



Jenny Seagraves, ExxonMobil Chemical, EE. UU., y Robert B. Fedich, Essex Consulting, EE. UU., comparan las tecnologías de tratamiento de gases residuales basadas en aminas.



HITTING THE MARK

Un aspecto importante de la unidad de tratamiento de gases residuales basado en aminas y recuperación de azufre (TGTU) es maximizar la absorción de sulfuro de hidrógeno al tiempo que se minimiza la coabsorción de dióxido de carbono. El tratamiento selectivo permite la utilización completa del solvente para la eliminación del sulfuro de hidrógeno (H₂S) mediante la liberación de la capacidad que de otro modo ocuparía el dióxido de carbono (CO₂), para reducir así la tasa de circulación y aumentar la eficiencia. Actualmente existen dos tipos de tecnologías basadas en aminas utilizadas en combinación con unidades de recuperación de azufre: las de metildietanolamina (MDEA) y las de amina con impedimento estérico como FLEXSORBTM SE y SE Plus. Este artículo presentará datos para comparar la estabilidad y el desempeño a largo plazo de ambas tecnologías en unidades operativas.

Tratamiento de gases residuales y eficiencia de la eliminación de azufre

En las últimas décadas, las unidades de recuperación de azufre (SRU) tipo Claus han evolucionado para lograr un

aumento cada vez mayor de los niveles de las eficiencias de recuperación de azufre (SRE), lo que también le ha permitido a las instalaciones cumplir con los objetivos de emisión de dióxido de azufre (SO₂). En parte, estas mejoras fueron posibles gracias a la introducción de tecnologías de solventes empleadas en la sección de tratamiento de gases residuales de la SRU.

Las primeras SRU tipo Claus no tenían tecnologías aguas abajo para capturar los compuestos residuales de azufre restantes resultantes de las etapas catalíticas del proceso. En una SRU tipo Claus, el H₂S se convierte en azufre elemental que se puede utilizar para fabricar fertilizantes y otros compuestos químicos útiles. Típicamente, las SRU tipo Claus convierten a azufre elemental de 93 a 97% del azufre contenido en los flujos de alimentación.

posteriormente se agregaron¹ las TGTU a las SRU para mejorar la recuperación y reducir las emisiones de azufre. La recuperación y las emisiones de azufre están interconectadas en cuanto a que el azufre que no se recupera en la SRU se incinera para formar SO₂. El gas ácido que proviene de la TGTU se recicla de nuevo hacia la SRU para que las SRE generales sean mayores que lo que se puede lograr solo con la SRU (Figura 1).

Tabla 1. Eficiencias comunes de recuperación de azufre en todo el mundo	
	Eficiencia aproximada de recuperación de azufre
USA	~ 99,92% (250 mg/Nm ³ SO ₂)
Europa	99,5% to 99,9%
Oriente Medio	~ 99,% (500 mg/Nm ³ SO ₂)
Norma del Banco Mundial (refinación)	~ 99,98% (150 mg/Nm ³ SO ₂)
China	~ 99,98%+ (100 mg/Nm ³ SO ₂)

Tabla 2. Comparación entre la MDEA envejecida y la TGTU FLEXSORB™ SE		
	Aged MDEA	FLEXSORB SE
Concentración de aminas (% en peso)	40% en peso de MDEA 5% en peso de DEA 2% en peso de MMEA	---
Trabajo del reherbidor	X	34% de X
Tasa de vapor	X	33% de X
Tasa de circulación	X	35% de X
Deslizamiento de CO ₂ (%)	76	93
H ₂ S en gas el tratado (vppm)	<50	<10
H ₂ S en el reciclaje del gas ácido (% molar)	19	33

Tabla 3. Comparación del desempeño de FLEXSORB SE - solvente fresco vs solvente envejecido		
	FLEXSORB SE (Datos de 2010)	FLEXSORB SE (Datos de 2018)
Tasa de gas de alimentación	X	109% de X
Amina magra (°F)	85	115
Tasa de circulación	X	X
Tasa de vapor	X	114% de X
% de H ₂ S en el reciclaje del gas ácido	71.8	69
H ₂ S en amina tratada (vppm)	90	<50
Deslizamiento de CO ₂ (%)	90	88

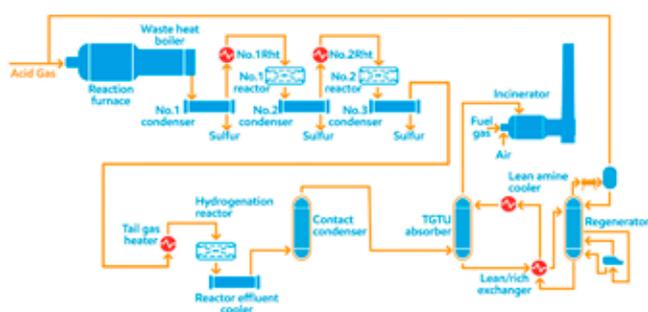


Figura 1. Complejo SRU típico, se destaca la TGTU.

