

ELIMINACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO EN EMISIONES GASEOSAS ATMOSFÉRICAS

Ing. Andres Mabres
Ing. Diego Freire
Ing. Leonardo Bevilacqua
Flargent S.A.

RESUMEN

En la primera parte de este trabajo se expondrá qué es el sulfuro de hidrógeno, cuales son sus principales características y donde se lo encuentra frecuentemente en operaciones de procesamiento de hidrocarburos. Asimismo se expondrá cuales son los efectos que genera sobre el medio ambiente y sobre las personas.

En la segunda parte del trabajo se expondrán las ventajas de utilizar un reactivo sólido para la eliminación del sulfuro de hidrógeno en gases, cuales son las características mas relevantes de este reactivo y su aplicación en emisiones gaseosas atmosféricas.

INTRODUCCION

La producción de petróleo con azufre trae aparejada la producción de gas asociado con H₂S, y en un importante número de casos los volúmenes de gas asociado producido son muy elevados. Debido a la presión ecológica generalizada, a algunas regulaciones locales y a las políticas ambientales de las compañías productoras para reducir las emisiones atmosféricas es que hoy en día el gas ácido es principalmente reinyectado a la formación cuando esto es posible o bien es aprovechado a pesar de no presentar una adecuada rentabilidad.

Sabiendo que el aprovechamiento del gas implica el tratamiento del mismo y esto incluye la remoción del H₂S (sulfuro de hidrógeno), en el presente trabajo se introducen las principales tecnologías que pueden ser utilizadas a tal fin y se profundiza sobre un caso de tratamiento con un reactivo sólido no regenerable poniendo de manifiesto ser esta una de las tecnología mas propicias a ser aplicadas.

Cabe destacar que este reactivo esta actualmente siendo utilizado exitosamente en nuestro país por empresas que deben encarar el tratamiento del gas asociado por motivos como los descriptos en el primer párrafo para la remoción de H₂S en tenores moderados y bajos (menos de 500 Kg/día) de gas recuperado para la venta.

Para finalizar, respecto de la situación ecológica todo hace pensar que continuando con la tendencia global respecto de las emisiones atmosféricas, las presiones ambientales locales continuarán en aumento y las políticas ambientales de las compañías continuaran tornándose mas exigentes con el tiempo.

DESARROLLO

1. EFECTOS DEL CONTAMINANTE

1.1 Sobre el Medio Ambiente:

Los efectos de venteos de gases a la atmósfera solo pueden ser evaluados en gran escala y a largo plazo, pues hay pocas fuentes de emisión tan grandes como para resultar responsables directamente responsables de efectos identificables. La suma de contribuciones pequeñas, sin embargo, produce efectos notables en el largo plazo. Esta característica de la contaminación atmosférica hace que las medidas de cuidado ambiental sean difíciles de aceptar y adoptar, tanto por los gobiernos como por la población.

La emisión de compuestos de azufre, como el SO₂ (dióxido de azufre) resultante de la combustión masiva de combustibles con azufre, es responsable de daños importantes a la vegetación y a las propiedades circundantes a la fuente. El mecanismo responsable de este daño es llamado "lluvia ácida". El SO₂ se transforma en la atmósfera en ácido sulfúrico, que luego regresa a la superficie con la lluvia en las zonas cercanas a la emisión, donde la concentración de SO₂ es alta.

Plantas de proceso o de generación de energía, donde el combustible utilizado es carbón con alto contenido de azufre, son los ejemplos más conocidos de estas fuentes de contaminación. La quema de gas natural con H₂S podría producir efectos similares dependiendo de la escala.

1.2 Sobre las personas:

El H₂S es un gas incoloro y extremadamente toxico. Tiene un olor muy desagradable similar al de huevos podridos, pero solo en bajas concentraciones, pues por encima de las 100 ppmv el gas elimina el sentido del olfato rápidamente. Es mas pesado que el aire, por lo que tiende a acumularse en zonas bajas, lo que aumenta su peligrosidad. Es un gas combustible en concentraciones de 4 a 45 % en volumen de aire.

Los efectos fisiológicos del gas sobre el organismo dependen de la concentración, del tiempo de exposición, de la frecuencia de exposición, y del individuo. El mayor peligro reside en su acción paralizante sobre la respiración.

<u>Concentración</u>	<u>Efecto</u>
10 ppmv	Límite máximo para trabajo prolongado (8 hr.) Olor muy desagradable, dolores de cabeza.
15 ppmv	Límite de exposición para trabajos cortos (15 min.)
20 ppmv	Límite máximo recomendado para trabajo sin equipos respiratorios de protección. Irritación de ojos y tracto respiratorio en 1 hr.
50 ppmv	Pérdida del olfato en 15 min.; dolores de cabeza, mareos en 1. hr.
100 ppmv	Tos, pérdida del olfato en 3 - 15 min. Respiración alterada, dolor de

	ojos y vahídos en 1 hr.
200 ppmv	Rápida pérdida del olfato y ardor de ojos y tracto respiratorio.
500 ppmv	Pérdida de capacidad de razonamiento y equilibrio; inconsciencia ante una corta exposición. Paro respiratorio, necesidad de rápida resucitación cardiovascular.
700 ppmv	Inconsciencia y paro respiratorio muy rápidos. La muerte o daño cerebral permanente pueden ocurrir si la víctima no es rescatada rápidamente.
1000 ppmv	Inconsciencia inmediata, muerte en pocos minutos.

Si se quema gas con H₂S, (en motores, antorchas, quemadores, hornos, etc.) se producirá SO₂ como subproducto de la combustión. Este gas es también tóxico, produciendo irritación del tracto respiratorio superior, inflamación de mucosas, tos, y ardor en los ojos en concentraciones de hasta 100 ppmv. Puede producir bronquitis, neumonía crónica o muerte por asfixia en concentraciones mayores y exposiciones prolongadas.

1.3 Sobre los equipos:

El H₂S es extremadamente corrosivo para los metales usados en los contactos eléctricos. Una máquina expuesta a un escape de H₂S por cierto tiempo, no debe ser considerada apta para trabajar, hasta ser sometida a un examen riguroso de sus sistemas eléctricos.

Asimismo, el H₂S es corrosivo para el acero de las cañerías y recipientes que lo contienen, lo que se soluciona adoptando sobreespesores de corrosión normales. Sin embargo, esta corrosión puede ser severa si el gas transporta agua libre, y más aún si hay CO₂ (anhídrido carbónico) presente. En este caso, se deberá recurrir a un recubrimiento epoxi muy bien aplicado.

