

EFFECTOS DE LOS SECUENTRANTES DE H₂S EN EL TAPONAMIENTO DE LOS FILTROS DE ENTRADA DE LA PLANTA DE COMPRESION DE GAS MP, UBICADA EN EL COMPLEJO DE EXTRACCION JUSEPIN ESTADO MONAGAS VENEZUELA

Autor: Cristina Gonzalez, Ulises Verde

Empresa: Wilpro Energy Services

Durante el año 2007, se observó un incremento en la frecuencia de cambios de los filtros de entrada de la Planta MP, que afectó su funcionamiento. Una muestra del material adherido a los filtros, fue enviada a un laboratorio para determinar su naturaleza y origen.

Se realizaron varios análisis espectroscópicos: FT-IR (Infrarrojo con transformada de Fourier), CG/MS (Cromatografía de gas acoplada a un masa), RMN ¹H y ¹³C (Resonancia Magnética Nuclear).

En el extracto soluble en metanol, el FT-IR reveló la presencia de amidas cíclicas.

Los resultados de RMN evidenciaron la presencia de monoetanol amina (MEA), alcohól amina y sus productos de degradación.

En el extracto insoluble en metanol, el FTIR mostró presencia de grupos de amidas cíclicas, confirmando los resultados arrojados por RMN.

Finalmente se obtuvo, que la muestra contenía un 92,2% p/p de agua y elementos volátiles, 6,4% p/p de materia orgánica, compuesta por MEA, y sus productos de degradación. Estas sustancias orgánicas constituyen los compuestos activos de los secuestrantes de H₂S, que son empleados para remover H₂S del gas natural,

Estos compuestos exhiben propiedades espumantes y taponantes, que pueden producir la formación de geles que provoquen el taponamiento de los filtros de entrada a las plantas compresoras.

Introducción:

Dentro de los procesos de remoción de H₂S a través del uso de secuestrantes en la industria de gas, lo más comunes y antiguos se basan en el uso de alcanolaminas, siendo el más conocido la Monoetilendiamina (MEA); estos compuestos son usados principalmente por su buena capacidad de remoción y bajo costo. Dentro de las alcanolaminas más empleadas se encuentran: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA), Diglicolamina (DGA) y Metildietanolamina (MDEA).

En este grupo la MEA presenta la reactividad más alta y por lo tanto la mayor capacidad para remover H₂S, pero a su vez por ser poco selectiva, se conoce que reacciona con algunos compuestos de azufre y carbono, lo que puede ocasionar degradaciones de la misma. La DEA no es tan reactiva con el H₂S como la MEA, por lo tanto en algunas ocasiones es incapaz de llevar el contenido de H₂S hasta los niveles requeridos. Tiene capacidad adecuada para remover COS y CS₂, y es degradable por el CO₂.

La TEA ha sido reemplazada por la DEA y la MEA debido a su baja capacidad relativa para remover H_2S .

Actualmente el producto más usado es conocido genéricamente como Triazina. Estos compuestos provienen de la condensación de una amina (MEA) con un aldehído (metanal), donde el grado de sustitución va a variar de acuerdo al fabricante.

En virtud de los inconvenientes asociados a la formación de productos de degradación de las aminas durante los procesos de absorción del H_2S , que pueden provocar formación de geles que pueden producir taponamientos, se realizó el presente estudio en la planta compresora MP, perteneciente a la empresa Wilpro Energy Services LTD. Esta planta recibe gas rico que es enviado a través de un gasoducto de 30 pulgadas desde el Complejo Jusepin ubicado en el Estado Monagas en Venezuela, donde es comprimido el gas a 1250 Psig nominales, transfiriéndose luego el gas de alta presión a una planta de extracción de líquidos. La Planta MP presenta una etapa de separación en la entrada, una etapa de compresión de gas, también exhibe un sistema de aerofriadores de gas y un equipo de separación gas-líquido, conjuntamente con los medidores, tuberías e instrumentos relacionados con los mismos. Las instalaciones han sido diseñadas para suministrar un requerimiento tope de 130 MMSCFD (millones de pies cúbicos estándar día) a la Planta de extracción de líquidos mencionada.

La planta MP en el año 2007 comenzó a presentar una alta tasa de cambios de los filtros de entrada, los cuales se encontraban recubiertos por una capa de aspecto gelatinoso de color amarillo intenso con una porción semisólida de color negro, la cual presentaba un fuerte olor a amoníaco, característico de compuestos nitrogenados. Una muestra de estos semisólidos fue enviada a un laboratorio el cual realizó una caracterización espectroscópica que incluyó análisis de: FT-IR (Infrarrojo con transformada de Fourier), GC/MS (Cromatografía de gas acoplada a una masa), RMN 1H y ^{13}C (Resonancia Magnética Nuclear), determinándose la presencia de monoetanolamina y sus productos de degradación, los cuales provocaron un taponamiento en los filtros de entrada.

