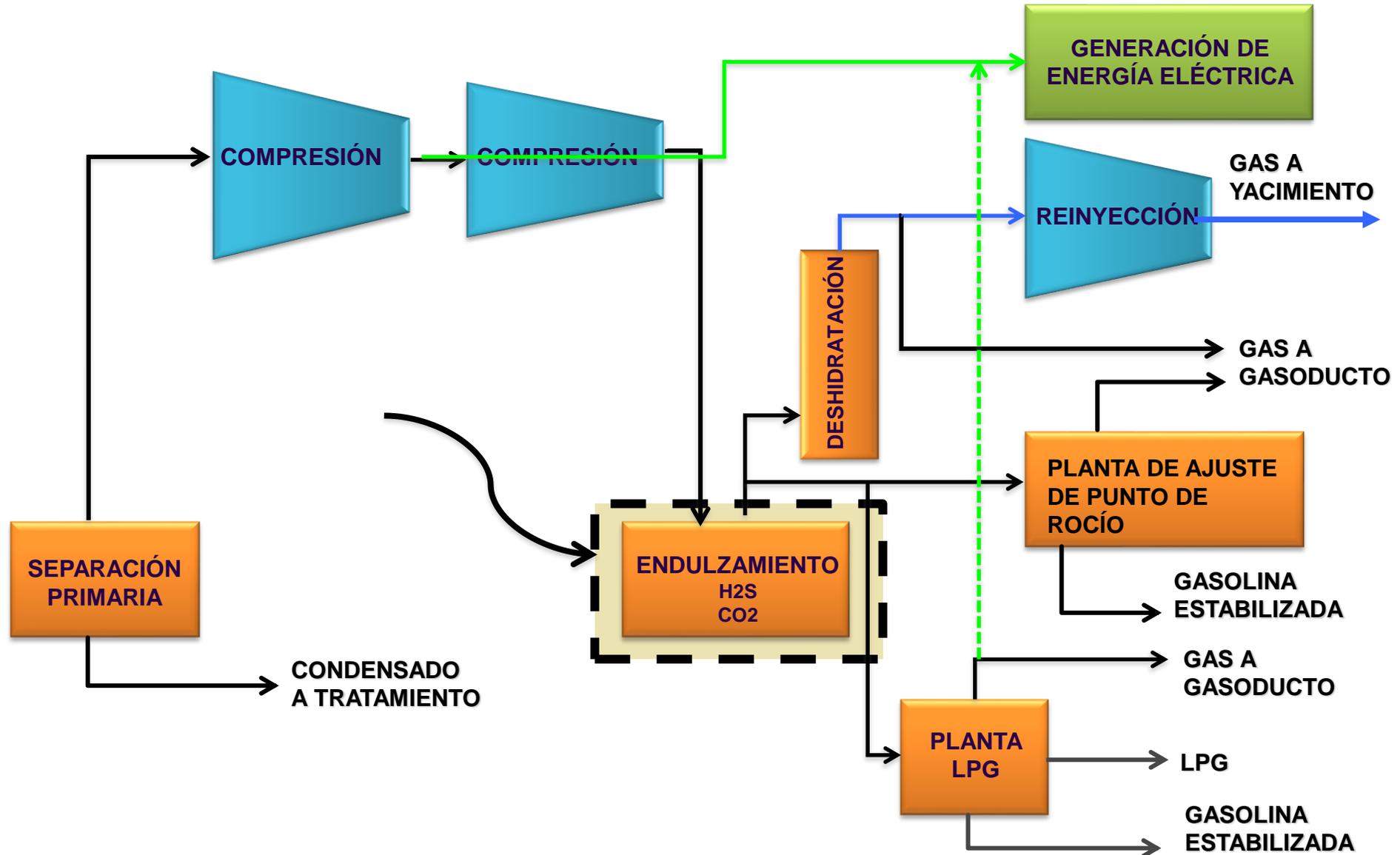


## **7.- ENDULZAMIENTO**

# ESQUEMA TÍPICO DE PROCESAMIENTO



# Endulzamiento

- **DEFINICIÓN** : Remoción de los componentes que hacen que un gas sea ácido.

