

REMOCIÓN DE H₂S EN EL VENTEO DE CO₂ DE UNA PLANTAS DE AMINAS

Federico Patti y Francisco Sanchez Carelli – FLARGENT

ABSTRACT

En las plantas de aminas, el venteo de CO₂ a la atmósfera es un problema en el cual se trabaja profundamente durante la etapa de diseño realizando cálculos de dispersión de modo de evitar contaminación por el mismo a nivel de piso. Pero cuando el gas que trata la planta contiene cantidades considerables de H₂S, el mismo es venteado a la atmósfera en conjunto con el CO₂. En dicho caso, es difícil evitar, aún elevando la altura del venteo, la presencia del H₂S a nivel de suelo. Dependiendo de las ppm del mismo en el venteo, el efecto puede sentirse o bien como un simple olor a huevo podrido o bien como una seria amenaza a la salud de los operadores.

Por otra parte, Sulfatreat, reactivo sólido no regenerativo a base de óxidos de hierro, es una tecnología cuya aplicación más reconocida es eliminar el H₂S en corrientes de Gas Natural a baja y media presión previo a su inyección a gasoducto.

El objeto del presente trabajo es presentar los resultados de un análisis de tecnologías que concluyó en la selección del Sulfatreat como el proceso óptimo de remoción de H₂S en el venteo de CO₂ de una planta de aminas. Al encontrarse dicho proceso ya en operación, el trabajo no sólo analiza los aspectos teóricos que llevaron a dicha conclusión, sino que complementa con las mediciones de campo tomadas luego de la puesta en marcha.

DESARROLLO

La industria del Gas Natural posee en el dióxido de carbono (CO₂) uno de sus principales obstáculos, ya que ocasiona graves problemas en todos los estadios del proceso de tratamiento, transporte y comercialización.

Pensando en el Gas Natural como fluido combustible, un alto nivel de CO₂ aumenta el contenido de inertes reduciendo su poder calorífico, implicando una disminución de su valor de venta. Aguas arriba de los consumidores, en los gasoductos de transporte, el CO₂ también puede acarrear problemas, ya que en combinación con el agua genera ácido carbónico (H₂CO₃), que a alta presión, como en cualquier gasoducto de transporte, es altamente corrosivo y puede reducir la vida útil de las cañerías de acero al carbono. A raíz de esto, es común que los entes reguladores del mercado del Gas Natural limiten el máximo contenido admisible para poder ser comercializado, tanto a nivel domiciliario como industrial. Por ejemplo, en Argentina, a través de las disposiciones del ENARGAS, el contenido de CO₂ en el Gas Natural para consumo y/o transporte esta limitado a un 2%.

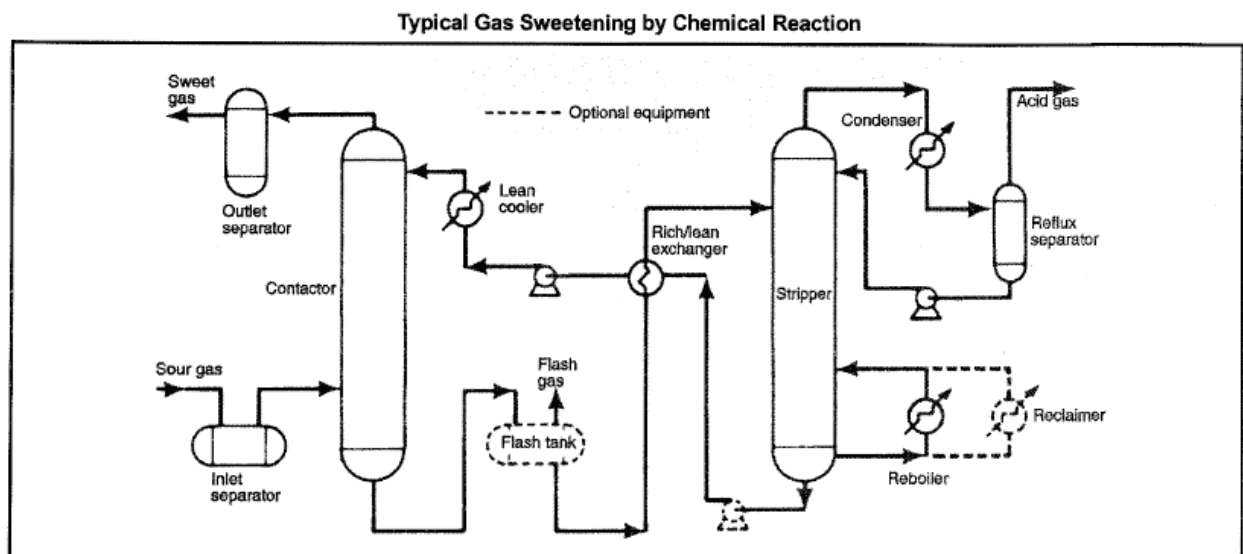
Es por ello que existen diferentes procesos de remoción del CO₂ del Gas Natural con el objeto de alcanzar los valores admisibles por las regulaciones y leyes. Uno de los más comunes es la tecnología de aminas, cuyo rango óptimo de utilización es cuando la corriente de ingreso contiene hasta un 10% de CO₂ y se le exige un 2% a la salida. Las aminas son compuestos químicos orgánicos obtenidos a partir de sustituir uno o más átomos de hidrógeno del amoniaco por radicales alquilo. En contacto con corrientes gaseosas de hidrocarburos con CO₂, la amina tiene la capacidad de absorber a este último retirándolo del gas. Este contacto entre el gas con CO₂ y la amina se produce en un equipo de transferencia de masa, usualmente conocido como columna contactora.