Desarrollo:

La muestra tomada correspondió a un material semisólido con dos fases, una fase líquida de color amarillo intenso, con una porción semisólida de color negro. Una fracción de esta muestra fue pesada y calcinada. De la fracción calcinada se pesaron varias porciones, a las cuales se les realizó una prueba de solubilidad con varios solventes: cloroformo, tolueno, metanol y agua destilada para determinar su solubilidad.

Luego de la prueba de solubilidad, una fracción de la muestra seca, fue extraída con Metanol, quedando dos fracciones una soluble en metanol y otra insoluble en metanol.

Finalmente ambos extractos solubles e insolubles en metanol fueron caracterizados por varias técnicas espectroscópicas, las cuales se describen a continuación:

-Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR): Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un instrumento marca Nicolet, modelo Magna 750 Serie II, operado en modo de transformada de Fourier. Se empleó un intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .

-Análisis por cromatografía de gases acoplado a un detector de masas (GCMS): El análisis se realizó en un equipo GC/MS (cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas) CHEMStation Hewlett-Packard modelo GCD plus.

-Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de 1H y ^{13}C : El espectro se obtuvo en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear marca BRUKER modelo Avance-400.

Resultados

En las pruebas de solubilidad se observó que la muestra era completamente soluble en solventes de mediana polaridad como el tolueno y el cloroformo, y parcialmente soluble en solventes altamente polares como metanol y agua. (ver tabla 1)

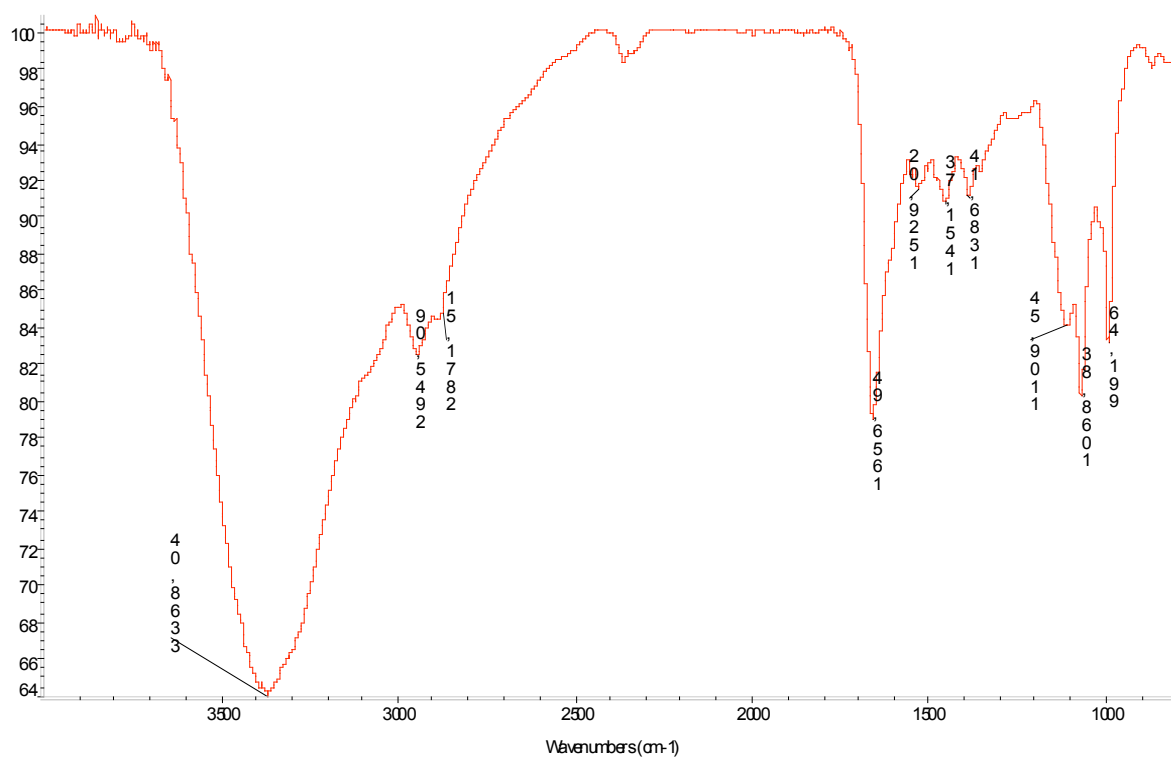
Tabla 1. Pruebas de solubilidad de la muestra.

