



FORMACIÓN DE ESPUMA EN PLANTAS DE AMINAS

Héctor Pacheco

Chaco S.A. – Bolivia

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LOS PROCESOS DE AMINA

El Proceso de Amina

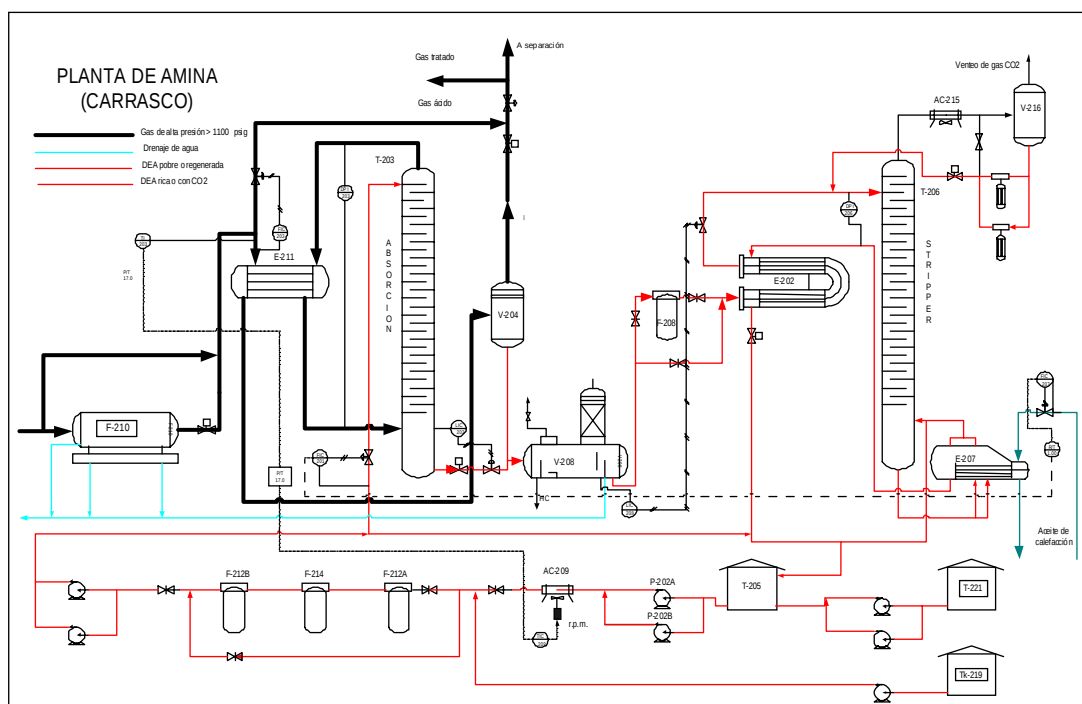
El Proceso de Amina consiste básicamente en dos partes: una Torre Contactora y una Torre Regeneradora.

La Torre Contactora es básicamente una Torre Absorbedora que contiene Platos. La Amina Pobre o regenerada es enfriada en un intercambiador y alimentada a la parte superior de la Torre.

Las bajas temperaturas favorecen la absorción de H_2S , pero no deberán ser demasiado bajas de manera que el gas no forme condensados líquidos. El gas ácido que contiene H_2S y CO_2 es alimentado por el fondo a la torre. La Solución de Amina absorbe el H_2S y el CO_2 y deja el fondo como Amina Rica. El gas dulce deja la torre y pasa a través de un tanque Knockout que recupera la Amina que es arrastrada por la corriente debido a la formación de espuma y rebalses.

La Amina Rica se va al tanque de alimento de la Regeneradora. La Presión en este tanque normalmente es menor a 100 Psig. Este Tanque es particularmente importante si se tienen contactoras de alta presión. Una segunda función es la de separar cualquier hidrocarburo líquido que este asociado con la Amina Rica.

La Amina Rica del Tanque de Alimento es precalentada por un intercambiador con los líquidos del fondo de la regeneradora y después enviada a los platos del regenerador. Es básicamente una Torre que remueve el H_2S y el CO_2 de la Amina. Los gases de cabeza de la torre pasan a través de un condensador para remover la mayor parte del agua del gas ácido antes eliminarse y el agua condensada es usado como reflujo en la torre. La Amina Pobre es enfriada y enviada al tanque de surgencia de donde una parte de la Amina pasa a través de filtros para mantenerla libre de partículas sólidas.



La Química de la Amina

Los gases ácidos como el CO_2 y el H_2S forman soluciones de ácidos cuando se disuelven en agua. El CO_2 disuelto en agua es llamado ácido carbónico o agua carbonatada. Es un ácido relativamente fuerte que podría causar corrosión severa en las líneas de acero al carbono. El camino mas obvio para remover el gas ácido es lavarlo con un compuesto básico y formar una sal en la reacción clásica de neutralización o una absorción química. Todas las reacciones ácido-base están acompañadas de liberación e energía.

Si bien un lavado cáustico del sistema es muy efectivo en la remoción de CO_2 y H_2S de la corriente del gas, tiene básicamente un paso simple en la operación y los químicos son consumidos en un periodo de tiempo determinado. Esto requiere que la solución cáustica consumida sea dispuesta y puede llegar a ser un problema debido a las regulaciones ambientales.

El objetivo entonces estaba centrado en encontrar un solvente o base que fuera lo suficientemente fuerte y efectivo para remover los gases de la corriente de gas tratada. Y al mismo tiempo la base requerida debería tener una pequeña liberación de energía de reacción y que el solvente pueda ser regenerado y re-usado al devolver el calor de reacción en el sistema y revertir la reacción ácido-base.

Los solventes desarrollados para este uso fueron los Alcano aminas. Los primeros solventes usados fueron la Trietanolamina (TEA) y la Monoetanolamina (MEA), posteriormente la Dietanolamina (DEA) se convirtió en el solvente mas común, capturando los mercados.