La amina rica en CO₂ debe ser luego regenerada, dado que el proceso consiste en un ciclo cerrado. Es decir, debe retirarse el CO₂ de la misma para poder ser nuevamente utilizada. Esto se logra en otro equipo de transferencia de masa, usualmente conocido como columna regeneradora, donde mediante el calentamiento a altas temperaturas logra desorberse el CO₂ de la amina.

El CO₂ separado de la amina es habitualmente venteado a la atmósfera, para lo cual durante el diseño de este tipo de instalaciones es habitual tomar muchos recaudos a la hora de definir la altura sobre el nivel de suelo de este venteo. Debe evitarse, básicamente, un alto contenido de CO₂ en el aire que puedan respirar los operadores de la planta, ya que el mismo reduce la

presión parcial del oxígeno en aire. Los análisis de dispersión son una confiable herramienta comúnmente utilizada en esta etapa.

En el gráfico mostrado a continuación (tomado del manual de la GPSA) puede observarse un esquema de proceso típico de una planta de aminas. La corriente de venteo de CO_2 es la referenciada como “Acid Gas” en la parte superior derecha.



Cuando el gas que debe ser tratado, además de CO_2 , contiene altos niveles de H_2S (ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno), es normal que este último acompañe al CO_2 en la corriente de venteo atmosférico. El comportamiento de la amina frente al H_2S es similar que frente al CO_2 , por lo que al ponerse en contacto con el gas, removerá ambos componentes por igual. Y al regenerarse, se despojará también de ambos.

Cuando el contenido de azufre en el gas de entrada es relativamente bajo, esta presencia de H_2S en el venteo puede sentirse sencillamente como un inofensivo olor a huevo podrido. Pero cuando el azufre a la entrada alcanza niveles mayores, el nivel de H_2S en el venteo alcanzará valores que pongan en serio riesgo la salud de los operadores de la planta. El H_2S en aire, aún inclusive en bajas dosis, puede acarrear la muerte pues al ser respirado ataca directamente al sistema nervioso. 500 partes por millón son suficientes para una pérdida de capacidad de razonamiento y equilibrio, seguido de un paro respiratorio con necesidad de rápida resucitación.

cardiovascular. Existe un marco legal que sustenta estas consideraciones, contemplado en la Ley Nacional de Residuos Peligrosos (Ley 24.051), cuyo decreto reglamentario 831/93, establece un límite máximo de emisiones gaseosas de 7,5 ppmV desde una pluma de venteo de 30 metros.

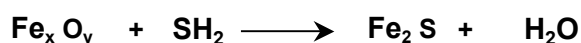
Para no depender únicamente de cálculos de dispersión a la hora de proteger la salud humana, desde hace tiempo que las compañías productoras analizan posibles tecnologías que permitan remover eficientemente y en forma sencilla el H₂S de las corrientes de venteo de CO₂ en plantas de aminas.

