaciones de incidentes de corrosión, preferiblemente por especialistas en metalurgia y/o incidentes de fallas para determinar las causas y corregirlas. Si no se toman las acciones correctivas adecuadas, la evidencia de altas cantidades de metales solubles se convierte en una segura predicción de futuros problemas operativos.



3.10 BHEEU / HEEU POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA (LC)

Tipo / Frecuencia: PERIODICO

Descripción del Ensayo: Se utiliza la técnica de Cromatografía Líquida (LC) para medir la concentración de N,N'-bis(hidroxi-etoxi-etil)urea (BHEEU) en DGA® (Diglycolamine®) Agent o HEEU en sistemas de MEA. Una variación de este método permite la determinación de compuestos del tipo n-formil-etanolaminas.

Indicaciones del Ensayo: La DGA® Agent no experimenta la reacción rápida con CO₂ para formar oxazolidona como sucede con las etanolaminas. En cambio, se produce una acumulación más lenta de BHEEU. La formación de BHEEU se revierte rápidamente a más alta temperatura en Reclaimers que procesan una corriente parcial. De esta manera se recupera DGA® Agent fresca liberada de la BHEEU, que no es un verdadero producto de degradación ya que la reacción es reversible y se recupera el producto principal, la DGA® Agent. Se recomienda realizar análisis periódicos de muestras para determinar la concentración de BHEEU en todas las aplicaciones. Si se acumula una excesiva cantidad de BHEEU, ésta tiene el efecto de excluir agua de la solución (manteniendo constante la alcalinidad). Esto conduce a un aumento de la viscosidad de la solución. A pesar de que, en algunas circunstancias, la BHEEU no se acumula suficientemente rápido como para considerarlo un problema, Huntsman de todos modos efectúa el análisis de BHEEU para asegurar que el solvente no ha sufrido alteraciones. HEEU en sistemas de MEA no es reversible como la BHEEU lo es en unidades de DGA® Agent. Como tal, la HEEU se considera un verdadero producto de degradación de la MEA.

Este método también permite medir la presencia de compuestos tipo n-formyl etanolamina, tanto primarias como secundarias. Estos compuestos n-formyl se encuentran normalmente en soluciones de amina con una concentración alta de formiatos, medidos en el análisis de identificación de aniones de HSS. Los compuestos n-formyl pueden también estar presentes aunque se detecten menores concentraciones de formiatos si el contenido de agua es bajo. Estos compuestos se encuentran en estado de equilibrio con los formiatos y el agua.

3.11 DENSIDAD y VISCOSIDAD

Tipo / Frecuencia: PERIODICO

Descripción del Ensayo: Para esta determinación se utilizan métodos estándar de densitometría y medición de viscosidad.

Indicaciones del Ensayo: Una viscosidad más alta que la de diseño resulta en un pobre desempeño hidráulico de la planta de aminas. Una viscosidad anormalmente alta afectará los siguientes parámetros:

- Coeficientes de transferencia de calor y masa,
- Distribución de fases en torres rellenas,
- Arrastre de Gas
- Erosión / filtración.

Estos factores se combinan para disminuir la confiabilidad de la operación y posiblemente recortar la profundidad del tratamiento. Los cambios en la densidad de la solución tienen efectos similares aunque menos intensos sobre el sistema de aminas. Una densidad y viscosidad anormales interferirán con la capacidad del absorbedor para alcanzar la carga ácida deseada en la solución rica.



El seguimiento de estas propiedades físicas provee indicios de que la composición de la solución es incorrecta o que se ha producido algún tipo de contaminación. Si se producen valores de viscosidad inesperadamente altos, se requerirá una investigación adicional. Algunos tipos de degradación de solventes incrementan la viscosidad de la solución, por ello, el monitoreo de la viscosidad brindará al menos algún indicio acerca de la degradación del solvente.

4. ANALISIS ESPECIALES

4.1 IDENTIFICACION DE AMINAS

Tipo / Frecuencia: ESPECIAL

Descripción del Ensayo: La concentración de etanolaminas, MDEA (metildietanolamina), DGA® Agent y otros componentes aminados es determinada por un procedimiento especial de cromatografía iónica.