Recientemente la Metildietanolamina (MDEA) entra en escena y empieza a tomar el mercado.

Aminas Primarias

Monoetanolamina (MEA)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{NH}_2$
Diglicolamina (DGA)	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2$

Aminas Secundarias

Dietanolamina (DEA)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
Di-isopropanolamina (DIPA)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH} - \text{NH} - \text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$

Aminas Terciarias

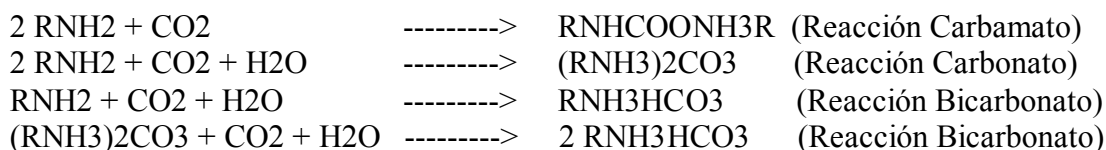
Trietanolamina (TEA)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
	\
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
N-Metildietanolamina (MDEA)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
	\
	CH_3

<u>Amina</u>	<u>Calor de Reacción</u> <u>BTU/lb CO2</u>	<u>BTU/lb H2S</u>
MEA	825	820
DGA	850	674
DEA	653	511
DIPA	550	475
MDEA	475	455

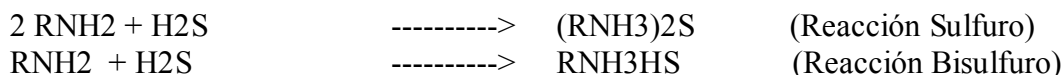


Reacciones con la Aminas

Amina + CO₂



Amina + H₂S



Las Reacciones de Aminas Terciarias

Estas son selectivas en la remoción de H₂S, estas Aminas no forma Carbonatos.

Las Aminas pueden degradar en condiciones de Planta en dos tipos de Productos: **Iónicos y No-iónicos.**

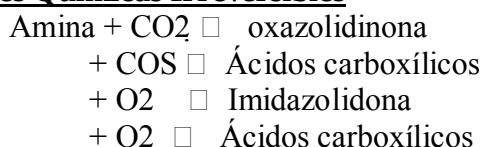
Los productos iónicos poseen carga eléctrica y son comúnmente encontrados en las soluciones de amina. Los productos iónicos son el resultado de dos diferentes procesos, degradación de la Amina que forman aniones tales como los acetatos, formaldehídos y oxalatos y reacciones químicas del H₂S con el oxígeno que forman sulfatos y tiosulfatos. Los productos iónicos formados reaccionan inmediatamente con la Amina muchos de la misma manera que el gas ácido lo hace, pero estos son mucho mas ligados. El término “Sales Estables al Calor” es dado para aquellas sales formadas y sus compuestos no son regenerables con el calor como el CO₂ y el H₂S. La Amina que tiene esta clase de sales, esta imposibilitada de reaccionar con los gases ácidos y de ahí reduce la capacidad de endulzamiento de la solución de Amina en general.

Los compuestos de degradación No-iónicos con una carga eléctrica no asociada son también comúnmente encontrados en soluciones de Amina. Al contrario de los compuestos iónicos, los productos de degradación No-iónicos no forman sales estables con la Amina. Los compuestos No-iónicos de degradación vienen básicamente de la degradación de la misma Amina debido a medios termal o a las reacciones con el CO₂, O₂ y compuestos orgánicos sulfurados como el COS, CS₂ a temperaturas relativamente altas.

Descomposición Termal

- ☐ amonio
- ☐ polímeros
- ☐ Compuestos Cíclicos

Reacciones Químicas Irreversibles





Contaminantes que causan degradación de la Amina

NaCl
Ácidos inorgánicos
Ácidos carboxílicos
Hidrocarburos
Impurezas (NH₃, HCN, SO₂, CS₂, etc.)
Químicos del Tratamiento de las líneas

Los productos de degradación No-iónicos no son salinos pero son lo suficientemente básicos, menos que la Amina virgen, de ahí que cualquier solución de Amina con productos de degradación resulta en la reducción de la actividad de la Amina dejando pérdidas en la capacidad de endulzamiento de la Amina.

Los dos tipos de productos de degradación: iónicos y no-iónicos se mantienen en la solución de Amina una vez que se forman. Las pruebas de Laboratorio muestran que los filtros de carbón no remueven efectivamente ni los productos de degradación iónicos ni los No-iónicos de la solución de Amina, de ahí que estos productos van a continuar incrementándose hasta llegar a unos niveles intolerables y en este punto la Amina es descartada o llevada a un proceso de destilación.

Tipos de Amina

1. Monoetanolamina (MEA) – Frecuentemente preferida para corrientes de gas de baja presión.
2. Dietanolamina (DEA) – el tipo de Amina mas usada
3. Diglicolamina (DGA) – Utilizada en climas muy fríos.
4. Metildietanolamina (MDEA) – remueve selectivamente el H₂S y aplicado para remover grandes volúmenes de CO₂

FORMACIÓN DE ESPUMAS

FUNDAMENTOS

Uno de los grandes problemas en el proceso de extracción de CO₂ es sin lugar a dudas la formación de espuma, que inevitablemente causa discontinuidad en las operaciones lo que causa un incumplimiento de contratos en términos de volúmenes y especificaciones del gas comprometido para la venta, así mismo se elevan los costos de operación por probables perdidas de amina por el arrastre que podría causar la corriente del gas tratado aguas abajo del proceso, causando a su vez la perdida de eficiencia del sistema de deshidratación de glicol y las Cribas moleculares en el caso de tratamiento en una planta criogénica, también tenemos como resultado negativo el alto poder corrosivo de la amina que podría ser arrastrada con la corriente de gas, causando daños irreversibles en la estructura metálica.