Si bien existen muchas tecnologías utilizadas para la eliminación de H₂S de corrientes de gas, las condiciones elementales que deben reunir para su implementación en la aplicación que se describe son restrictivas, limitando las posibles opciones. Estas condiciones son las siguientes:

- (a) Remover el H₂S convirtiéndolo a un residuo no tóxico
- (b) Ser compatibles con la composición del venteo (aproximadamente 100% CO₂ saturado en agua)
- (c) Ser aplicable a corrientes a muy baja presión
- (d) Absorber eficientemente variaciones y picos en las condiciones de operación

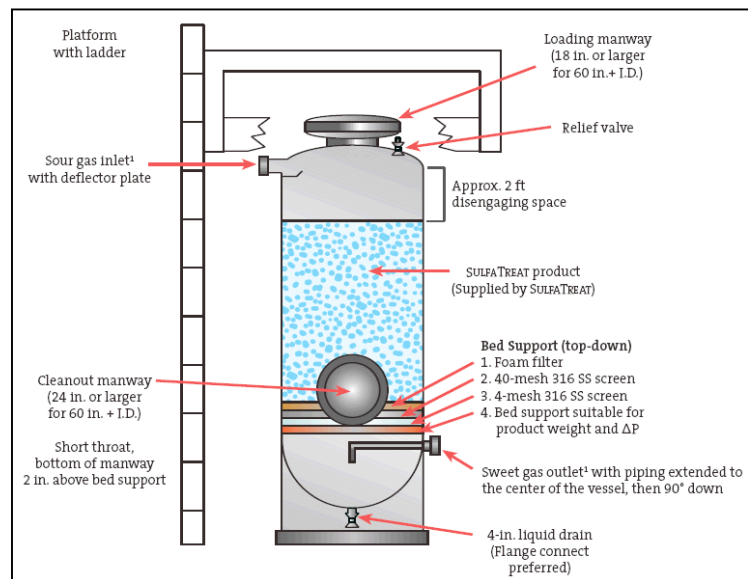
El análisis de selección de tecnologías realizado en al menos dos plantas de aminas de Argentina ha concluido que Sulfatreat, un reactivo sólido granular a base de óxido de hierro (Fe_xO_y), es la alternativa que cumple los requerimientos arriba descriptos con el menor impacto económico.

El principio operativo de Sulfatreat consiste en la reacción química entre el H₂S de la corriente gaseosa con el óxido de hierro, obteniéndose como productos el sulfuro ferroso (FeS₂), también denominado pirita, y vapor de agua. El esquema de reacción es el siguiente:

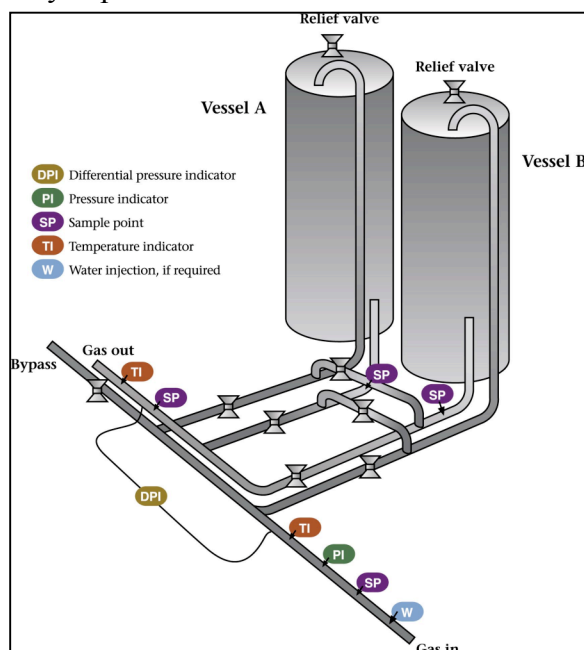


El sulfuro ferroso (Fe_2S), producto de la reacción, no es tóxico, ni corrosivo ni inflamable. La reacción es irreversible y el producto es un compuesto estable que no se descompone, por lo que el H_2S es eliminado de la corriente de gas en forma irreversible. En consecuencia el reactivo no es regenerable y debe reemplazarse cada determinado tiempo, generalmente entre uno y tres años, disponiéndose en forma de lecho sólido. El reactivo agotado constituye un residuo especial no peligroso, cuya disposición final puede realizarse en rellenos sanitarios o en caminos.