	Tolueno	Cloroformo	Metanol	Agua
%p Solubles	100,0	100,0	29,1	29,4
%p Insolubles	0,0	0,0	70,9	70,6

Luego de las pruebas de solubilidad, una fracción de la muestra seca fue extraída con metanol, quedando dos fracciones, una soluble en metanol (coloración amarillenta) y otra insoluble en metanol (coloración negra). Ambos extractos fueron analizados por varias técnicas espectroscópicas.

Caracterización Espectroscópica de la Fracción Soluble en Metanol:

En el espectro de IR (Figura 1), se observaron bandas vibracionales características del estiramiento C-H de los grupos CH₂ y CH₃ en la región de 2950 a 2850 cm⁻¹ y la señal a 1656 cm⁻¹ que puede ser atribuible a grupos carbonilos de amidas cíclicas (lactamas) y carbamatos. El espectro también reveló en la señal de 1323 cm⁻¹ el estiramiento de C-N de lactamas presentes en el extracto acuoso, y en la banda a 1386 cm⁻¹ la tensión C-N-C atribuible a aminas cíclicas. Adicionalmente se comparó el espectro de la muestra con el espectro de la etanolamina, observándose una gran similitud. (Ver figura 2).



En el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 3), se observó un grupo de señales entre 33-88 ppm, que se pueden asignar a carbonos unidos a nitrógenos y oxígeno de alcanolamina y sus productos de degradación; tales como, oxazolidonas e imidazolidonas. Las señales más intensas a 41,6 y 59,1 se pueden asignar a los grupos NH_2CH_2- y HOCH_2- de la monoetanolamina (MEA), respectivamente. También se pueden observar señales minoritarias de trietanolamina (TEA) y dietanolamina (DEA).

Adicionalmente, en el espectro de RMN de ^{13}C entre 164 a 174 ppm, se observó un grupo de señales de grupos carbonilos de amidas y carboxilatos, que pueden asignarse a diferentes grupos carbonilos de productos de degradación de la alcanolamina, tales como 2-oxazolidona, oxazolidin-4ona, imidazolidona.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 4) se observó un grupo de señales entre 2,5 y 4,8 ppm correspondiente a hidrógenos en grupos CH_2 unidos a nitrógeno y CH_2 unidos a oxígeno. En el espectro de protones también se detectó un grupo de señales en la región aromática del espectro, entre 7,3 a 8,3 ppm, las cuales pueden asignarse a hidrógenos en anillos de imidazolina (como se indica en el espectro, Fig.3). Los carbonos aromáticos de estos compuestos aparecen en la zona entre 120 a 135 ppm, en el espectro de RMN de ^{13}C (ver Figura 4), corroborándose la presencia de estos compuestos tanto en el RMN de ^{13}C y ^1H .

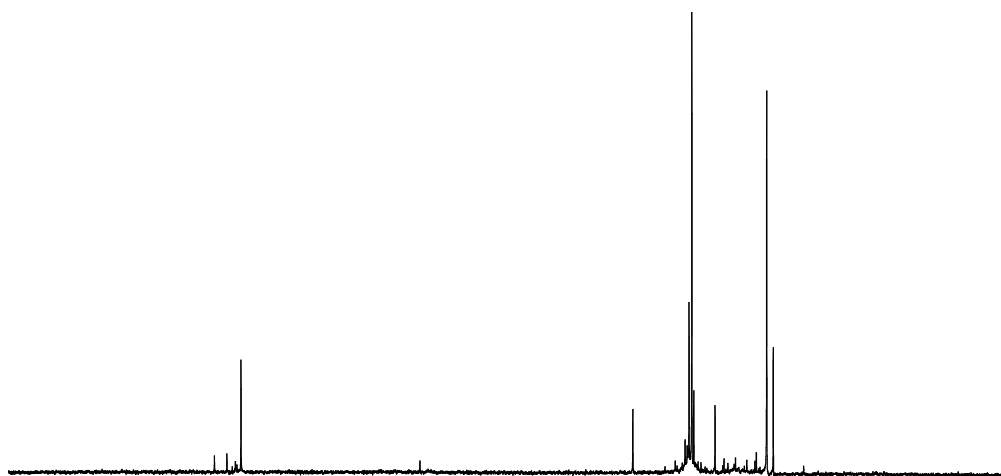


Figura 3. Espectro de RMN de ^{13}C de la fracción soluble en metanol.