La espuma se origina por cambios en las propiedades de la superficie. Cuando la tensión superficial es lo suficientemente pequeña, la solución puede crear una capa elástica muy delgada que puede encapsular una burbuja de gas y formar pequeñas gotitas de líquido. Los contaminantes químicos mencionados tienden a bajar esa tensión superficial, que hace crecer la tendencia a la formación de espuma.



Inevitablemente, productos de corrosión como FeS y Fe_2O_3 están siempre presentes debido al agresivo ambiente creado por los gases ácidos y la amina.. Estos incrementan la viscosidad de la superficie del film alrededor de la burbuja, la que evita la migración de líquido alejarse de la pared de la burbuja y estabiliza la espuma, este efecto se aprecia como un tapón para el libre paso del gas en la torre y equipos. Las partículas más pequeñas, <10 micrones son las más responsables para estabilizar la espuma.

Espuma puede formarse en la torre de absorción, scrubber para amina rica y el regenerador, se la reconoce por incremento en el diferencial de presión y la disminución de gas a la salida de los equipos. Las implicaciones de la espuma, donde sea que ocurra, son una reducción en la capacidad de la unidad para procesar, no alcanzar las especificaciones para el gas a la salida, y excesiva pérdida de amina por arrastre, sucede que la espuma hace un tapón para el paso del gas, por lo que esté aumenta su presión paulatinamente hasta que rompe con la espuma arrastrando a su paso amina. La amina puede atravesar los demisters debido a que la presencia de los contaminantes mencionados promueven la formación de aerosoles.

Hidrocarburos presentes en las corrientes gaseosas a tratar, deben evitarse disolver en la solución de amina.

Aceite de lubricación para los compresores, no es soluble en soluciones de Amina pero su presencia disuelta se incrementa con la degradación de la solución. Forma aerosoles de difícil separación

Grasas de válvulas, pueden ser fácilmente introducidas durante mantenimiento.

Productos de degradación, a altas temperaturas las aminas se degradan por polimerización. Estos productos ácidos favorecen la corrosión y también catalizan más las reacciones de degradación. En el circuito de amina el punto de mayor temperatura se logra en el fondo de la torre de regeneración, por lo que el control de la temperatura en éste punto se vuelve crítica, cualquier hot spot en el rehervidor puede hacer que la degradación sobrepase niveles inaceptables.

A fin de evitar gran parte de los daños indicados anteriormente, se deben considerar los siguientes puntos en cada etapa del proyecto.

DISEÑO DE PLANTA

En base a la composición cromatográfica del gas a ser tratado y el contenido de CO_2 y H_2S mas los volúmenes a procesar, el diseño de la planta podrá ser encaminado definiendo el tipo de amina que se utilizara, la concentración, los materiales como acero inoxidable en los circuitos mas susceptibles a alta corrosión, así como también deberá aplicarse un criterio de control seguro de operación de planta ya que al contar con circuitos de alta y baja presión como es el caso concreto de la torre contactora al tanque de flash, el circuito de regeneración en su conjunto, considerando los altos volúmenes de amina y aceite caliente.

La disposición de un sistema múltiple de inyección de antiespumante en la torre contactora, el tanque de flash, la torre de regeneración, deberán ser previstos para cuando así lo requiera la operación.

Los filtros de sólidos y filtros coalescedores también serán previstos para evitar el ingreso de partículas de sólidos termo estables o partículas de hidrocarburos líquidos que básicamente son los directos causantes de formación de espuma; así mismo es muy importante el tratamiento de gas previo al proceso de amina, como ser los inhibidores de corrosión utilizados en pozos o líneas de producción deberán ser necesariamente compatibles con el tipo de amina a utilizar pues podrían causar reacciones químicas adversas generando formación de espuma, la



separación previa al proceso es fundamental, ya que los separadores trifásicos deberán ser eficientes en lo que se refiere a los eliminadores de niebla, para garantizar el ingreso de gas a la torre contactora de amina con un mínimo o casi cero de contenido de partículas de hidrocarburo líquido, capacidad suficiente de almacenamiento y evacuación de líquidos atrapados en la parte inferior del filtro coalescedor, como los controles de nivel adecuados en este equipo, pues como es bien sabido un alto nivel en el scrubber de líquidos es causa de un paro de planta, con las consecuencias anotadas líneas arriba.

PRECOMISSIONING

Durante la etapa previa al arranque de una planta de aminas se deberá tomar especial cuidado en los que se refiere a limpieza de ductos, equipos, torres, bombas, válvulas, filtros, etc. asegurándose de no dejar ninguna partícula sólida ni polvo de corrosión que podría causar problemas de generación de espuma, la calibración de toda la instrumentación instalada deberá ser probada y certificada por la supervisión, a fin de garantizar el funcionamiento normal de los sistemas de control.

START UP

En esta etapa es fundamental la inertización de todos los circuitos para garantizar la no presencia de oxígeno, generalmente esta tarea se la realiza con nitrógeno ya que al ser más pesado que el aire ocupa los espacios más mínimos desplazando al oxígeno, una vez que tenemos todo el circuito lleno se deberá iniciar el venteo de todos los equipos empezando por los puntos más altos a fin de garantizar la eliminación del oxígeno del aire.

La presencia de oxígeno acelera la corrosión, con la consiguiente formación de óxidos que pueden en estado sólido favorecer la formación de espumas.

LEAK TEST

Esta prueba consiste en presurizar el sistema hasta alcanzar la presión de operación en forma escalonada de modo de comprobar la hermeticidad del sistema.

GAS IN

En este punto estaríamos en condiciones de introducir gas a la planta en forma escalonada verificando las instalaciones hasta llegar a la presión de operación

OPERACIÓN

Siempre mantener los parámetros de operación recomendados por el diseño, ya que las plantas de Aminas son muy sensibles a las variables operativas.