El modelo de flujo dentro de los lechos de Sulfatreat es de “tipo pistón”. El gráfico adjunto ilustra un esquema típico de un reactor de Sulfatreat. El gas ingresa por la parte superior del lecho, generando una zona de reacción que va desplazándose hacia la parte inferior a medida que el reactivo se va agotando, y sale del



reactor por la parte inferior con una concentración de H_2S que es próxima a 0 ppmV durante la mayor parte de la vida útil del reactivo. Esta característica le confiere al sistema la capacidad de absorber variaciones instantáneas de concentración y/o caudal sin necesidad de maniobras especiales o inversiones extraordinarias en el costo de operación, en términos de costo por kilogramo de H_2S removido.



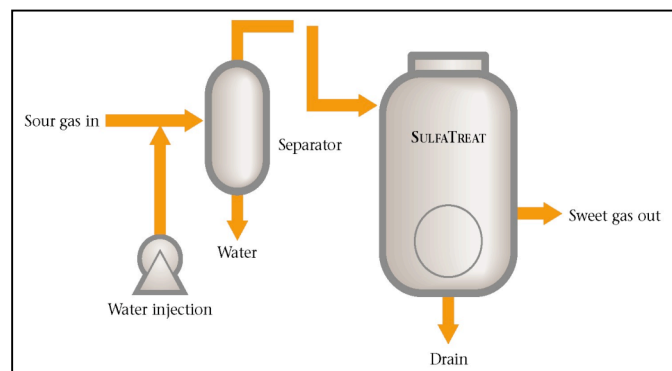
El sistema puede estar compuesto por uno o más reactores en configuraciones en serie o paralelo, con una instalación desde el punto de vista de cañerías e instrumentos muy sencilla,

tal como ilustra el gráfico adjunto. Los reactores no requieren internos especiales más allá de los que forman el soporte de lecho (perfilería, mallas y un disco de poliuretano), por lo cual conforman un sistema robusto que no requieren mantenimiento especial.

El dimensionamiento y configuración del sistema dependen fundamentalmente de la cantidad de H_2S a remover por día de operación, siendo afectado principalmente por dos variables de operación:

- (a) Saturación de Agua: el gas debe estar saturado de agua en fase vapor.
 - (b) Temperatura: la cinética de la reacción mejora a medida que la temperatura es mayor.
- Por lo tanto, con altas temperaturas de entrada se obtienen lechos más pequeños.

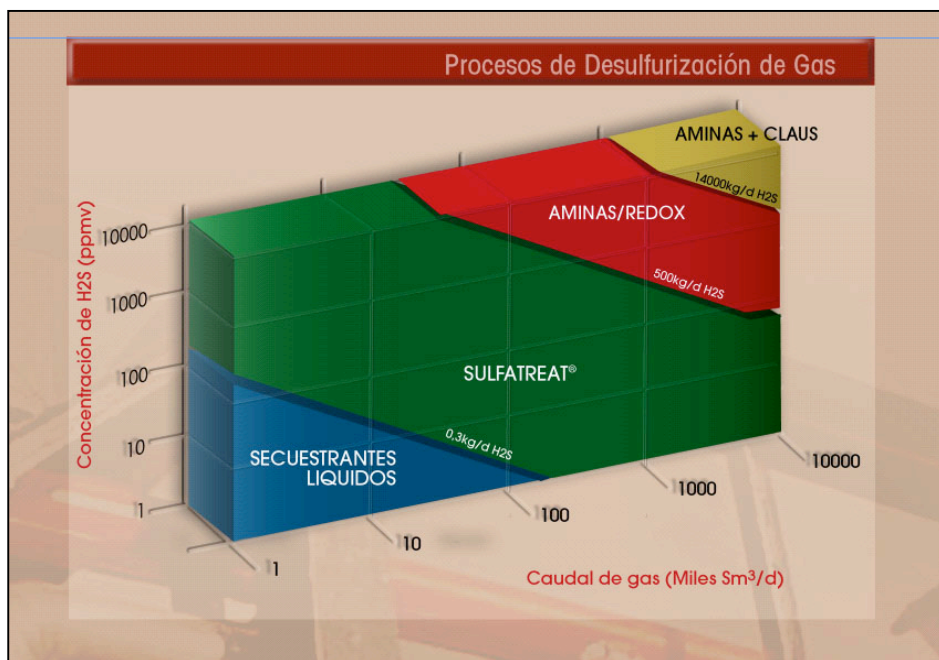
El equipamiento asociado a un reactor de Sulfatreat es también muy sencillo, justificando su preferencia operativa al no requerir ningún tipo de complejidad, como sí la tienen otras tecnología de remoción de H_2S . El gráfico adjunto ilustra un diagrama de proceso típico de una instalación de Sulfatreat. La inyección de agua busca asegurar la saturación de agua requerida y es común en algunas situaciones agregar además un calentador para aumentar la temperatura de ingreso del gas al sistema.