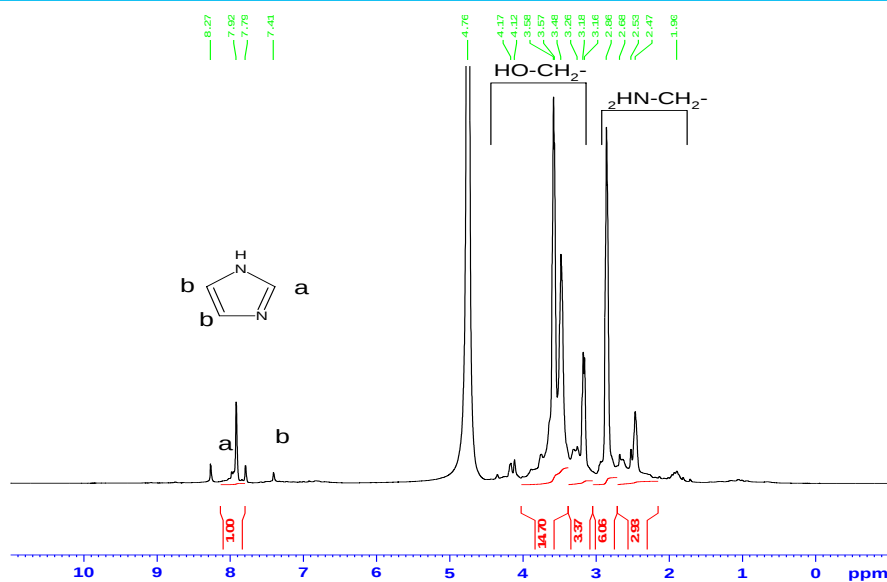


Figura 4. Espectro de RMN de ^1H de la fracción soluble en metanol.

En la figura 5, se presentan las estructuras de los principales componentes identificados en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C con sus asignaciones.

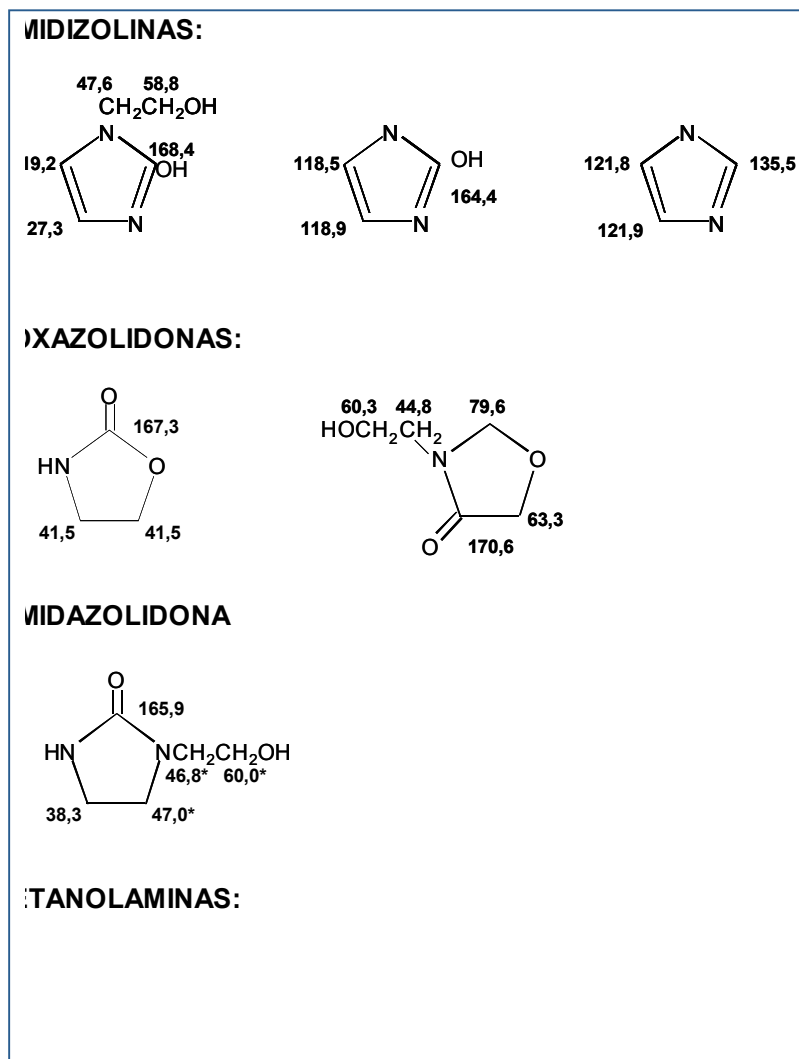


Figura 5. Compuestos identificados en la fracción soluble en metanol junto con sus asignaciones de RMN de C^{13} .

A través de los cromatogramas obtenidos por GC/MS, se detectó las señales de diversos compuestos azufrados, alcanolaminas, oxazolidinonas y alcanos. Los compuestos se identificaron por comparación con datos provenientes de una base de espectros de aproximadamente 270000 compuestos y por elucidación estructural de sus patrones de fragmentación. En la Figura 6, se observan los compuestos mayoritarios presentes en los extractos orgánicos provenientes del extracto metanólico de la muestra semisólida.