MANTENIMIENTO

El mantenimiento consiste en hacer seguimiento periódico de las condiciones de concentración de la Amina y saturación de CO₂, así como el estricto control de los cupones de corrosión.



CONTROL

El control permanente de los parámetros de operación son muy importantes para una operación segura de plantas de aminas.

Un seguimiento de la presión diferencial en la torre contactora nos dará una pauta para decidir cuando se deberán agregar productos químicos que inhiban la formación de espumas.

Un Check List para el control de formación de espumas puede sugerir algunos caminos para minimizar la espuma. La mas importante consideración es la limpieza del sistema que significa la buena operación de los filtros son esenciales.

La formación de espuma es encontrada tanto en la Torre Contactora como en la Regeneradora. Monitoreando los parámetros clave o siguiendo los síntomas pueden alertar a los operadores de un potencial problema de espumas:

- Fluctuaciones en la presión diferencial de la Torre Contactora o en la Torre regeneradora.
- Arrastre de Amina de la Torre Contactora, Regeneradora o Tanque de Flasheo.
- Niveles de líquido oscilantes en cualquier recipiente.
- Gas fuera de especificaciones.
- Resultados positivos de la prueba de formación de espumas.
- Solvente poco pobre resultando en un alto volumen de carga.
- Vapor en la bomba de reflujo.

Las siguientes tablas pueden servir de guías para encontrar los posibles problemas.

Causa de Espuma en la Torre Contactora

Procedimiento

1. Suciedad o material sólido en la amina pobre Sólidos suspendidos tales como sulfuro de hierro, carbón, Óxido de hierro coloidal, etc.

1. Observe una muestra de amina pobre
2. Cambiar los elementos filtrantes.
3. Verificar que el tamaño de los filtros es el apropiado.
4. Si partes del filtro de Algodón son encontrados, posiblemente se eligió mal el material. Cambiar por el apropiado.

2. Hidrocarburos líquidos se encuentran en la contactora.

1. Verificar la temperatura de la Amina Pobre hacia la contactora. Ver que esté 10 °F por encima de la temperatura de gas de entrada.

Ej. Hidrocarburos mas ácidos orgánicos forman jabones de amina.

Subir la Temperatura de la Amina Pobre si está baja. .

2. Observe la Amina sucia si no tiene el brillo característico de los hidrocarburos.

Verificar los niveles en el separador de entrada y bajarlo.



- | | |
|---|---|
| <p>3. La solución de Amina Pobre contiene productos de degradación</p> <p>4. La solución de Amina absorbe los químicos presentes en el gas de Entrada Ej. Inhibidores de corrosión.</p> <p>5. Inapropiado tratamiento del agua puede llevar a formar espumas.
Ej. Inhibidores de corrosión, bacterias, etc.</p> | <p>1. Verificar la existencia de productos de degradación en la Amina Pobre.
La amina deberá ser desechada y cambiada por una nueva.</p> <p>1. si el sistema tiene filtros de carbón, reemplazar los mismos.
2. Agregar inhibidores de espuma.
3. Verificar que el separador de gas de entrada trabaja correctamente.
Verificar los internos: demister, etc.</p> <p>1. Asegurar que la calidad del agua tiene la calidad requerida.</p> |
|---|---|

Causas de la formación de espuma en el Regenerador

Procedimiento

- | | |
|---|--|
| <p>1. El nivel del Tanque de Flasheo bajo tanto que el gas sale por el fondo con la Amina</p> <p>2. Hidrocarburos líquidos entran en la regeneradora con la Amina Rica.</p> | <p>Verificar el bajo nivel del Tanque de flasheo y corregirlo.</p> <p>1. Tomar una muestra de Amina Rica y observar si hay película de hidrocarburo.
2. Si el tanque de flasheo tiene línea de drenaje para hidrocarburos líquidos, drenar, abrirla y drenar los hidrocarburos.
3. Verificar los altos niveles en el separador de entrada y regular.</p> |
|---|--|

Recomendaciones generales para minimizar la formación de espuma.

- Mantener la temperatura de la Amina Pobre por lo menos 10 grados F por encima de la temperatura del gas de entrada para minimizar la condensación de hidrocarburos.
- Adecuar la separación del gas de entrada para minimizar los hidrocarburos líquidos, sulfuros de hierro, partículas suspendidas y el tratamiento químico de los pozos.
- Tener una apropiada limpieza previa a la puesta en marcha.
- Adecuar la filtración mecánica y de carbón.
- Verificación de formación de espumas con el agua tratada.
- 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.
- Los sólidos suspendidos no causan espumas, pero pueden estabilizarlas.



Antiespumantes

Un sistema bien mantenido de amina, con eficiente coalescencia en la alimentación, filtración apropiada, operación óptima de lechos de carbón activado y adecuado control de sales estables al calor, no debería presentar problemas con formación de espuma.

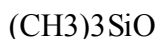
Pero si se trata de eliminar los agentes que estabilizan la espuma o se están procesando altos volúmenes de gas entonces se hace viable el uso de un antiespumante para asegurar y prevenir el proceso. El uso de antiespumante debería verse como un parche al problema, mientras se resuelve el problema en forma operacional (la razón es que el uso de químicos es caro)

Tipos de antiespumante

El criterio de selección de antiespumantes se centra en las características del sistema y la naturaleza de la espuma. En general, se quiere un antiespumante que se pueda separar de la fase líquida, por lo que se asegura su rápida liberación de la interfase gas líquido.

En sistemas acuosos como las plantas de amina dos tipos de antiespumante demuestran su efectividad; aceites de silicona (siliconas) y poliglicoles.