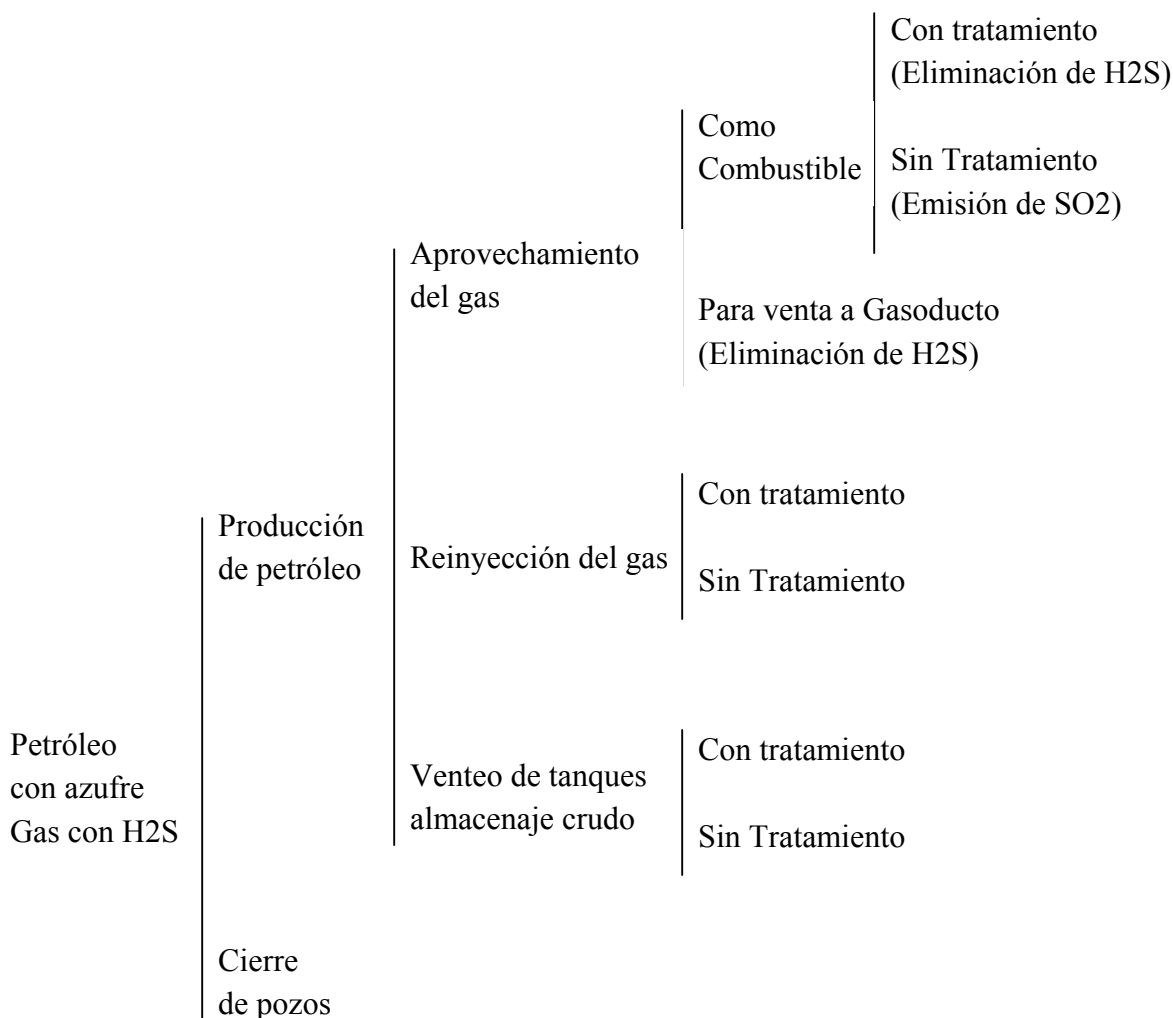
Los fabricantes de motores y compresores alternativos normalmente aceptan concentraciones de H₂S en el gas combustible o de proceso respectivamente, de hasta 50 ppmv. Para concentraciones mayores, se especifican materiales especiales para las partes en contacto con el gas.

El H₂S reacciona con los óxidos de hierro del acero formando sulfuro de hierro. Cuando esta superficie atacada es puesta en contacto con el aire, el sulfuro de hierro se oxida formando nuevamente óxidos de hierro y azufre elemental, con gran liberación de calor. Este calor generado puede encender los materiales combustibles cercanos, como hidrocarburos.

Aparte de la formación de FeO (monóxido de hierro), la corrosión por H₂S en medio acuoso, es responsable de fisuras en el material base y en soldaduras, por varios mecanismos: SSC (Sulfide Stress Cracking), HIC (Hydrogen Induced Cracking) y SOHIC (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking). Se considera que estos mecanismos de fisura se producen a partir de 50 ppmv de concentración de H₂S. El estudio de estos mecanismos de corrosión es relativamente nuevo, y ha recibido atención en los Estados Unidos después de ciertas fallas catastróficas en recipientes sometidos a presión. La selección del acero es

muy importante para evitarla, siendo la característica mas importante de los aceros que están siendo desarrollados, una baja dureza superficial. Esto implica además, un adecuado postratamiento térmico de las soldaduras, y ensayos de fisuras con líquidos fluorescentes.

2. OPCIONES EN LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS CON AZUFRE



3 OPCIONES DE TRATAMIENTO DEL GAS NATURAL

<u>Procesos</u> <u>Regenerativos</u>	REDOX	Elimina el H ₂ S reduciéndolo a azufre elemental
	AMINAS	Separa el H ₂ S del gas natural Produce una corriente concentrada de H ₂ S
<u>Procesos</u> <u>No Regenerativos</u>	REACTIVOS SÓLIDOS	Carbón activado Basados en Óxidos de Hierro Basados en Óxidos de Zinc Sólidos Alcalinos
	REACTIVOS LIQUIDOS	Barros de Oxido de Zinc Soluciones Oxidantes Soluciones de Nitritos Soluciones Cáusticas Basados en Aldehidos Basados en Poliamidas Basados en Alquilamidas

3.1. PROCESOS REGENERATIVOS

3.1.5 Proceso con Aminas (fig. 1)

El proceso con aminas consiste en la absorción del H₂S (y/o CO₂) en una corriente de aminas líquidas, y una regeneración de dichas aminas, por medio de un cambio de las condiciones de equilibrio. La absorción se produce en una torre de contacto con internos como platos o relleno, donde el gas entra por la parte inferior de la torre, circula a contracorriente de las aminas que absorben el contaminante, y sale por la parte superior. Las aminas salen de la torre por la parte inferior, concentradas en el contaminante, y circulan hacia el sistema de regeneración. Dicho sistema consiste en una torre destiladora de platos o relleno que funciona a baja presión, donde las aminas son calentadas en el fondo de la torre por un rehervidor, y los vapores del tope son enfriados en un aeroenfriador. De este modo los gases disueltos en las aminas son liberados, y salen por el tope de la columna de regeneración. El sistema se completa con las bombas de circulación de solución, intercambiadores de calor y aeroenfriadores, tanque de expansión para separar los hidrocarburos coabsorbidos, y filtros de partículas y de carbón para mantener la pureza de las aminas.