Indicaciones del Ensayo: Algunos productos de degradación de las etanolaminas no se detectan a través de la comparación de la alcalinidad con el nitrógeno total. La comparación de la identificación de aminas individuales con los resultados de las determinaciones de alcalinidad o nitrógeno total provee otra manera de evaluar la “salud” general del solvente. En aplicaciones que requieran selectividad, la presencia de contaminantes que reaccionen con CO₂, por ejemplo, tienen un efecto negativo en el desempeño del solvente. Estos contaminantes serán detectados por el método de identificación de aminas pero no por el ensayo de alcalinidad. Este método de identificación le permite a Huntsman monitorear la presencia de contaminantes reactivos, y tomar acciones para evitar que se acumulen y afecten aun más la eficiencia del tratamiento.

4.2 RESONANCIA MAGNETICO NUCLEAR, CROMATOGRAFIA GASEOSA / ESPECTROGRAFIA DE MASA E INFRARROJO (NMR, GC/MS & IR)

Tipo / Frecuencia: ESPECIAL

Descripción del Ensayo: NMR, GC/MS e IR son procedimientos especiales, no de rutina, que se usan para investigar contaminantes especiales cuando se sospecha de su presencia en la solución. Los procedimientos requieren mucha experiencia en la interpretación de los resultados. Los ensayos específicos para los diferentes productos pueden considerarse como de rutina, pero generalmente no se divulgan a los usuarios.

Indicaciones del Ensayo: La búsqueda de compuestos desconocidos en las muestras de solución es una de las tareas analíticas más difíciles en el tema de tratamiento de gas. Una búsqueda exitosa requerirá no sólo equipos de análisis actualizados sino también mucha experiencia para interpretar los resultados. Huntsman puede realizar numerosos y sofisticados análisis utilizando la infraestructura analítica especializada de los laboratorios ubicados en la ciudad de Austin, Texas. Por ejemplo, si se trata de identificar compuestos volátiles o semi volátiles desconocidos, GC/MS puede confirmar el tipo y cantidad de contaminantes. La GC/MS es capaz de detectar sólo los compuestos que experimentan una separación cromatográfica, es decir aquellos que alcanzan a llegar al detector.

La NMR se usa ocasionalmente para identificar productos de degradación y contaminantes anormales. NMR es particularmente útil ya que es un método no destructivo y no requiere una



separación de la muestra para llevar a cabo el análisis. Se necesita una considerable experiencia para adaptar el uso de NMR a los fines de análisis específicos de muestras de tratamiento de gas, ya que deben tenerse en cuenta interferencias y otras complicaciones analíticas.

INFORME DE RESULTADOS

Cuando se completan los análisis y los resultados se vuelcan en un informe similar al que se muestra a continuación, pueden llegar a identificarse problemas que de otra manera hubieran pasado desapercibidos. Al realizar diferentes balances de materiales y chequeos cruzados pueden detectarse problemas potenciales y contaminaciones que no se hubieran detectado a través de los análisis comunes, o al menos se advierte de la necesidad de pruebas adicionales para confirmar o descartar un diagnóstico. A continuación se ilustra el informe standard en el que Huntsman provee los resultados de los análisis de muestras de soluciones de tratamiento de gas. Cuando se detecta un problema, los resultados correspondientes se destacan con una advertencia.