Sulfatreat ha desarrollado distintos tipos de reactivos basados en el mismo principio activo de óxidos de hierro y con distintas características que los diferencia para cada tipo de aplicación. Por ejemplo, hay un reactivo especial con baja pérdida de carga, otros con mayor o menor carga de principio activo por unidad de masa, otros con catalizadores incorporados que aceleran la velocidad de reacción cuando las condiciones lo requieren, etc. De este modo, la cantidad de reactivo requerido para la remoción del H_2S depende de cada diseño y del reactivo que se escoja, aunque en general varía de 8,5 a 11 kg SFT/kg H_2S .

Esta característica hace que la tecnología Sulfatreat tenga un rango de aplicabilidad que la ubica entre los secuestrantes líquidos, cuyo costo de instalación inicial es nulo a expensas de un costo de operación sensiblemente mayor, y otras tecnologías regenerativas cuya inversión inicial es alta en contrapartida con su bajo costo por kilogramo de H_2S removido.

El siguiente gráfico ilustra esos rangos de aplicabilidad, con la salvedad de que estos límites son empíricos y dependen fundamentalmente de las condiciones del mercado. Este segmento de aplicabilidad ha implicado que la tecnología esté muy difundida para el endulzamiento de gas natural, principal-



mente en sistemas instalados en las baterías de producción, previo a la compresión o ingreso a plantas de dew point ya que la reacción tiene lugar a cualquier rango de presión.

Hasta el año 2007, el 100% de las aplicaciones de Sulfatreat en Argentina respondían a lo indicado, con un caudal total procesado de aproximadamente 4.000.000 Sm^3/d distribuido en 16 aplicaciones.

Sin embargo, desde el año 2005, con la creciente tendencia del mercado del Oil & Gas hacia la seguridad operativa y con la atención enfocada en el impacto ambiental de las plantas, se comenzaron a analizar aplicaciones para remoción del H_2S del venteo de CO_2 de plantas de aminas.

Compañía MEGA, en Bahía Blanca, para la planta de aminas ubicada dentro de su complejo de fraccionamiento de etano, propano y butano, es la primera de estas aplicaciones que ha comenzado su operación en diciembre de 2007, luego de un minucioso análisis que comenzó años antes con un estudio de factibilidad y selección de tecnologías, para luego pasar a un análisis de integración a la planta de aminas existente finalizando con la construcción de la planta durante dicho año.

La correcta definición de las condiciones de diseño de la planta de remoción de H_2S fue crucial para la viabilidad del proyecto, principalmente debido a la gran dispersión de caudales y concentraciones que presenta esta corriente. Estas dos variables presentan una gran variabilidad entre sus valores máximos y mínimos, lo cual presentaba un desafío a la hora de definir los parámetros de diseño a adoptar. Originalmente, los caudales de diseño para el sistema de remoción de H_2S se habían definido en 271.000 Sm^3/d máximo y 15.000 Sm^3/d mínimo, mientras que la concentración de H_2S alcanzaba valores de 90 ppmV en su límite superior y 6 ppmV en el inferior. Sin embargo, al analizar y reordenar a información histórica de la corriente de venteo se verificó que existe una funcionalidad aproximadamente lineal entre los valores de caudal y concentración de H_2S : a mayores caudales la concentración de H_2S en la corriente de venteo disminuye y viceversa. En contrapartida, los valores de presión y temperatura son bastante estables por cuanto están controlados aguas arriba por las condiciones de operación de la columna regeneradora de la planta de aminas.