Desde el punto de vista ambiental, un inconveniente importante de este sistema es que esta corriente de gas contaminante (CO₂ y/o H₂S) ha sido separada del gas natural, pero sigue existiendo como tal, concentrado en otra corriente gaseosa. El problema del H₂S no ha sido eliminado. Este efluente debe tratarse entonces en otro proceso que transforme el H₂S en azufre elemental, disulfuro de hierro, u otra sustancia inocua.

Para extraer H₂S y CO₂ del gas natural tradicionalmente se han utilizado aminas primarias (MEA) y secundarias (DEA) ó (DGA). Durante los últimos veinticinco años se ha desarrollado el uso de solventes formulados basados en aminas terciarias (MDEA) para disminuir los consumos energéticos y reducir problemas de corrosión y degradación de los solventes. La MDEA tiene además la ventaja de tener mejor control sobre la extracción de CO₂ que las aminas primarias y secundarias. A diferencia de estas, se puede formular su reactividad hacia ese compuesto y esto es conveniente ya que para cumplir con las especificaciones de inyección a gasoducto es necesario reducir el H₂S hasta niveles muy bajos, pero es aceptable dejar hasta 2% de CO₂. Si el gas se utiliza en una turbina de gas en el yacimiento se puede dejar hasta 20 % de CO₂. La MDEA formulada permite ajustar la absorción de CO₂ al verdadero requerimiento del consumidor del gas ahorrando energía y costo de inversión.

3.1.6 Proceso Redox. (fig. 2)

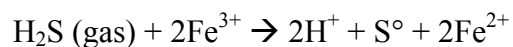
En el absorbedor de una planta REDOX se reduce directamente el H₂S del gas a azufre elemental. Las plantas de aminas, en cambio, separan el H₂S en el absorbedor y lo liberan

inalterado por la cabeza del despojador. Para satisfacer requerimientos de protección ambiental requieren una planta adicional (Clauss) para transformar el H₂S en S elemental. La dupla Amina-Clauss es económica para grandes extracciones de azufre. Pero cuando la extracción es menor que 10 ton/día el proceso REDOX puede competir seriamente. Es utilizado también para tratar el efluente de la planta Clauss.

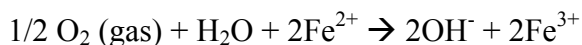
Las plantas REDOX necesitan supervisión continua y especializada de la operación para evitar altos consumos de catalizador.

El proceso REDOX utiliza un ion soluble en agua capaz de tomar las cargas negativas del ion S⁻² para formar S⁰ (Reducción del Fe³⁺) y a su vez puede transferir los electrones al oxígeno en el proceso de regeneración (Oxidación del Fe²⁺).

Las reacción de reducción ocurre en el absorbedor:



La reacción de regeneración ocurre en el regenerador:



La suma de las dos reacciones es:



que es igual a la reacción Clauss modificada.

Tanto el Fe²⁺ como el Fe³⁺ son inestables en soluciones acuosas y normalmente precipitan como Fe(OH)₃ ó FeS. Para prevenir esta precipitación se agregan agentes quelantes que mantienen a los iones Fe³⁺ y Fe²⁺ en solución. La mezcla de iones hierro y agentes quelantes es el catalizador, provisto por el licenciataria del proceso.

3.2 PROCESOS NO REGENERATIVOS

Las plantas basadas en esta tecnología son simples baterías de reactores dispuestos en paralelo o serie, cargados con reactivos ("secuestradores") sólidos ó líquidos. El proceso no-regenerativo más antiguo utilizado por los productores de gas natural es el de "esponja de hierro".

Estos procesos son utilizados para tratar gas contaminado con bajas concentraciones de H₂S que no requiere extracción de CO₂.

A continuación se realiza una descripción de un reactivo líquido, uno sólido y el tradicional esponja de hierro.

3.2.5 Reactivo líquido basado en Nitrito de Sodio (fig. 3)

Este reactivo consiste en una solución acuosa de nitrito de sodio. Esta sustancia reacciona con el H₂S cuando el gas se hace burbujear en la masa de líquido. La reacción produce partículas de azufre, que se acumulan en forma de barros, y sales de sodio y amonio que permanecen en la solución. La reacción es rápida, permitiendo altas relaciones de azufre removido/reactivo.

Los parámetros a controlar para mantener la reacción en condiciones óptimas, son, la temperatura y el pH de la solución.

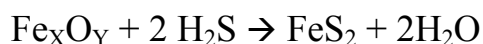
En presencia de CO₂ y O₂ (oxígeno), se pueden formar mediante reacciones paralelas, gases tóxicos de amoníaco y óxido nitroso. Si hay hidrocarburos en forma líquida en la solución, se presentarán problemas de espuma, que son evitados manteniendo la solución a mayor temperatura que el gas de entrada.

La disposición final del azufre, normalmente en una suspensión en la solución del reactivo, es el principal problema de esta tecnología. Normalmente se acumula en tambores el producto final, para realizar su disposición final cuando la cantidad lo justifique. El reactivo agotado no es tóxico ni peligroso, pero el reactivo nuevo sí lo es. Por lo tanto, si el reactivo no ha sido completamente reaccionado en la operación, cosa que puede ocurrir si se interrumpe el proceso por taponamiento del distribuidor, es un residuo tóxico en algún grado. Por lo antedicho, se debe además tomar precauciones suficientes en la manipulación del reactivo nuevo, pues es muy tóxico.

3.2.6 Reactivo sólido basado en óxido de hierro (fig. 4)

El reactivo es de tipo sólido. Consiste en una base inerte, conteniendo el reactivo de hierro propiamente dicho y otros productos químicos, y conformado en forma de gránulos de granulometría 4 - 30 mesh.

El óxido de hierro está presente en el reactivo en varias formas, y reacciona selectivamente con el H₂S y el etil y metil mercaptano formando disulfuro de hierro, según la reacción:



El rango de aplicación del reactivo sólido basado en óxidos de hierro es muy amplio en todos los aspectos. No presenta limitaciones en cuanto al caudal de gas a tratar, la presión de operación, la concentración de H₂S la cual puede variar desde algunas pocas ppmv hasta 100%, ni la cantidad de CO₂ presente en el gas. En cuanto a la temperatura, es de normal aplicación entre 0 y 90°C contando con la posibilidad de extender esta rango previo análisis del caso.