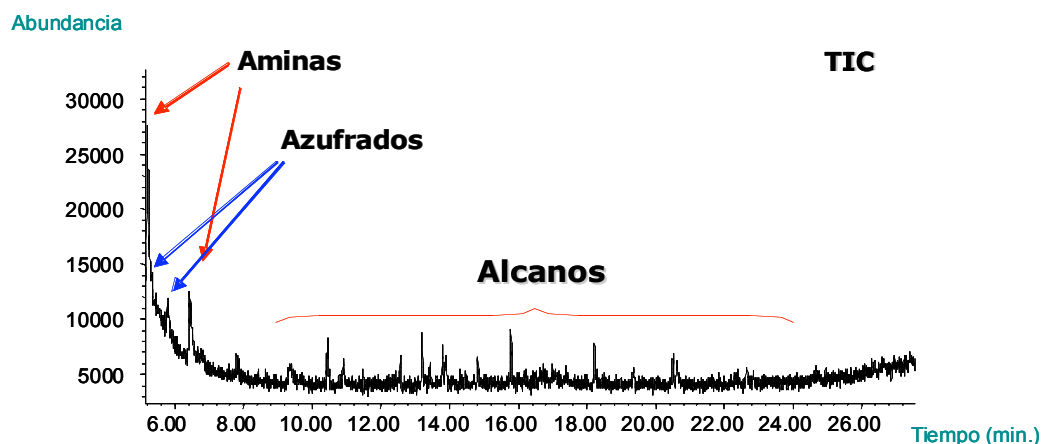


Figura 6. Cromatograma de la fracción soluble en metanol.

En cuanto a los compuestos del grupo de las aminas, se observó en el extracto la oxazolidina y 2-oxazolidinona, cuyos espectros se muestran en la Figura 8. Para los trazados de estos compuestos se seleccionaron los iones m/z 72 y 87 que corresponden a sus iones moleculares y se presentan en la Figura 7. En esta Figura se puede apreciar que ambos se encuentran en proporciones similares.

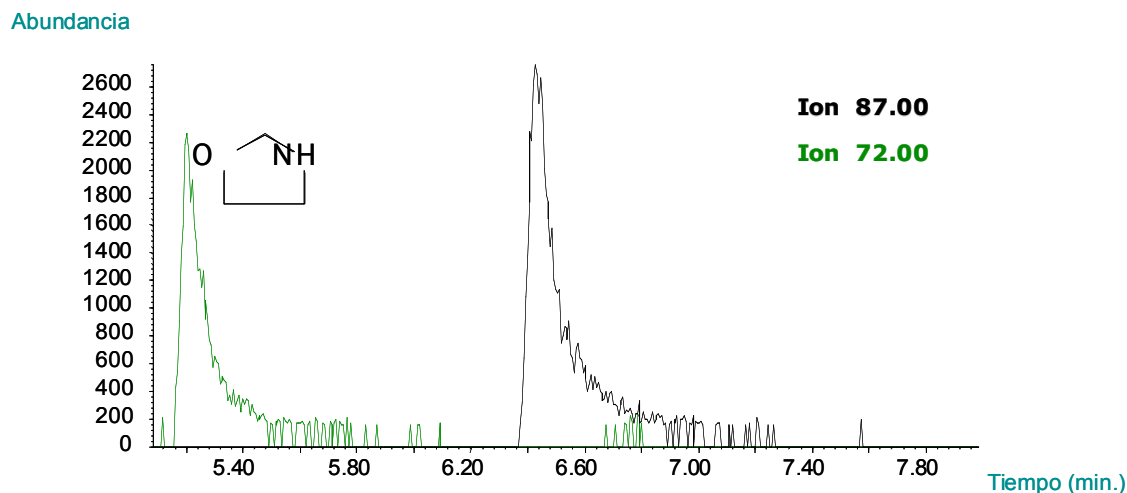


Figura 7. Fragmentogramas m/z 72 y 87 asociados a oxazolidina y 2-oxazolidinona del extracto metanólico.