HUNTSMAN		Gas Treating Sample Results		20020101.a01	
Manufacturers of JEFFTREAT® Products and DGA® Agent				GAS	1111111
Contact Name - Company - Location					
AMINE: DEA	UNIT ID: UN #	Received:	3/28/2001		
TYPE: LEAH	APPLICATION: Refinery	Reported:	FINAL	4/18/2001	
Other ID: LEAH DEA, 03/22/01 Sam CTRL xxxx, Unit Alkylation, SPECIAL MARKINGS					
BULK COMPOSITION, %w					
Usable Amine	15.64 OK	Alternate Units			
Water	75.80 OK	376.9 g/gal	0.8982 mm		
H2S	0.69 High	0.07 wt/gal	0.0013 mm		
CO2	0.09 OK	Total Loading	0.1995 mm	High	
Strong Acid Anions		Neutralization Calculations		%w Amine basis	
+	3.68 High	Speciated Acids	6.76	avg	6.81 High
nDEA	0.02 OK	Titrated Acids	8.86		
Strong Bases	2.23 High	Strong Bases	-	10.17	
Bound Amine	0.09 OK	Acids - Bases	-	-3.36	Caution
		% Neutralization		140 High	
Additional Comments					
SAMPLE RECOVERY = 98.06 OK		This solvent contain <50 ppmw ammonia. OK			
NITROGEN BALANCE		AMINE BALANCE		DEA Fragments	
%w as Amine		%w as Amine		%w	
Total N	16.1	Titrated	19.0	MEA	0.00
in Titr. Am	15.6	Bound	-	C2+ Acids	3.17
in Anions	0.1	Identified	15.7	Bicini	0.47 High
in formyl Am	0.0	Excess Base	3.4	Total Fragments	3.64 High
Excess N	0.3 OK	Excess Am	0.0 OK		
SOLUBLE METALS		ANION SPECIATION			
ppmw		ORGANIC ppmw		INORGANIC ppmw	
Iron	<1 OK	Acetate	31650 High	Chloride	312 OK
Chromium	<1 OK	Formate	2612 OK	Sulfite	trace OK
Nickel	<1 OK	Glycolate	<100 OK	Sulfate	283 OK
Manganese	<0.5 OK	Lactate	<100 OK	Thiosulfate	598 OK
Sodium	22270	Oxalate	trace OK	Thiocyanate	1252 OK
Potassium	30	Propionate	<100 OK	Total* Inorg	2543 OK
Calcium	2.6 OK	Total* Org	34269 High	Total* Speciated Anions = 36812 * Totals include traces	
Silicon	<10				
FOAMING TENDENCY		PHYSICAL PROPERTIES			
Rate	Volume, cc	Breaktime, s	COLOR	1474-gm/sulfazac/nofes/nos8 Caution	
500	120 moderate	12 OK	For 15.6 %w amine Expected Actual		
Foam Testing has been modified. 125 and 250 cc rates no longer performed. #10552000			DENSITY g/ml 60°F	1.0295	1.0631 High
			VISCOSITY cP 100°F	1.07	1.55 OK
			Oil and Grease (O.G) mg/L	152	High
			Total Suspended Solids (TSS) mg/L	<5	OK

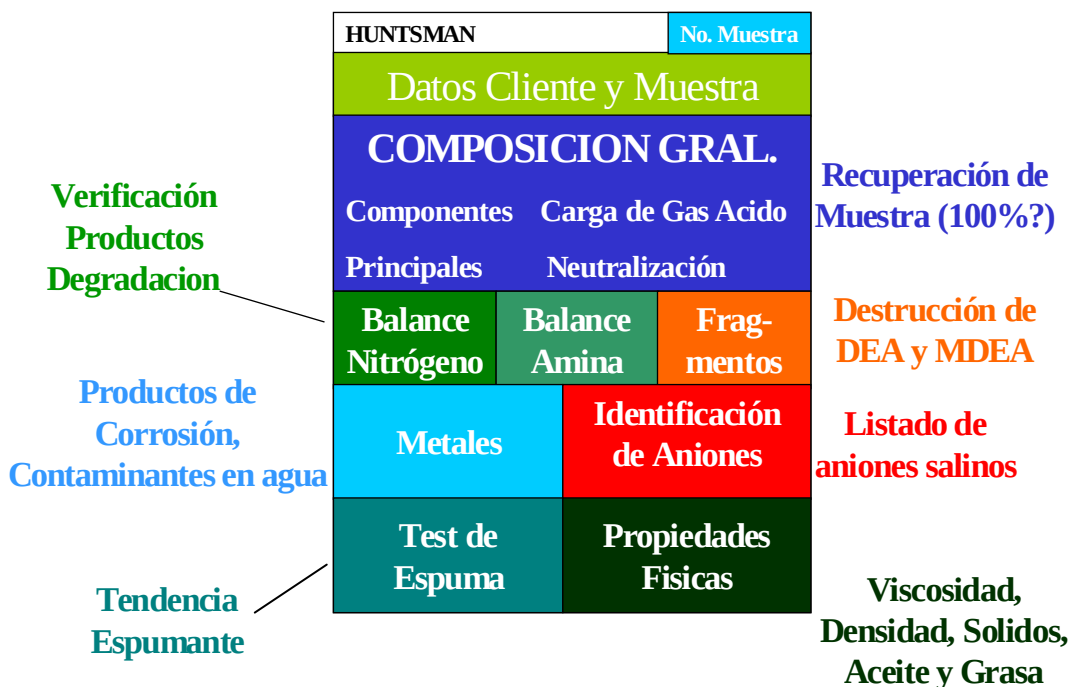
26-Apr-02

HUNTSMAN CORPORATION BUSINESS CONFIDENTIAL

En este formato, la información se agrupa en distintas secciones, en las que se proveen los correspondientes balances, composiciones y chequeos cruzados. La figura siguiente ofrece una guía de las distintas secciones del informe de Huntsman.