La reacción es muy rápida si el gas se encuentra saturado en agua y a una temperatura de entre 20 y 50°C, siendo estas las condiciones fundamentales que se deben controlar y asegurar para que el proceso funcione según lo previsto. La presión no tiene efecto sobre la reacción, salvo que en el mismo recipiente, la presión es inversamente proporcional a la velocidad del gas, lo que sí afecta la reacción. El oxígeno tiene un efecto acelerador de la reacción, resultando en una mayor eficiencia. La presencia de CO₂ a alta presión tiene un efecto retardador de la reacción, resultando en una menor eficiencia. Los otros componentes gaseosos encontrados en el gas natural no tienen efecto sobre el proceso. Un factor a controlar son los contaminantes en fase sólida o líquida que trae el gas, los que pueden disminuir la eficiencia del lecho. La presencia de líquidos libres en la corriente de gas aumenta la pérdida de carga, y disminuye la superficie de contacto entre el gas y el reactivo.

Con respecto a la instalación requerida, esta es muy simple y se conforma de recipientes con instrumentación sencilla y sin requerimientos de automatización. Esto hace que estas sean de rápido y fácil montaje lo que convierte al proceso en una opción muy adecuada en casos en los cuales se requiere un tratamiento inmediato del gas. Además estas instalaciones pueden ser trasladadas fácilmente haciéndolo atractivo en aplicaciones temporarias y / o no permanentes.

En cuanto a la operación, los sistemas presentan una gran estabilidad frente a las variaciones en las condiciones operativas y son muy predecibles en cuanto a la performance. Esto posibilita la verificación de diseños existentes para nuevas condiciones de proceso.

Por otro lado, el proceso requiere escasa atención por parte de operadores y virtualmente no requiere servicios auxiliares tales como aire y/o energía eléctrica. La carga y descarga del producto es un proceso sencillo el cual puede ser llevado a cabo sin inconvenientes debido a que el producto no presenta características de toxicidad que dificulten el manipuleo.

La disposición final es una de las ventajas mas notorias que presenta el reactivo sólido no regenerable ya que este puede ser dispuesto simplemente sobre el terreno sin recibir ningún tratamiento posterior, esto siempre debe ser realizado atendiendo a las regulaciones locales. Cabe aclarar que existen otras formas de disposiciones final tal como se explica en la sección siguiente.

3.2.7 Esponja de hierro.

La esponja de hierro consiste en una base orgánica de madera en forma de astillas o virutas, impregnadas del reactivo, óxidos de hierro hidratado.

Reacciona con ácido sulfídrico y mercaptanos, formando sulfuros de hierro, agua y azufre.



La reacción sólo es posible en presencia de agua, por lo que el producto debe estar siempre húmedo, a riesgo de perder su reactividad de forma permanente si se seca. La temperatura debe ser moderada, para permitir una eficiencia aceptable. El medio debe mantenerse alcalino, lo que puede requerir aditivos para corrección de pH. La velocidad debe estar entre límites definidos. Una baja velocidad puede disminuir la turbulencia del flujo de gas hasta causar un pobre contacto entre el mismo y el reactivo, con pérdida de eficiencia. Una velocidad elevada aumentará la pérdida de carga, y reducirá el tiempo de contacto por debajo del mínimo necesario para la reacción de todo el caudal de gas. Finalmente, la presión debe estar por encima de 1.,4 kgf/cm² (manométrica), pues por debajo de este límite la reacción se vuelve muy poco predecible.

Los principales problemas del proceso con esponja de hierro, que han llevado a desarrollar productos alternativos, son operativos: el proceso es en algunos casos difícil de predecir, y la remoción y disposición del producto usado es complicada y potencialmente peligrosa, por lo que se debe adoptar precauciones especiales.

El producto, en operación, se compacta bastante. Ello, sumado a que las astillas de madera se "suedan" entre sí con los subproductos de la reacción (sulfuro de hierro y azufre), hace que al final del ciclo de operación, la masa de producto dentro del recipiente forme un sólido aglomerado que exige mucho trabajo para desmenuzar y remover.

El azufre extraído del gas se transforma principalmente en FeS (sulfuro de hierro). Este compuesto se oxida muy rápidamente en condiciones atmosféricas, volviendo el hierro a óxido, y el azufre como azufre elemental. Esta reacción es exotérmica. Cuando se remueve el producto del recipiente, se debe retardar el contacto del mismo con el aire, pues la reacción de oxidación produce un aumento de temperatura tal, que puede producir quemaduras o la combustión espontánea del material, que es de madera y puede estar impregnada con hidrocarburos líquidos.

La forma de evitar esto es inundar el recipiente con agua, y luego remover el material rociando con agua permanentemente. Cuando el material se ha sacado de la torre, se lo debe esparcir en suelo inerte, y se lo debe remover a intervalos regulares, sin dejar que se seque.

4. UTILIZACIÓN DE UN REACTIVO SÓLIDO PARA LA ELIMINACIÓN DE H₂S DE GASES

Una completa descripción de la operación de desulfurización de gas utilizando un reactivo sólido no regenerable en la cual se muestran las ventajas comparativas que este presenta frente a otros procesos y las características tanto de las instalaciones requeridas, como de la operación y la disposición final del reactivo una vez reaccionado confirman al reactivo sólido como una de las alternativas que se impone fuertemente frente a las otras disponibles en el mercado a la hora de la purificación de gases del contaminante H₂S.

Para la operación descrita la cantidad de H₂S a remover por día es moderada, es decir de menos de 500 Kg/día de H₂S.

4.1 SELECCION DE LA TECNOLOGIA

Si bien el criterio de selección de la tecnología basado en la cantidad de H₂S a remover por día considera principalmente la inversión inicial y el costo operativo del proceso existen otros factores que deben tenerse en cuenta a la hora de la selección tales como, la simplicidad para la operación, la sencillez y el tamaño de las instalaciones y los equipamientos requeridos, la continuidad y la certeza de las condiciones de proceso y de los niveles de contaminante, la urgencia con la cual se requiere solucionar el problema de contaminación, como así también las características ambientales del producto tanto en su forma reaccionada como sin reaccionar y los cuidados que deberán tener en cuenta las personas que manipulen el producto.