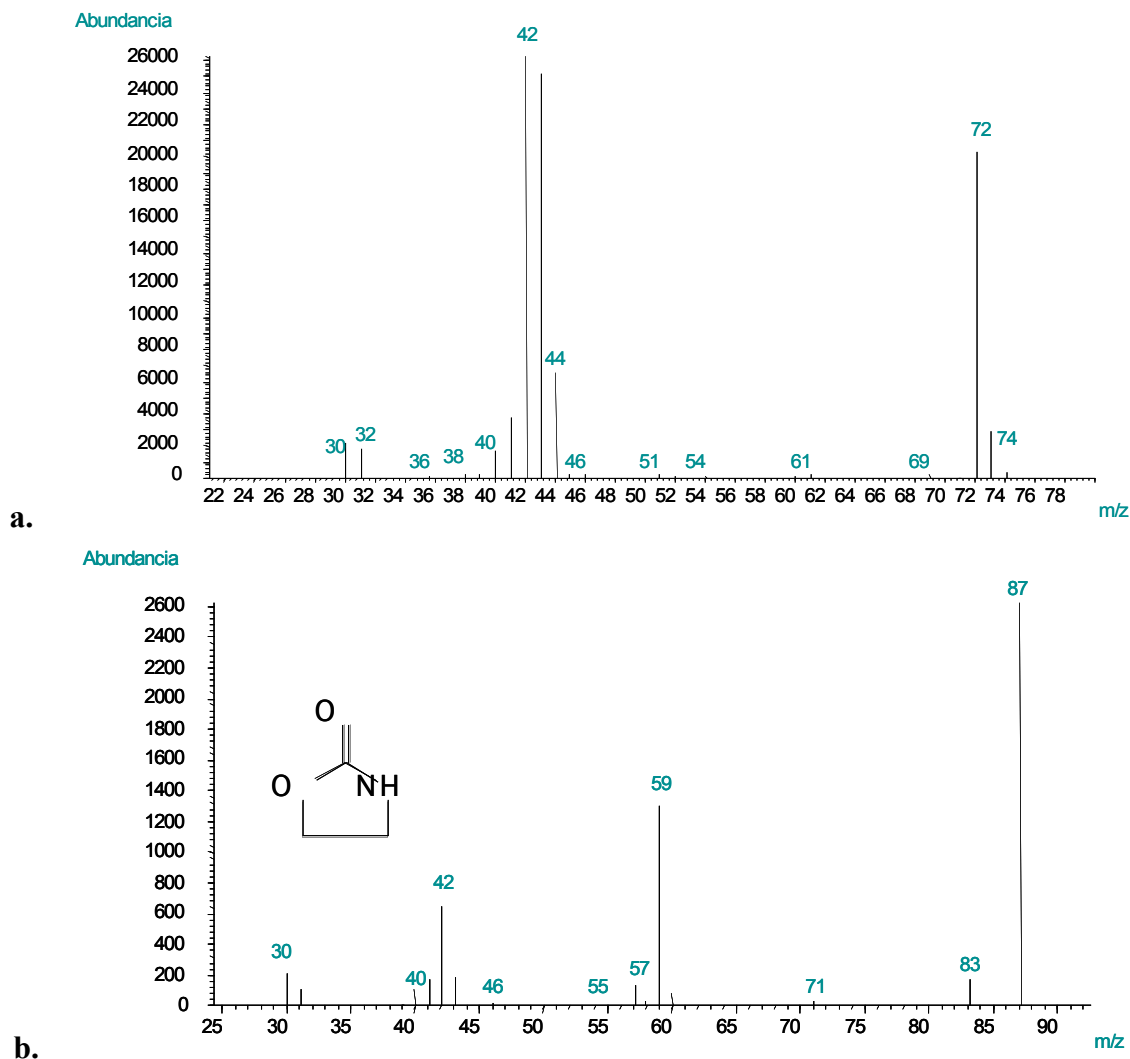


Figura 8. Espectros de masas de a. oxazolidina y b. 2-oxazolidinona.

Es importante mencionar que a través de las distintas técnicas empleadas se corroboró la presencia de señales asociadas a la monoetanolamina, y de varios compuestos productos de la degradación de las alcanolaminas, tales como 2-oxazolidona, oxazolidin-4ona e imidazolina.

Se ha mencionado en varias publicaciones las reacciones de degradación que pueden sufrir las aminas en presencia de CO_2 , O_2 , y de compuestos orgánicos sulfurosos como el COS, CS_2 a altas temperaturas.

Estas reacciones son definidas como reacciones de degradación no iónica irreversibles, siendo las más importantes:

Amina + CO_2 $\rightarrow$ oxazolidinona

Amina + COS $\rightarrow$ Ácidos carboxílicos

Aminas + O_2 $\rightarrow$ Imidazolina

Estos productos de degradación al ser menos básicos que las aminas, disminuyen la efectividad de las mismas.

Se conoce que este tipo de reacciones ocurren principalmente en las plantas de aminas, donde se han reportado formación de geles y espumas que producen finalmente taponamientos; de acuerdo a lo observado en este estudio, estas reacciones de degradación pueden presentarse en plantas compresoras que emplean secuestrantes de H_2S .