El más común de los antiespumantes a base de siliconas son los Polidimetil Siloxanos (PDMS). Estructuralmente, PDMS consiste en un esqueleto inorgánico polimérico de átomos de Si y O alternados con grupos metilos enlazados al Silicio:



El valor de n, o el grado de polimerización, puede tener un rango de 0 a 2500 y puede ser controlada para dar fluidos con viscosidades desde 0.65 a 106 cp a 77°F (25°C). A diferencia de los hidrocarburos, los que se hacen sólidos y gomas más allá de cadenas de C14, Siliconas, particularmente PDMS, son líquidos sin color o gomas fluidizables, hasta cadenas muy largas. Excepto por cadenas muy cortas siliconas pueden ser considerados como polímeros no volátiles con presiones de vapor muy bajas, hasta con altas temperaturas. Materiales PDMS son no polares, no iónicos, y muy insolubles en agua. Son solubles de disolventes orgánicos comunes como diesel fuel, kerosén, y tolueno.

PDMS tiene la desventaja de quedar atrapado en los filtros de carbón activado. Lo que reduce la capacidad de filtración de los filtros de carbón y puede significar que adición continua de antiespumante sea requerida.

Antiespumantes a base de silicona deben ser evitados cuando la formación de espuma es atribuida aceites lubricantes y grasas contenedores de silicio, porque la adición de más silicona agrava la situación.

Antiespumantes a base de cadenas largas de alcoholes (glicoles) es una excelente alternativa a las siliconas, debido a que no son tan fácilmente retenidas por los filtros de carbón. Dan una rápida



respuesta cuando pequeñas dosis son añadidas al absorbedor o al regenerador. Polialcoholes son también preferidos cuando algo del gas desulfurizado en la alimentación a una planta de Hidrógeno.

Arrastre de compuestos siliciados al sistema de Hidrógeno envenena los catalizadores.

Guía para el uso de antiespumante

Lo siguiente son guías que se deberían tener en cuenta cuando se implementa un control de espuma en plantas de amina

- Si la planta de amina no está operando en un punto no muy lejano de su capacidad de diseño, y coalescencia, filtración y sistemas de carbón son instalados y operados correctamente, uso de antiespumante no debiera ser requerida.
- Se debe hacer primero un esfuerzo para encontrar las causas que estabilizan la espuma, incluyendo partículas finas, ingreso de hidrocarburos líquidos al sistema, y sales estables al calor.
- La inyección de antiespumante orgánico debe ser preferida si la planta de amina usa filtros de carbón o si la espuma es atribuible a aceites lubricantes que contienen siliconas.
- Mezclar antiespumantes distintos no es recomendado y podría resultar en empeorar la situación.
- Se debe inclinar por el menor uso de antiespumante, ya que una excesiva adición puede incrementar la tendencia a formar espuma. Agregar sólo 0.5 litros de una vez.
- Inyectar el antiespumante cerca de la entrada al absorbedor o regenerador, donde se requiera. La adición de antiespumante no se debe realizar aguas arriba para ingresar a un sistema de absorbedores.

Inhibidores de corrosión

Los puntos anteriores también ayudan a minimizar la corrosión en las plantas de aminas pero a veces se hace necesario el uso de inhibidores de corrosión. Hay dos tipos de inhibidores que se prefieren para los sistemas de aminas. Si se usa inhibidores de corrosión, deben inyectarse por el tope de la torre de regeneración.

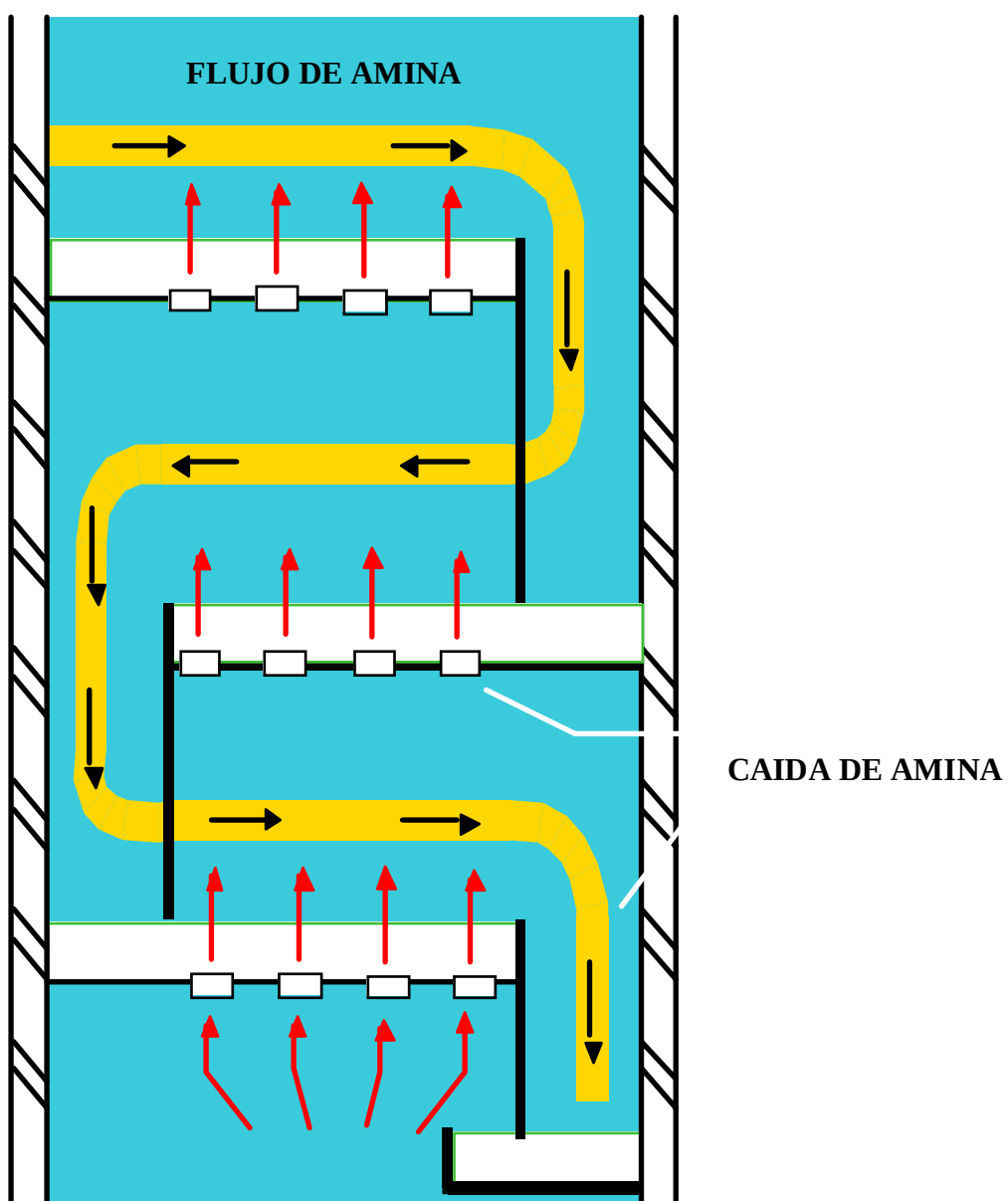
El efecto de los inhibidores es formar una barrera física entre el metal y el fluido de proceso. Muy efectivos contra cianuros. Algunos problemas en potencia son que inducen la formación de espuma y son retenidos en los filtros de carbón. Algunos productos comerciales patentados de aminas traen anticorrosivos en su formulación.