4.2.5 Tecnología Regenerativa vs. No Regenerativa

En aplicaciones donde los Kg. de H₂S a remover por día de una corriente de gas son moderados, tanto la simplicidad operativa como el bajo costo de inversión inicial de los sistemas para eliminación de H₂S mediante un reactivo sólido no regenerable compensan ampliamente el mayor costo operativo por Kg. de H₂S removido que estos presentan frente a los procesos regenerativos. Además, un reactivo sólido pueden ser utilizados para eliminar H₂S hasta cualquier nivel de H₂S requerido a la salida ya que concentraciones cercanas a las cero ppmv son alcanzadas normalmente en estas operaciones.

4.2.6 Tecnología de Reactivos Sólidos vs. otros proceso No Regenerativa

Un reactivo sólido con mejoras desarrolladas recientemente permiten operar en una diversidad muy amplia de condiciones de operación. En comparación con los reactivos sólidos antiguamente utilizados, tales como la esponja de hierro un reactivo sólido moderno es simple, confiable, de gran flexibilidad operativa, de fácil manejo para los operadores y ambientalmente seguro.

En comparación con los reactivos no regenerables líquidos los sólidos no presentan durante la operación problemas de taponamiento en las instalaciones como tampoco posibilidad de formación de espuma y su posterior arrastre aguas abajo de la instalación. Tampoco presentan problemas en la manipulación del producto sin reaccionar ni problemas de disposición final del reactivo reaccionado el cual constituye la principal desventaja de los reactivos líquidos.

4.2 OPERACION:

4.2.5 Descripción de las instalaciones

El sistema consta de uno o varios recipientes con sus cañerías, válvulas de operación y algunos equipos complementarios necesarios para la operación. La función de los recipientes es simplemente ofrecer el medio para la contención del reactivo a través del cual se hará circular el gas.

La instrumentación de los recipientes es muy simple constando apenas de indicadores de temperatura, presión y presión diferencial a través de los lechos de reactivo. En algunos casos con mas de un recipiente la instalación de indicadores de caudal podría ser necesaria. De lo anterior se desprende que ningún tipo de automatización es requerida con relación a la instrumentación.

4.2.6 Carga del reactivo

Sobre los perfiles que soportan el lecho (ver fig. 4), se instala una chapa perforada, y dos mallas de acero inoxidable de 4 y 40 mesh. Estos tres elementos van simplemente apoyados, y a tope con las paredes del recipiente. La tolerancia en el diámetro no es crítica. Sobre las mallas, va un filtro de espuma de poliuretano, que consiste solamente en un redondo de espuma de 6 pulgadas de espesor, con una sobremedida en el diámetro de 2 pulgadas, para realizar el ajuste con las paredes.

Una vez verificada la correcta instalación de las mallas y el filtro, se debe cerrar la boca de hombre inferior.

Las bolsas que contienen el producto, de 2000 lb (900 kg) de capacidad, tienen ojales para su izaje con grúa y una manga inferior para la salida. Las bolsas son, lo suficientemente resistentes como para soportar el el manipuleo durante el transporte. Una vez en el yacimiento, las bolsas se pueden mantener en stock indefinidamente a la intemperie, con sólo depositarlas sobre los pallets utilizados para el transporte y cubrirlas con un plástico resistente a la radiación UV del sol, que evite la degradación de las bolsas y la lluvia directa.

Para cargar el producto en el recipiente se necesita una grúa con capacidad para levantar 900 kg (aunque con una grúa de mas capacidad, se pueden levantar varias, lo que hace la carga más rápida), y dos o tres ayudantes de campo. El producto se carga por la boca superior. Dos operarios parados sobre la plataforma de carga (ver fig. 4) deben mantenerse al costado de la bolsa que sostiene la grúa, y dirigir la manga de descarga por la boca de hombre. El producto cae libremente hasta el fondo del recipiente. No es necesario compactar el producto ni aplanar el cono de material a alturas intermedias. El cono sí deberá aplanarse una vez terminada la carga, sobre todo en recipientes de gran diámetro para evitar la creación de caminos preferenciales para el gas. La carga se hace por peso y siempre se diseña el recipiente para una cantidad entera de bolsas. Es recomendable hacer

un doble conteo de las bolsas vacías, para asegurar la cantidad de producto cargado en el recipiente.

4.2.7 Puesta en Marcha

Una vez cerrada la boca de hombre superior, y todas las válvulas de drenaje, venteo, y toma de muestras, se presuriza el recipiente y se hace la comprobación de pérdidas. Luego se debe purgar el recipiente del aire que contiene, lo que se logra presurizando y despresurizando el recipiente dos o tres veces, enviando el gas a antorcha. Es preferible que el gas de purga no contenga H₂S, si las condiciones de temperatura y saturación de agua no son las de operación.

En caso de que la carga haya sido efectuada con temperaturas bajo cero, y sobre todo si el producto ha sido almacenado por algún tiempo a temperaturas de congelación, se lo debe descongelar. De lo contrario no se producirá la reacción, que como sabemos, necesita de agua en estado vapor y un rango de temperaturas adecuado. Como el producto es bastante poco conductor del calor, la mejor manera de descongelar todo el lecho es con gas dulce. Haciendo pasar en pequeño caudal de gas dulce (al tiempo que se purga el recipiente) y observando la temperatura de salida hasta que llegue hasta ~5°C, se logra la descongelación.

Una vez purgado y presurizado el recipiente, se debe verificar la temperatura del gas de entrada, que simplemente debe estar dentro de los límites de diseño.

El recipiente puede ponerse ahora en operación. La remoción de H₂S es inmediata. Cuando se trate de un gas que no está saturado de agua, se debe verificar la operación del sistema de inyección de agua.

La forma más práctica y confiable de realizar las mediciones de contenido de agua y concentración de H₂S, es con tubos de medición colorimétricos y una bomba manual tipo jeringa.

Sólo resta por comprobar, una vez estabilizados el caudal y temperatura de entrada y salida el contenido de agua y H₂S de entrada y salida, las temperaturas del gas, y la caída de presión.

4.2.8 Operación

La operación es sumamente sencilla, y requiere una supervisión semanal básica y una completa mensual.

Sistema de inyección de agua: Se debe cuidar la saturación en agua del gas de entrada a la torre. Esto se logra agregando agua en exceso en el separado de entrada al sistema mediante un pico de inyección. Se retira el excedente por el fondo de la misma, asegurando de este modo que a cualquier presión o temperatura siempre se cumpla la condición de saturación,

sin enviar líquidos libres al lecho. La operación del sistema de inyección de agua está entre la comprobaciones a efectuar.

Medición de contenido de agua: No es posible predecir con exactitud el contenido de agua de saturación en un gas que tiene variaciones de composición, temperatura, presión, y H₂S, y usando tablas no siempre exactas. Para asegurar la correcta operación del lecho, se debe verificar solamente que el contenido de agua de entrada esté cercano al calculado, y sobre todo que sea mayor al de salida.