Para evitar la degradación de las aminas debe verificarse la presencia en el gas de proceso de contaminantes como: ácidos carboxílicos, hidrocarburos, impurezas (SO_2 , CS_2 , etc.), químicos del tratamiento de las líneas, entre otros, que promueven este tipo de reacciones.

Caracterización Espectroscópica de la Fracción de Insolubles en Metanol:

En el espectro IR (Figura 9), se observó que el mismo presentó, bandas vibracionales características del estiramiento C-H de los grupos CH_2 y CH_3 en la región de 2950 a 2850 cm^{-1} y la señal a 1653 y 1608 cm^{-1} que puede ser atribuible a grupos carbonilos de amidas cíclicas (lactamas) y carbamatos. Adicionalmente, el espectro exhibió absorciones intensas atribuibles a grupos hidróxilos de grupos OH, aminas y humedad en la región 3404 cm^{-1} . También se observó a 1118 y 1093 cm^{-1} los estiramientos y las deformaciones de C-O-C; respectivamente, a 1323 cm^{-1} se encuentra el estiramiento de C-N de lactamas presentes en el extracto acuoso. Mientras que la banda a 1376 cm^{-1} correspondió a la tensión C-N-C de aminas.

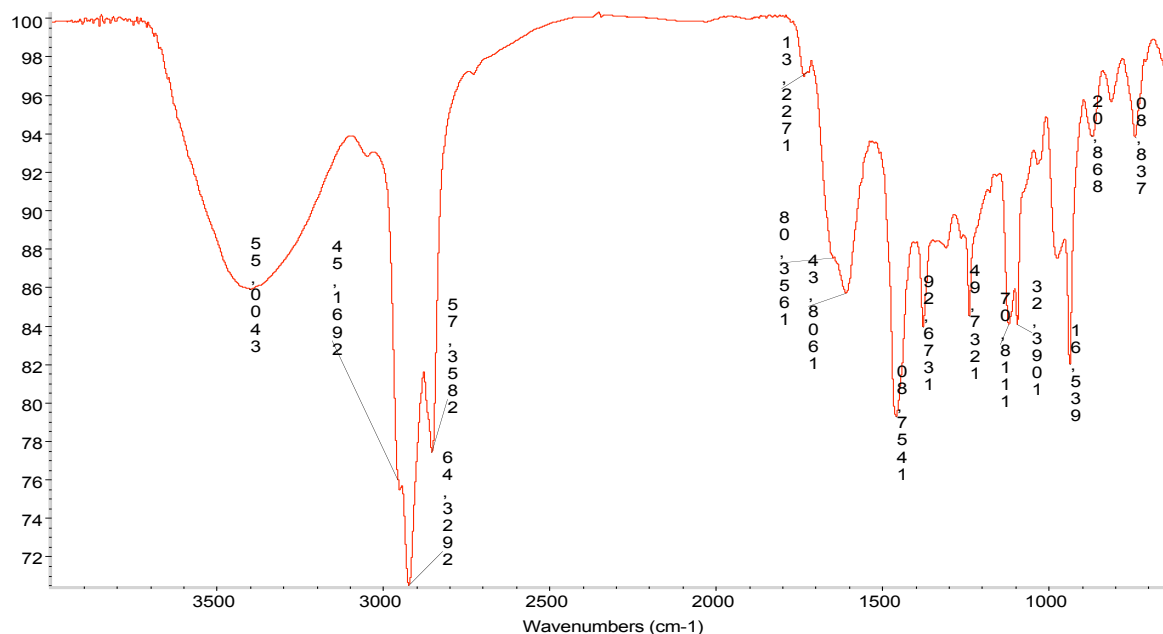


Figura 9. Espectro de FTIR de la fracción insoluble en metanol.

El espectro de RMN de ^1H de esta fracción mostro señales muy ensanchadas en la región de hidrocarburos alifáticos (entre 0 a 4 ppm), y señales muy pequeñas y anchas en la región aromática (entre 6 a 9 ppm). En esta región domina la señal a 7,2 ppm correspondiente al solvente cloroformo.

En la región alifática se observó un grupo de señales entre 2 a 4 ppm que corresponde a hidrógenos adyacentes a grupos carbonilos, y/o grupos CH_2 y CH_3 enlazados a heteroátomos

(N y O). Aproximadamente a 3,5 ppm se observa una señal ancha que puede corresponder a hidrógenos de grupos NH_2 y OH .

En el espectro de RMN de ^{13}C ver Figura 10 no se observó ninguna señal, debido a la presencia posiblemente de compuestos paramagnéticos como Fe^{3+} que pudieron interferir en la medición.