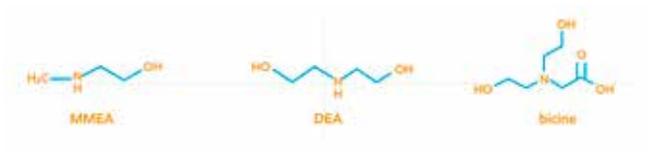


Figura 2. Impurezas típicas de la MDEA.

A finales de la década de 1970, los reactivos de aminas como la diisopropanolamina (DIPA) y la MDEA surgieron como solventes selectivos para el tratamiento del H₂S. Cuando se aplicaron a las TGTU, estos solventes mejoraron las SRE a más del 99,5%. De estas dos aminas, la MDEA se utiliza más ampliamente, ya que la DIPA nunca obtuvo una amplia aceptación debido a su menor selectividad para H₂S y su mayor propensión a degradarse. Durante la década de 1980, en Exxon Research and Engineering desarrollaron una clase de compuestos conocidos como aminas con impedimento estérico y a partir de ellas evolucionaron hacia la tecnología FLEXSORB SE y SE Plus. Estos solventes ofrecieron varios beneficios que sobrepasan a los de MDEA, incluida la capacidad de lograr especificaciones más bajas de H₂S con mayor capacidad de absorción, así como también un menor consumo de energía y una estabilidad mejorada del solvente.

A medida que se adoptan normas de emisión más estrictas en todo el mundo, ha surgido un creciente interés en el uso de FLEXSORB SE / SE Plus y la próxima generación de aminas con impedimento estérico para cumplir con las nuevas regulaciones ambientales. A medida que se diseñan o modifican más SRU para una mayor recuperación de azufre, en la actualidad muchos se están enfocando en el estándar del Banco Mundial de 150 mg³/Nm³ de SO₂ (aproximadamente más del 99,98% de SRE).^{2,3} En determinadas regiones, actualmente se han establecido objetivos de emisión inferiores a 100 mg/Nm³ (Tabla 1).

Durante más de 35 años, la elección del solvente para cumplir con el objetivo de bajos niveles de H₂S en las TGTU ha estado entre la MDEA y las aminas con impedimento estérico. Si bien la MDEA se ha utilizado ampliamente y cumple con la mayoría de los requisitos de tratamiento, FLEXSORBSE / SE Plus se ha seleccionado principalmente porque puede reducir los costos totales del ciclo de vida del proyecto y es capaz de cumplir con las especificaciones H₂S incluso bajo altas temperaturas de funcionamiento. Este solvente se ha utilizado para solucionar los cuellos de botella en las SRU / TGTU existentes en ExxonMobil y en las instalaciones de los licenciatarios en todo el mundo. También se ha desplegado tanto en unidades de azufre a pequeña escala, como en algunas de las más grandes instalaciones de procesamiento de gas a nivel mundial ubicadas en el Medio Oriente. En ciertas aplicaciones, la tecnología cumple con menos de 10 ppmv H₂S en el techo del absorbedor o aproximadamente 99.99% + SRE.

Las siguientes secciones proporcionan la experiencia operativa de ExxonMobil con unidades de MDEA y SE/SE Plus. Los datos compararán la estabilidad de los solventes y el desempeño a largo plazo de las dos tecnologías.

Historias de caso y comparaciones

Caso 1

Una TGTU estuvo operando durante varios años con MDEA y el análisis mostró que se habían acumulado una serie de impurezas en el solvente. Las impurezas incluían productos de degradación como dietanolamina (DEA), monometiletanolamina (MMEA), así como también sales termoestables (HSS) y bicina, un aminoácido derivado de la MDEA.

Con el fin de prevenir la acumulación excesiva de HSS y las consecuencias de la corrosión debido a la acumulación de

Tabla 4. Comparación del ahorro de energía para el cambio de solventes

Solvente	MDEA	FLEXSORB SE Plus
Tasa de circulación	X	60% de X
Alquiler de enfriadores en verano	Yes	No
Tasa de vapor	X	79% de X
Costos del vapor	X	79% de X

Tabla 5. Comparación del desempeño de la planta para el cambio de solventes

Solvente	MDEA	FLEXSORB SE Plus
Tasa de alimentación del gas ácido a la SRU	X	138% de X
Tasa de circulación	X	60% de X
Tasa de fugas de H ₂ S (vppm)	358	19
Deslizamiento de CO ₂ (% de la alimentación)	50	87
H ₂ S en el reciclaje del gas ácido (% molar)	23	71
Tasa del gas reciclado a la SRU	X	71% de X
Temperatura de la amina magra (°C)	34,3	36

bicina, el solvente tenía que recuperarse regularmente con una unidad de recuperación de intercambio iónico. Aunque las HSS y la bicina se eliminan mediante intercambio iónico, los productos de degradación como la DEA y la MMEA no se eliminan mediante este método. Se sabe que la DEA y la MMEA son aminas no selectivas, que absorben tanto H₂S como CO₂. Después de años de recuperación, se han acumulado cantidades significativas de estas aminas (5% en peso de DEA y 2% en peso de MMEA) hasta el punto de causar una disminución en el deslizamiento de CO₂, lo que resulta en un aumento del uso de energía. La unidad tenía que operar el reherbido a una tasa de vapor cercana a la máxima para cumplir con los objetivos de tratamiento.