Medición de H₂S: La medición de la concentración del contaminante en la entrada, debe hacerse periódicamente para verificar que cumple con lo previsto. Al aumentar la concentración de H₂S, la vida del lecho se acorta proporcionalmente, lo que debe saberse por anticipado para prever el recambio de lecho. Se han observado picos de H₂S de hasta 3 veces el normal, sin observarse H₂S a la salida. De todos modos, un pico de contaminante de uno o dos órdenes mayor al de diseño podría producir H₂S en la salida por encima de la especificación. La medición de H₂S de salida sirve para verificar la correcta operación del sistema, y para prever el recambio. Normalmente el contenido de H₂S en la salida ha sido inferior a 0.1 ppmv durante casi todo el tiempo de operación. Llegando al final de la operación, el contenido de H₂S comienza a subir lentamente, hasta llegar a 2 ppmv, que suele ser el límite aceptable. Este aumento en la concentración de H₂S de salida toma siempre varios días, dando tiempo a preparar los elementos para el recambio de producto. Ello ha determinado que la frecuencia de las mediciones de H₂S de salida debe aumentarse en el último tercio del tiempo calculado de operación, midiéndose diariamente una vez que comienza a subir. La medición de H₂S a lo largo del lecho no ha probado ser útil, salvo en caso de cambio de las condiciones operativas. La mayoría de las veces basta con medir a la entrada y a la salida.

Temperatura: La lectura de temperatura debe hacerse con una frecuencia baja, pues el gas normalmente no experimenta temperaturas bajas.

Presión de operación: Esta lectura se hace para verificar que la velocidad del gas no sea excesivamente alta por baja presión. A pesar de que normalmente se registran picos de baja presión, no suelen observarse problemas.

Caída de presión: Esta lectura debe hacerse con una baja frecuencia, pues el caudal de la planta está medido. La caída de presión, por lo tanto, se anota y relaciona con el caudal procesado, para detectar cualquier problema de ensuciamiento del lecho, cosa que no se ha producido. La pérdida de carga en el lecho suele ser de 0.1 a 0.2 kgf/cm², y no va aumentando a lo largo del tiempo de operación.

Caudal de gas: La medición de caudal es muy útil, aunque no es obligatoria para el funcionamiento del sistema de desulfurización en sí. El total del volumen procesado, junto con las mediciones de H₂S, dan con bastante exactitud la vida restante del lecho, y la fecha probable del recambio. Por supuesto, esto es útil sólo en caso que el caudal y la concentración de H₂S sean variables.

Drenaje del recipiente: debe hacerse periódicamente, para evacuar el agua acumulada en el fondo. La cantidad de agua no es importante y es un indicador de un eficiente funcionamiento del lecho. Demasiada agua indica arrastre de agua libre, y ausencia de agua indica subsaturación del gas.

En resumen, las mediciones de agua y H₂S son las más importantes, y la frecuencia de toma de lecturas de los demás indicadores depende de la frecuencia de medición de agua y H₂S. El re activo soporta fácilmente variaciones en el caudal y en la concentración de H₂S, siendo la variable de ajuste el tiempo de vida útil de la carga.

4.2.5 Parada del Sistema

Una vez decidido el recambio del producto, se debe aislar el recipiente cerrando entrada y salida. Luego se lo debe despresurizar por la salida. Se debe purgar el recipiente del gas con H₂S, por la toxicidad del mismo contaminante, y por los problemas que ocasionan los hidrocarburos (asfixia, mezcla explosiva). Conviene hacer la purga llenando de agua el recipiente por el drenaje. Luego se debe abrir la boca de hombre superior.

4.2.6 Descarga del producto usado

Para la descarga se usa un camión volcador o tolva para recibir y transportar el producto, una bomba de agua de buen caudal y presión, un pico de manguera de bomberos o simplemente una reducción a 1/4" para crear un chorro potente, y 4 ayudantes de campo con palas.

Para recibir el producto usado, se ubica la tolva debajo de la boca de hombre inferior, y se abre la misma. El producto sale libremente al principio, y luego se lo debe ayudar con las palas, hasta remover la totalidad. Cuando el producto no ha salido libremente, se lo ha removido con el chorro de agua de la bomba desde abajo, introduciendo la reducción en el recipiente por medio de un codo. Esto se ha hecho así pues si cayera una cantidad grande de producto al mismo tiempo, podría dañar los brazos del operario que sostiene la manguera. Al final de la extracción del producto, se limpian las paredes desde arriba, con el chorro de agua. Normalmente una bomba de 15 kgf/cm² de presión de descarga y 10 m³/h de caudal. Con mayores presiones o caudales, se podría reducir el tiempo de descarga.

El producto esta empapado en agua, y conviene dejar escurrir el agua sobrante, que puede colectarse y enviarse al tanque de drenajes o a un pozo. Esta agua contiene finos del producto, que al igual que el resto del mismo, puede quedar en el suelo sin causar efectos de ningún tipo.

4.2.7 Disposición final del producto usado

La disposición del producto agotado puede hacerse directamente sobre el terreno. No se observa reactividad al aire. Se lo dispone en forma de pilas, directamente como se lo descarga de la tolva, o esparciéndolo y mezclándolo con el terreno. En este último caso se observó después de algún tiempo, vegetación nueva creciendo en el terreno mezclado.

Se han recibido reportes de usuarios del producto, donde se mencionan usos del producto usado tales como bacheo de caminos, o como material de carga para fabricación de ladrillos.

CONCLUSIONES

Como cualquier otro contaminante, el H₂S puede ser tratado de distintas maneras, algunas de las cuales eliminan el contaminante definitivamente, otras lo trasladan a otro medio, y otras lo transforman en otro subproducto contaminante.

El producto usado para la desulfurización del gas ácido presentado, resulta ser una solución final y real al problema planteado por la contaminación por H₂S.

El H₂S es completamente transformado en un compuesto inocuo, y no se producen subproductos contaminantes que trasladen el problema ambiental a otro medio.

El mismo producto usado en la desulfurización no presenta problemas para su manipulación, como tampoco presenta potencial de daño al medio ambiente o a la seguridad en el trabajo.

El proceso ha demostrado ser confiable y predecible.

Finalmente, aunque no forma parte del objeto del presente trabajo una evaluación económica de la operación con este producto, queremos hacer la siguiente mención al tema, conscientes de que cualquier solución de ingeniería real debe ser viable económicamente.

La operación del producto expuesta es de bajo costo comparado con otros productos disponibles. Como extensión a otros casos, debe mencionarse que a mayores caudales y contenidos de H₂S, la factibilidad de un proceso regenerativo se hace cada vez mayor, pues los costos de recambio de producto se hacen prohibitivos.