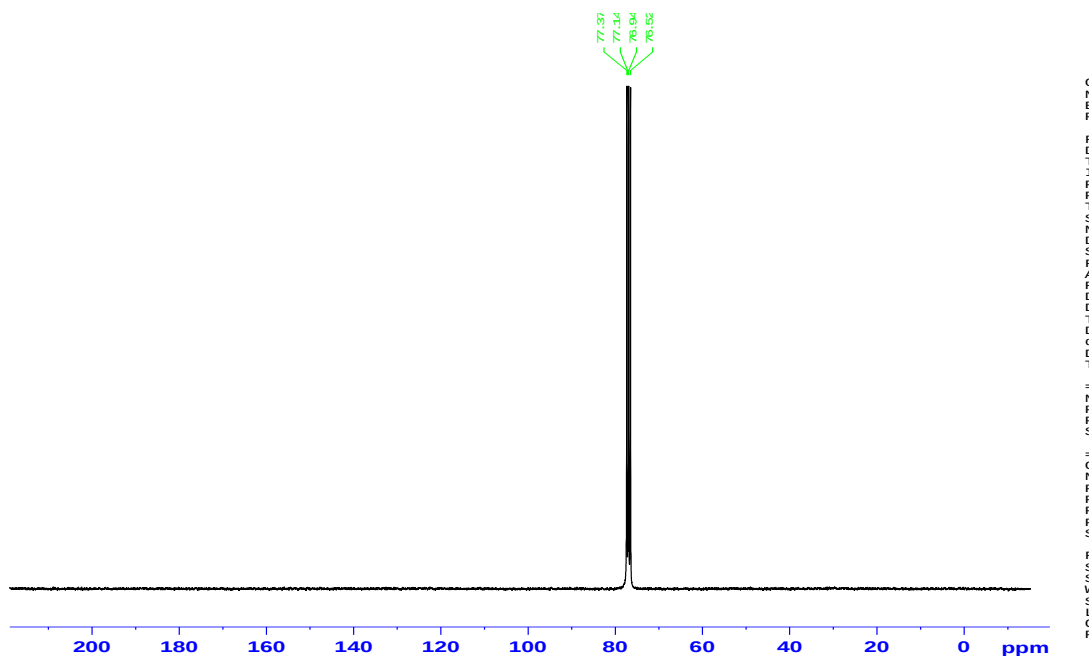


Figura 10. Espectro de RMN de ^{13}C de la fracción insoluble en metanol.

Conclusiones:

La caracterización y separación del depósito indica que está constituido por 92,2% p/p de agua y elementos volátiles. La porción orgánica corresponde al 6,4% p/p.

La caracterización de la fracción orgánica por las técnicas espectroscópicas de IR, GC/MS y RMN de ^1H y ^{13}C , mostró que esta fracción está compuesta mayoritariamente por monoetanolamina (MEA), y sus productos de degradación, tales como oxazolidonas, imidazolidonas. También se identificaron señales correspondientes a compuestos de imidazolinas.

Los fenómenos de espumación y taponamientos han sido observados en las plantas de aminas.

De acuerdo a lo mostrado en este estudio se evidencia que estos fenómenos de taponamiento por degradación de aminas, también puede ocurrir en gasoductos.

Breve CV de los autores

Cristina L. Gonzalez Guerra. Licenciado en Química, Opción Geoquímica. Universidad Central de Venezuela. Máster en Ciencia, Tecnología y Gestión del Agua. Actualmente cursando estudios. Universidad de Salamanca. Centro de Investigación y Desarrollo tecnológico del Agua. Salamanca. España. 5 años de experiencia en el control de calidad y tratamiento químico del sistema de regeneración de glicoles y deshidratación de gas natural, tratamiento y control de calidad de aguas industriales y emulsiones, soporte técnico en análisis de calidad de gas natural (cromatografía de gases y mediciones de humedad), soporte técnico en el análisis tribológico para turbinas y compresores, entre otros.

Ulises Verde Jiménez. Ingeniero Mecánico Universidad de Oriente. Especialización en Confiabilidad Universidad Simón Bolívar. 20 años de experiencia profesional, en las áreas de Turbomaquinas, Planificación y Control de Mantenimiento de Plantas de Extracción, Arranque de Plantas de Complejos de Extracción, trabajos como Ingeniero de Planta e Ingeniero de Campo en Plantas de compresión y acondicionamiento de gas natural.

Bibliografía

- G.P.A Estudios y Servicios Petroleros S.R.L. Nota técnica 1NT
- G.P.A Estudios y Servicios Petroleros S.R.L. Nota técnica 32NT
- Reporte técnico Chemiconsult GTRT-010 ,2007
- Pacheco Hector. Formación de espumas en plantas de aminas. Primeras Jornadas de Operación y Mantenimiento de Plantas de Aminas.