Otro avance en el control de corrosión es el uso de pasivadores a base de hidracina y recuperadores de oxígeno. Se cree que la pasivación (acción contraria a la catalización) es lograda por la formación de magnetita Fe_3O_4 , la que forma una capa no reactiva en la superficie del metal. Los pasivadores son los más efectivos en la protección contra corrosión en las áreas más calientes de la planta, como ser el fondo de la torre de regeneración y las líneas que circulan por el rehervidor.



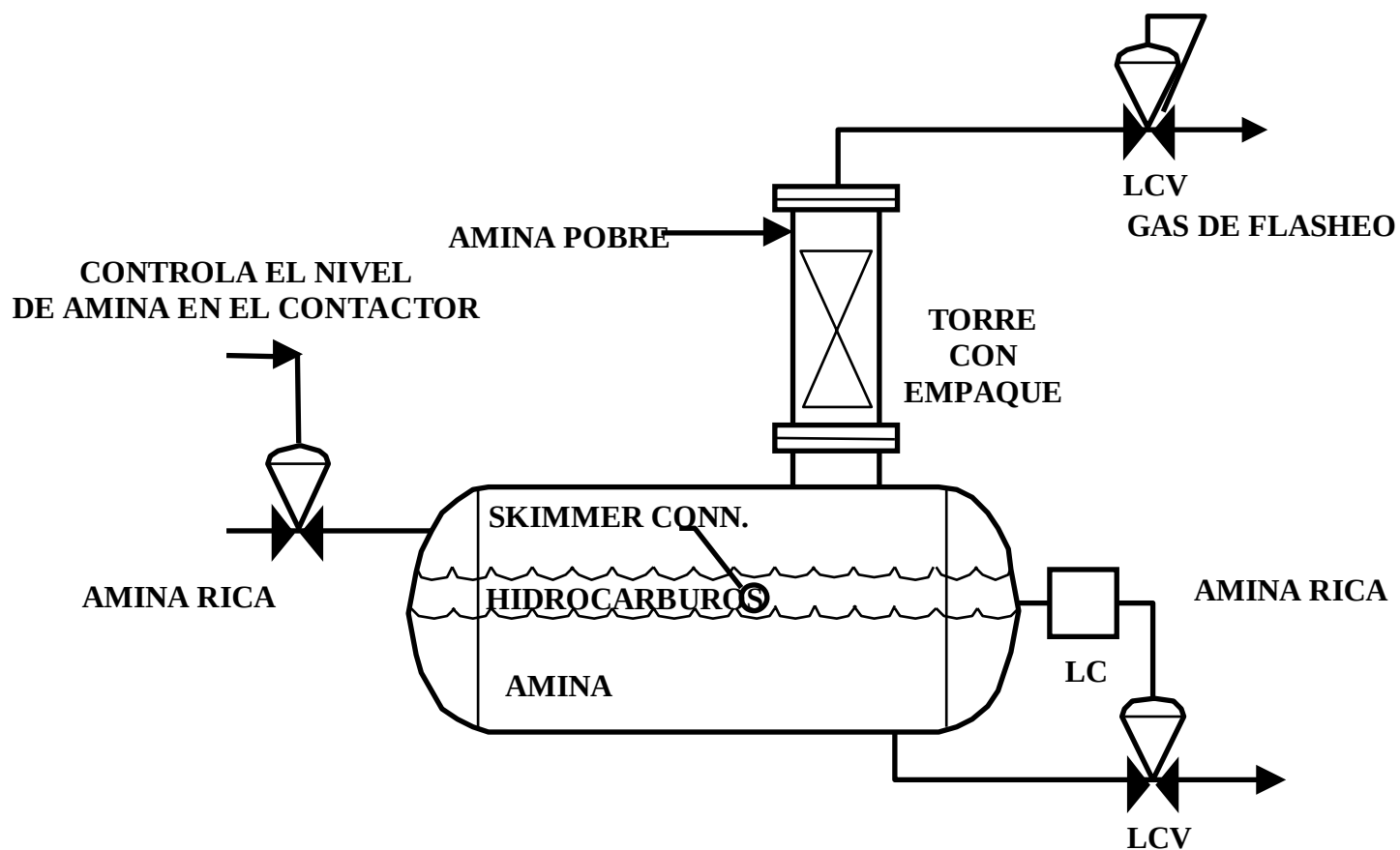
GRAFICOS