REFERENCIAS

FUNDAMENTALS OF GAS TREATING, Pearce, 1993 Laurance Reid Gas Conditioning Conference. The University of Oklahoma.

NONREGENERABLE H₂S SCAVENGER UPDATE. Houghton, Bucklin. 44th Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conference. The University of Oklahoma.

GRI FIELD EVALUATION OF LIQUID BASED H₂S SCAVENGERS IN KTOWER APPLICATIONS AT A NATURAL GAS PRODUCTION PLANTA IN SOUTH TEXAS. Gas Research Institute, Topical Report GRI 94/0437, 1995

WAYS TO DEAL WITH WET H₂S CRACKING REVEALED BY STUDY, Buchheim. Oil & Gas Journal, July 1990.

COST-EFFECTIVE SWEETENING OF GASEOUS & LIQUID HYDROCARBONS, Viena. The 17th International LNG/LPG/Natural Gas Conference & Exhibition. 3-6 de Diciembre 1996.

FIGURA 1
PROCESO DE AMINAS

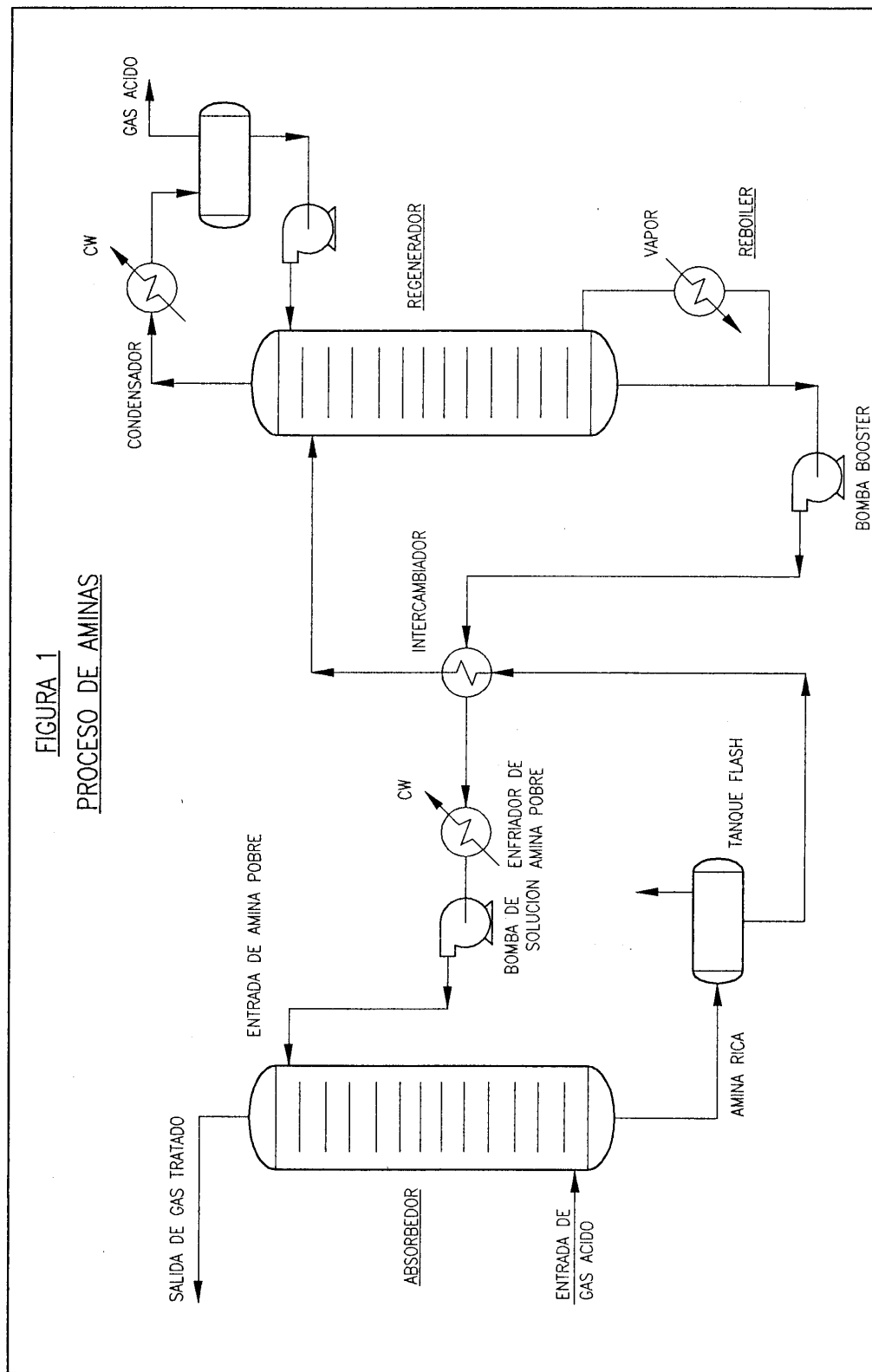


FIGURA 2
PROCESO REDOX

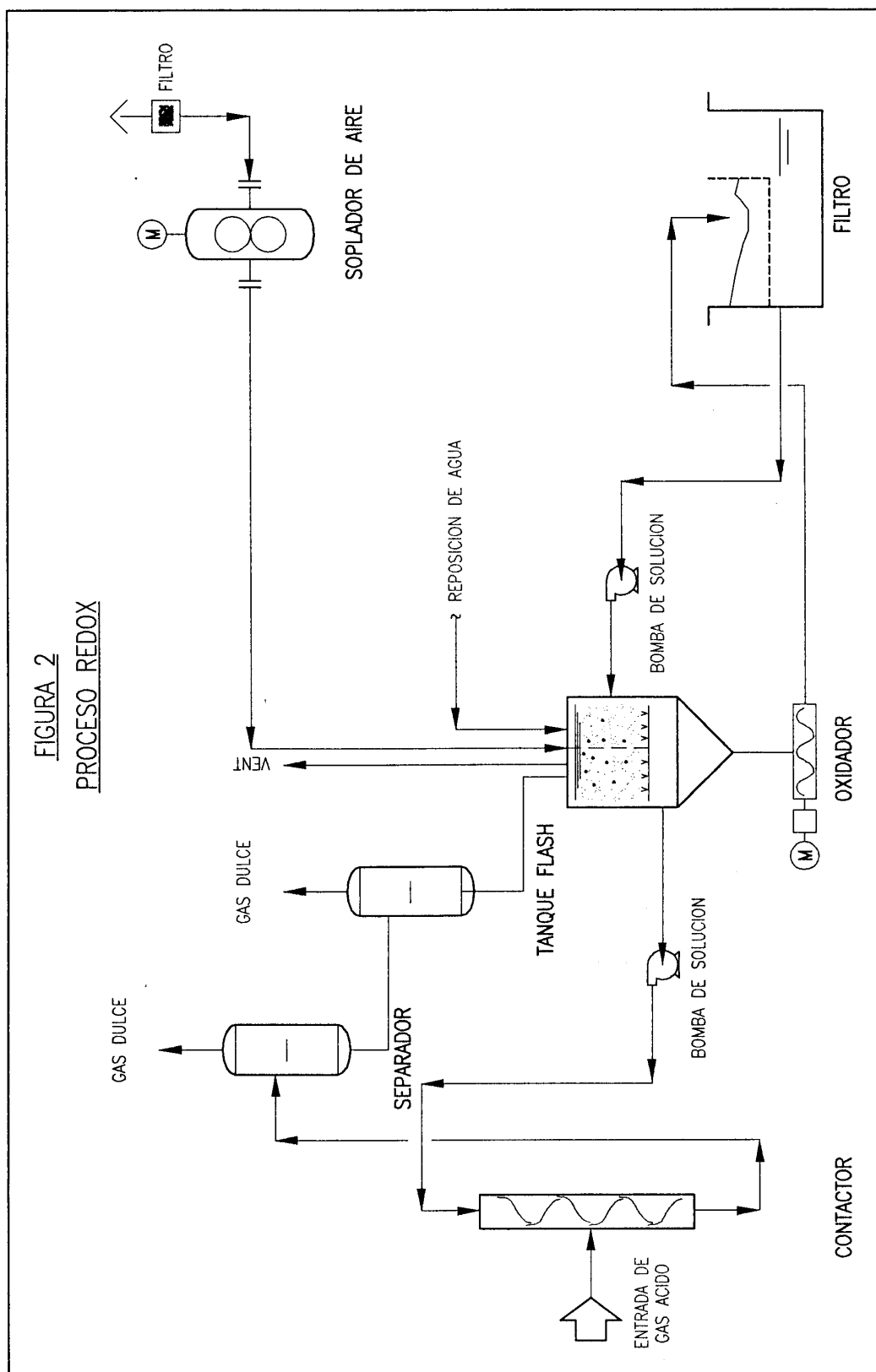
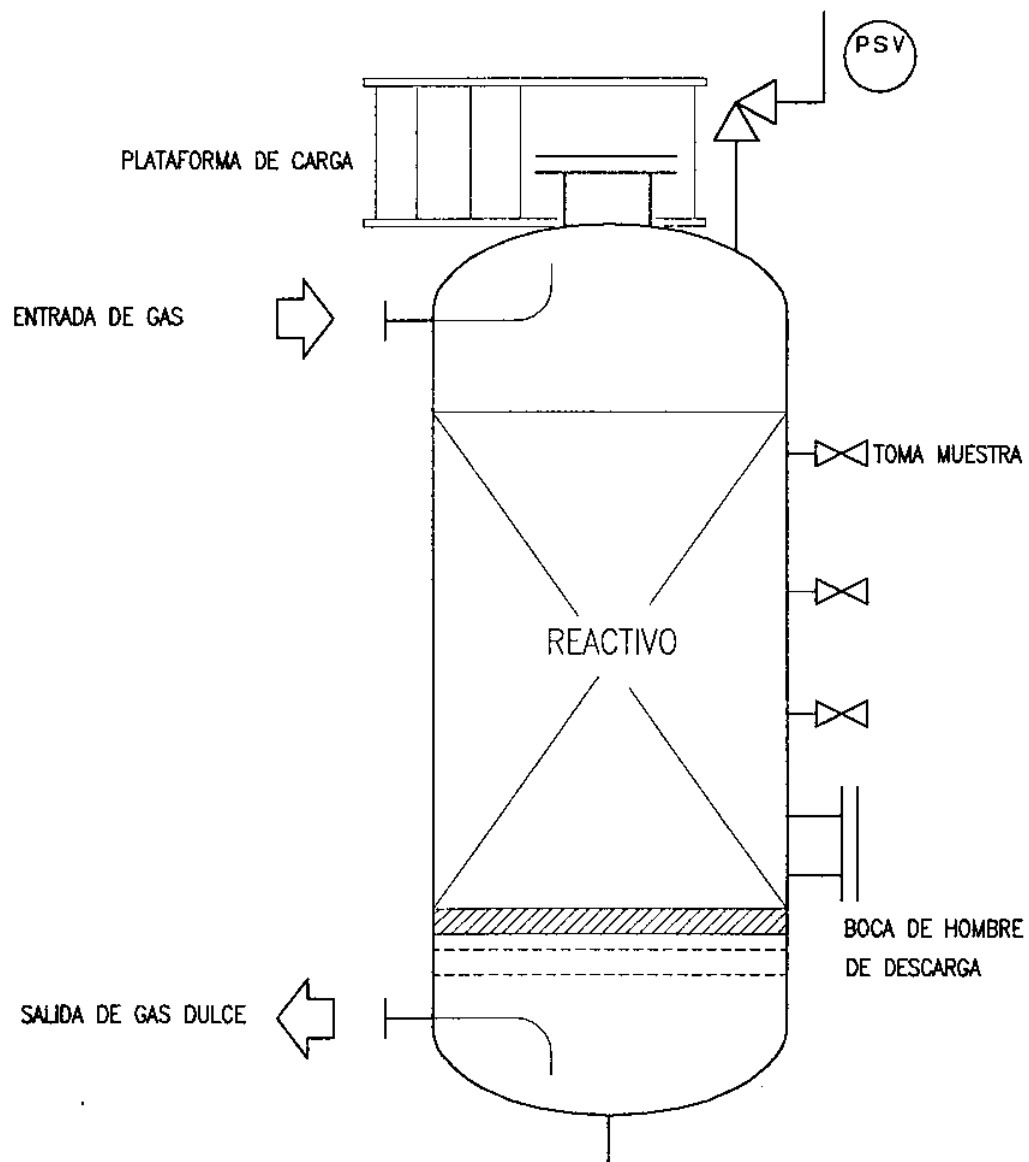
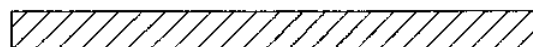


FIGURA 4
RECIPIENTE PARA SOLIDO



DETALLE DEL SOPORTE DEL LECHO



FILTRO DE ESPUMA DE POLIURETANO

MESH 40 SS

MESH 4 SS

CHAPA PERFORADA



PERFILES DE SOPORTE