Informe de Análisis de Muestras Pobres Secciones Principales



5.1 RECUPERACION DE LA MUESTRA – COMPOSICION GLOBAL

Frecuencia: PERIODICO (Parte de la elaboración de resultados)

Descripción del método: La Recuperación de la Muestra se calcula con la siguiente fórmula:

Recuperación (Composición Global) = Suma de los Componentes en Base de % en Peso

La Recuperación de Muestra es un control de calidad de los procedimientos analíticos. Es una verificación que puede poner en evidencia una concentración significativa de contaminantes que no hayan sido detectados. Si la Recuperación de Muestra arroja valores bajos en forma continuada, se necesitarán realizar análisis adicionales para identificar contaminantes desconocidos en la muestra. La Recuperación Total debería ser de aproximadamente 100% en peso.

5.2 BALANCE DE NITROGENO

Frecuencia: PERIODICO (Parte de la elaboración de resultados)

Descripción del método: El Nitrógeno no contabilizado como parte de compuestos identificados en otros análisis se calcula en base a la siguiente fórmula:



$\text{Nitrógeno en Exceso} = \text{Nitrógeno Total} - \text{Alcalinidad} - \text{Total de HSS} - \text{BHEEU}$

Un valor grande de Nitrógeno no contabilizado implica que el solvente de amina ha sido degradado o contaminado de alguna manera y que se necesita investigar más. Un valor absoluto muy bajo de Nitrógeno en exceso muestra que los resultados de los análisis realizados son precisos y suficientes.

Si los valores altos de Nitrógeno no contabilizado se repiten, se debería buscar una explicación para evitar o minimizar futuros problemas en la operabilidad de la planta. En algunas situaciones, el Nitrógeno en exceso puede ser un indicador de corrosividad en el solvente. Como en el caso de BHEEU, una acumulación de material distinto a la amina o agua puede resultar en un cambio de propiedades físicas de la solución que, a su vez puede afectar las operaciones unitarias involucradas.

5.3 BALANCE DE AMINAS

Frecuencia: PERIODICO (Parte de la elaboración de resultados)

Descripción del Método: El exceso de aminas es calculado en base a la siguiente fórmula:

Exceso de amina = Amina titulada + Amina ligada a HSS - Amina identificada - Exceso de base.

Un valor elevado en el exceso de amina implica que el solvente ha sido degradado o contaminado de algún modo y debe investigarse la causa. En una muestra degradada, un análisis detallado indicará que no toda la amina titulada es el producto original. Esto es particularmente cierto en el caso de DEA (dietanolamina) y en la formación de THEED (tris-hidroxi-etoxi-etil-diamina). Un valor absoluto bajo del exceso de amina indica que se han generado resultados analíticos precisos y suficientes.

6. INFORME DE TENDENCIAS.

Frecuencia: PERIODICA (Parte de la elaboración de resultados)

Es recomendable que los resultados del ensayo en curso sean comparados con los obtenidos en ensayos previos. La forma más sencilla de cumplimentar este requerimiento es mediante la confección de un gráfico o tabla que muestre todos los resultados de ensayos en la historia reciente de la planta. Para una comparación significativa, el informe debería incluir al menos 1 o más años de resultados. Dicho análisis de Tendencia podrá indicar un incremento en la contaminación, previamente a que dicho contaminante ocasione mayores dificultades operativas.

Adicionalmente, el Análisis de Tendencia indica como la solución circulante va cambiando con el tiempo.

Si se encuentran contaminantes, el reporte de tendencias mostrará si se generan de manera uniforme o si se produjo un incremento súbito debido a fallas del proceso o a cambios operativos.

7. CONCLUSION

El análisis de las muestras de amina es una parte fundamental en el proceso de solucionar problemas operativos. Si no se conocen las condiciones en que se encuentra la solución circulante, habría que hacer muchas suposiciones. Utilizando resultados de análisis más sofisticados y



detallados, como los provistos por Huntsman Corporation, se pueden identificar problemas antes de que afecten más seriamente la operación o las condiciones de la planta.

Llevar a cabo estos análisis detallados es un servicio bastante costoso que brinda el proveedor de aminas. Entender el significado de los resultados y tomar las acciones correctivas apropiadas es vital para mantener operaciones eficientes a largo plazo.