Aquí juega un papel importante la característica de la tecnología de poder absorber picos en el caudal y/o concentración sin afectar la calidad del gas tratado, durante gran parte de su vida útil. De un extenso análisis de los datos históricos y valiéndose de esta característica, las condiciones de diseño finalmente adoptadas fueron las siguientes:

PARÁMETRO	Valor
Caudal de Gas ($Sm^3/día$)	230.000
Presión Entrada Mínima (Kg/cm^2g)	0,63
Temperatura Entrada Mínima ($^{\circ}C$)	42
H_2S Entrada Máxima (ppmV)	33,5
% CO_2	98
Contenido de Agua (% saturación)	Saturado

Para estos requerimientos, la instalación necesaria para la planta de remoción de H₂S consta de dos reactores con las siguientes características:

PARÁMETRO	Valor
Cantidad de Reactores	2
Diámetro Interno (in)	160
Altura entre Tangentes (ft)	33
Masa de Sulfatreat por Reactor (lbs)	232.000
Duración Aproximada (Días)	1000

A modo de ejemplo, si las condiciones de diseño se hubiesen especificado en 271.000 Sm³/d @ 90 ppmV como se pensaba inicialmente, los requisitos mínimos de instalación serían del doble de reactores, con el consecuente impacto en la inversión inicial.

Las siguientes fotos, tomadas durante las maniobras de puesta en marcha, muestran los dos reactores de Sulfatreat y confirman la sencillez de la instalación asociada requerida.





La puesta en marcha de la planta se realizó a fines de Diciembre de 2007. Desde entonces las condiciones de operación se han mantenido a baja carga, por la estacionalidad del procesamiento de la planta de etano aguas arriba.

No obstante, los resultados obtenidos a la fecha son consistentes con los proyectados durante la fase de ingeniería del proyecto. Los niveles de H_2S se han mantenido en forma ininterrumpida por debajo de la tolerancia de medición del instrumental empleado (menor a 0.2 ppmV).

CONCLUSION

El Sulfatreat, comúnmente asociado a endulzamiento de corrientes de gas en instalaciones de tratamiento primario en el segmento del upstream, es una tecnología que puede ser eficazmente utilizada para remover H_2S de la corriente de venteo de CO_2 de una planta de aminas.

El caso de la planta de MEGA, en Bahía Blanca, es una objetiva evidencia de dicha conclusión. Los parámetros operativos obtenidos luego de su puesta en operación confirman los cálculos realizados durante la fase de conceptualización e ingeniería básica. Sulfatreat ha removido en forma eficiente el H₂S proveniente de la columna regeneradora, pudiendo manejar picos de caudal y de concentración, disminuyendo notablemente los riesgos en los operadores y en los habitantes de las ciudades vecinas ante la posible exposición a altos niveles de ácido sulfhídrico en el aire.

Datos de los autores

Federico Patti trabaja actualmente en la empresa Flargent dentro de la Gerencia Comercial. Es uno de los mayores referentes de la tecnología Sulfatreat en Argentina y trabajó en forma activa durante las etapas de ingeniería conceptual, ingeniería básica y puesta en marcha de la aplicación de Sulfatreat en Compañía MEGA. Es Ingeniero Químico graduado en la Universidad Tecnológica Nacional (UTN).

Contacto: fpatti@flargent.com

Francisco Sánchez Carelli es actualmente Gerente Comercial de la empresa Flargent y posee una experiencia de nueve años en la industria del gas y el petróleo. Durante su carrera trabajó en diferentes proyectos de ingeniería conceptual, ingeniería básica y provisión de equipos y plantas para procesamiento de gas. Es Ingeniero Químico graduado con Diploma de Honor en la Universidad de Buenos Aires (UBA) y posee un MBA realizado en la Universidad Torcuato Di Tella.

Contacto: fsanchez@flargent.com