Flujo Típico en la Contactora



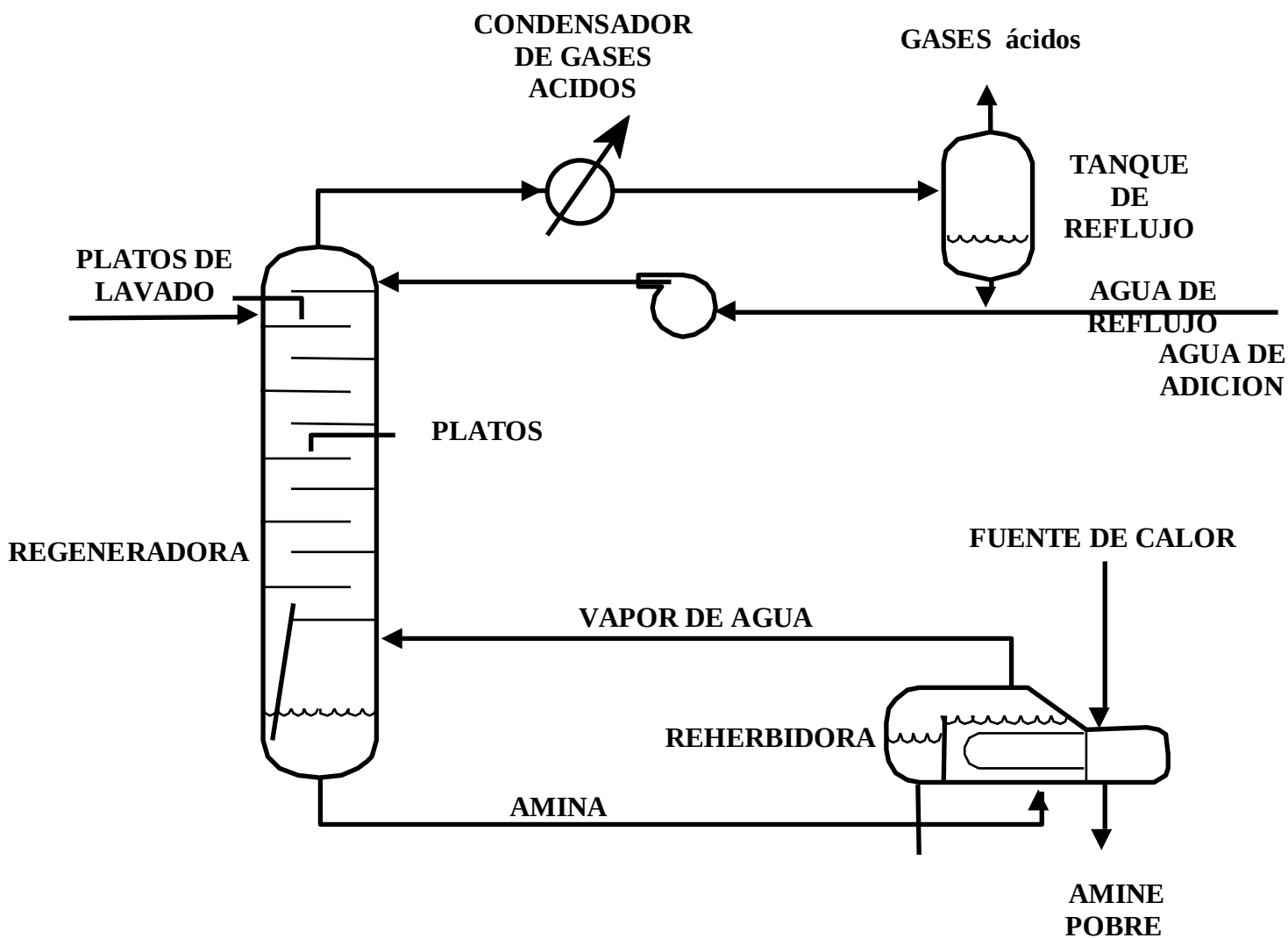


Tanque de Flasheo



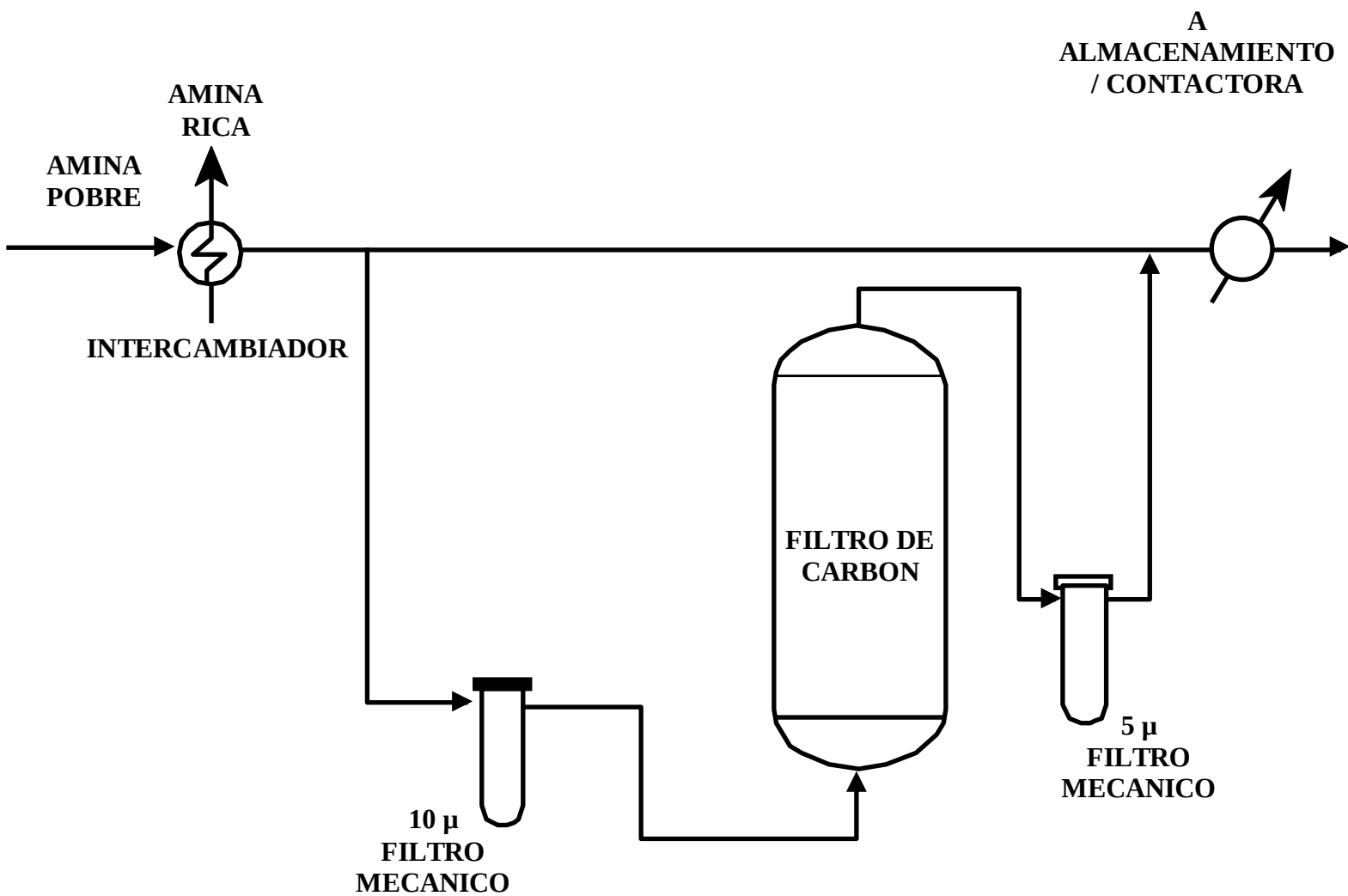


Regeneradora/Reherbidora





Sistema de Filtración





Filtro de carbón

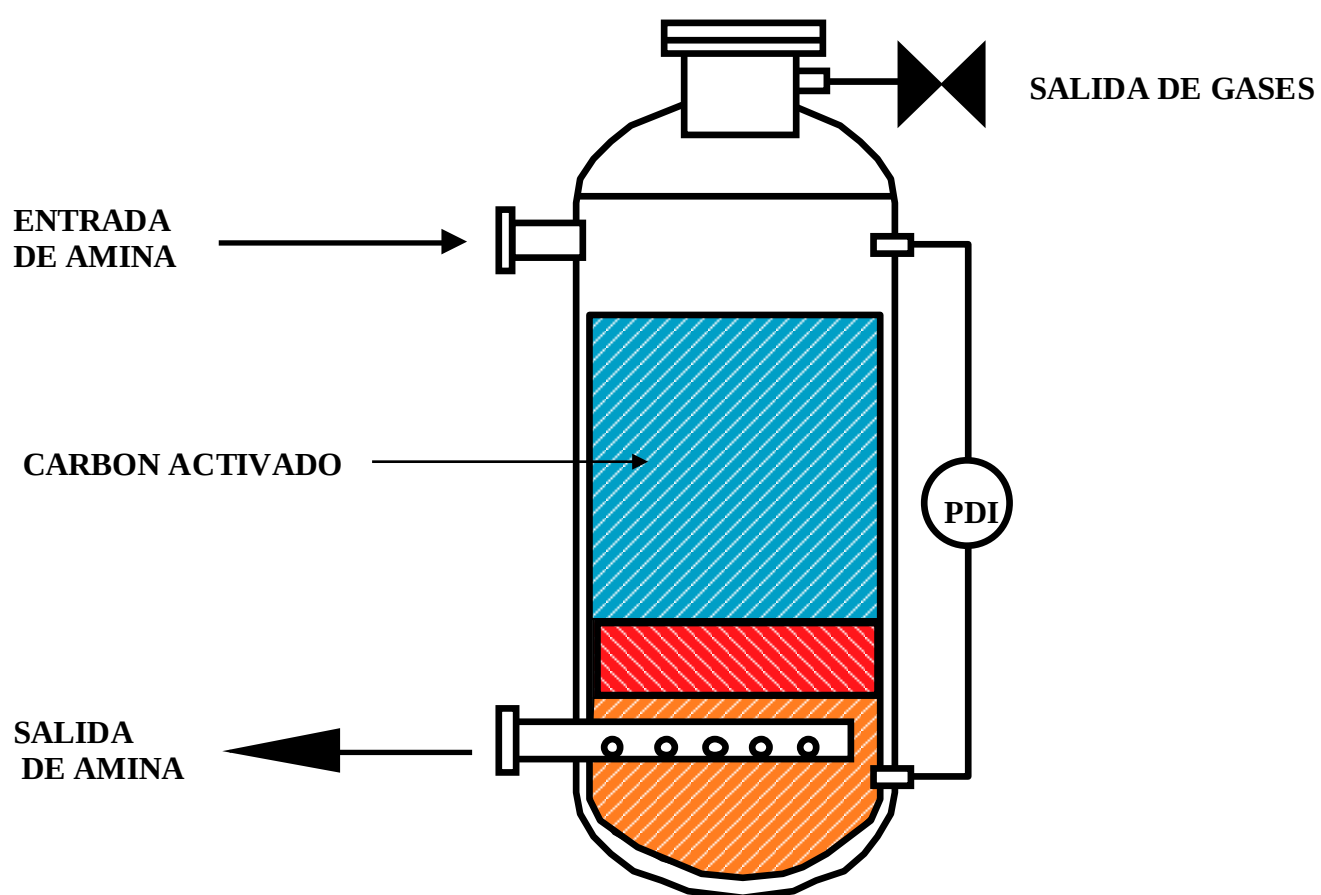




Diagrama de Espumación