Luego, se llevó a cabo un estudio para determinar el impacto del cambio desde la MDEA. La solución FLEXSORB no se degrada para formar DEA y MMEA, y por lo tanto el desempeño de la selectividad de H₂S no disminuiría con el tiempo.

La Tabla 2 muestra los resultados del estudio y la capacidad que se puede recuperar con un cambio. Otras mejoras incluyen un menor consumo de vapor, reducción en la tasa de circulación y niveles más bajos de H₂S en el gas residual hacia el incinerador.

Caso 2

En contraste con el caso 1, una TGTU de tamaño similar funcionó con FLEXSORB SE durante ocho años. El análisis de la muestra de solvente mostró poca acumulación de sales termoestables a lo largo del tiempo, y ninguna acumulación de DEA y MMEA con el tiempo. Nunca se reemplazó el solvente en esta TGTU y no se requirió recuperación durante este período de ocho años. La tasa de reposición solvente fue baja. En la Tabla 3 se compara el desempeño de la unidad poco después de su puesta en marcha en 2010 con el desempeño ocho años después.

Caso 3

La TGTU de una refinería de la costa del Golfo de los Estados Unidos estuvo operando con el solvente MDEA desde su puesta en marcha inicial. Las emisiones de SO₂ del oxidante térmico limitaban la capacidad de azufre durante los meses de verano. Esta limitación requería el alquiler de al eliminar la necesidad

enfriadores cuando se utiliza MDEA para reducir el nivel de H₂S en el gas tratado que va al incinerador. La unidad también tenía problemas de corrosión en la carcasa del reherbido y la torre de absorción, lo que resultaba en reemplazo frecuente de los tubos del reherbido y un reemplazo de la carcasa de la torre. Se realizó un estudio para cuantificar los incentivos de un cambio de solvente con el objetivo de reducir los costos operativos y aumentar la confiabilidad. El estudio determinó que un cambio de solvente se justificaría en función del aumento de la selectividad de H₂S (o deslizamiento de CO₂) de SE Plus sobre la MDEA. Mejora de la selectividad resulta en menos CO₂ reciclado de vuelta a la parte delantera de la SRU Claus, descargando así la SRU, para crear capacidad adicional. El nuevo solvente también lograría un nivel más bajo de H₂S en el gas tratado a la misma temperatura de la amina magra de la MDEA. El cambio se tradujo en un ahorro de energía debido a la menor tasa de circulación. Se hicieron ahorros adicionales

de enfriadores durante los meses de verano, y se redujeron los costos de mantenimiento en los reemplazos de intercambiadores de calor.

Conclusiones

La MDEA y aminas con impedimento como FLEXSORB SE / SE Plus se utilizan en las TGTU para mejorar las SRE y reducir las emisiones de SO₂. Los estudios de caso muestran que las aminas con impedimento proporcionan mayor capacidad y menor consumo de energía que la MDEA. Con el tiempo, la MDEA se degradó para formar otros componentes que afectaron negativamente su desempeño, lo que aumentó los costos a medida que se requerían servicios de recuperación. En contraste, la amina con impedimento exhibió una buena estabilidad con el tiempo, lo que mantuvo su desempeño a largo plazo:

- Menor tasa de circulación de solventes, lo que resulta en menores costos de energía.
- Tamaños más pequeños de los equipos de la unidad.
- Se hizo posible una disminución simple de los cuellos de botella de la TGTU con un cambio de solvente a aminas con impedimento.
- Menores costos del ciclo de vida.
- Experience with large SRU/TGTU train sizes of over 1000 tpd.

El incremento en la flexibilidad operativa y la fiabilidad de FLEXSORB SE en comparación con la MDEA compensa los menores costos de sustitución de solventes para la MDEA. 

Referencias

1. CHOW, T., D'HAENE, P., FLOWERS, J., HALON, G., KIMTANAS, C., NASASTO, E., SCHENDEL, R., and WONG, V., 'Fundamentals of Sulfur Recovery', Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, US, 2011, (edited in 2015 by KELLER, A., GRIGSON, S., JENSEN, D., LARUE, K., and OYEDEJI, A.).
2. 'Environmental, Health, and Safety Guidelines For Petroleum Refining', International Finance Corp. – World Bank Group, https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/Topics_Ext_Content/IFC_External_Corporate_Site/Sustainability-At-IFC/Policies-Standards/EHS-Guidelines
3. 'Environmental, Health, and Safety Guidelines For Natural Gas Processing', International Finance Corp. – World Bank Group, https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/Topics_Ext_Content/IFC_External_Corporate_Site/Sustainability-At-IFC/Policies-Standards/EHS-Guidelines