Se entiende por Gas Ácido a todo aquel gas con contenido de **CO<sub>2</sub>** y compuestos sulfurados (**H<sub>2</sub>S**, **RSH**, **CS<sub>2</sub>**, **COS**) superiores a los admitidos por las normas de transporte y/o seguridad personal y ambiental

En Argentina, los contenidos máximos para entrar en gasoductos troncales están dados por el ENARGAS:

**CO<sub>2</sub>: 2% (vol)**

**H<sub>2</sub>S: 3 mg/Sm<sup>3</sup> (= 2,1 ppm vol)**

**Azufre total: 15 mg/Sm<sup>3</sup>**

- **OBJETIVOS**

- Evitar corrosión en equipos y cañerías bajo ciertas condiciones
- Reducir las concentraciones de acuerdo a límites perjudiciales al ser humano y al medio ambiente

## ▪ **FACTORES EN LA SELECCIÓN DEL PROCESO**

- **TIPOS DE CONTAMINANTES A SER REMOVIDOS**
- **LA CONCENTRACIÓN DE LOS CONTAMINANTES Y EL GRADO DE REMOCIÓN REQUERIDO**
- **LA SELECTIVIDAD REQUERIDA**
- **EN CASO DE ELIMINACIÓN DE SULFUROS, SI SE REQUIERE O NO, LA RECUPERACION DE AZUFRE COMO TAL**
- **RELACIÓN INVERSIÓN-BENEFICIOS DE LOS PROCESOS SELECCIONADOS**

# Endulzamiento

## FACTORES DE CONVERSIÓN

	<b>H2S</b>	<b>CO2</b>
<b>Peso molecular</b>	<b>34,08</b>	<b>44,01</b>
<b>1% molar</b>	<b>10.000 ppmv</b>	<b>10.000 ppmv</b>
<b>1 ppmv</b>	<b>1,44 mg/Sm3</b>	<b>1,86 mg/Sm3</b>
<b>1 mg/Sm3</b>	<b>0,696 ppmv</b>	<b>0,539 ppmv</b>
<b>1 grain/100 SCF</b>	<b>15,8 ppmv</b>	<b>12,3 ppmv</b>

Ejemplo:

$$3 \text{ mgr H}_2\text{S/Sm}^3 = 2,1 \text{ ppmv H}_2\text{S}$$

# Endulzamiento

- **CALCULO DE LA CANTIDAD DE H2S**

$$S \text{ (kg H}_2\text{S/día)} = 1,44 \text{ Q}_{\text{gas}} \text{ (MMSCMD)} \times (\text{ppmv SH}_2)$$

**Ejemplo:**

$$\text{Q}_{\text{gas}} = 300.000 \text{ Sm}^3/\text{día}$$

$$\text{SH}_2 = 200 \text{ ppmv}$$

$$S = 86,4 \text{ kg H}_2\text{S/día}$$

# Endulzamiento: PROCESOS

- **Absorción:** con solventes químicos (Aminas, Carbonato de Potasio o Solventes específicos). Proceso regenerativo, donde el gas es circulado en una torre de platos o relleno a contracorriente de dicho solvente el cual irá absorbiendo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SH}_2$  y los compuesto de azufre en general.
- **Adsorción:** selectiva con tamices moleculares. Proceso en el cual se aprovecha la capacidad para adsorber selectivamente ciertos gases en su superficie altamente porosa.
- **Membranas:** se aprovecha la particularidad de ciertos polímeros de retener los hidrocarburos y dejar pasar los gases ácidos y el vapor de agua por mecanismos de difusión y/o capilaridad (permeabilidad). La fuerza impulsora es la presión parcial del gas ácido que se quiere extraer.
- **Proceso de esponja de hierro (específico para el  $\text{SH}_2$ ):** El sulfuro de hidrógeno reacciona químicamente con el óxido férrico formando sulfuro férrico. Cuando el lecho ha reaccionado totalmente debe procederse a su recambio.

*Hoy en día se han desarrollado variantes patentadas mas eficientes y ecológicas, tales como el Sulfatreat, el Sulfachek y el Sulfa-Scrub. Estos procesos son muy eficientes, económicos y prácticos para pequeñas cantidades de  $\text{SH}_2$  y compuestos de azufre en general.*

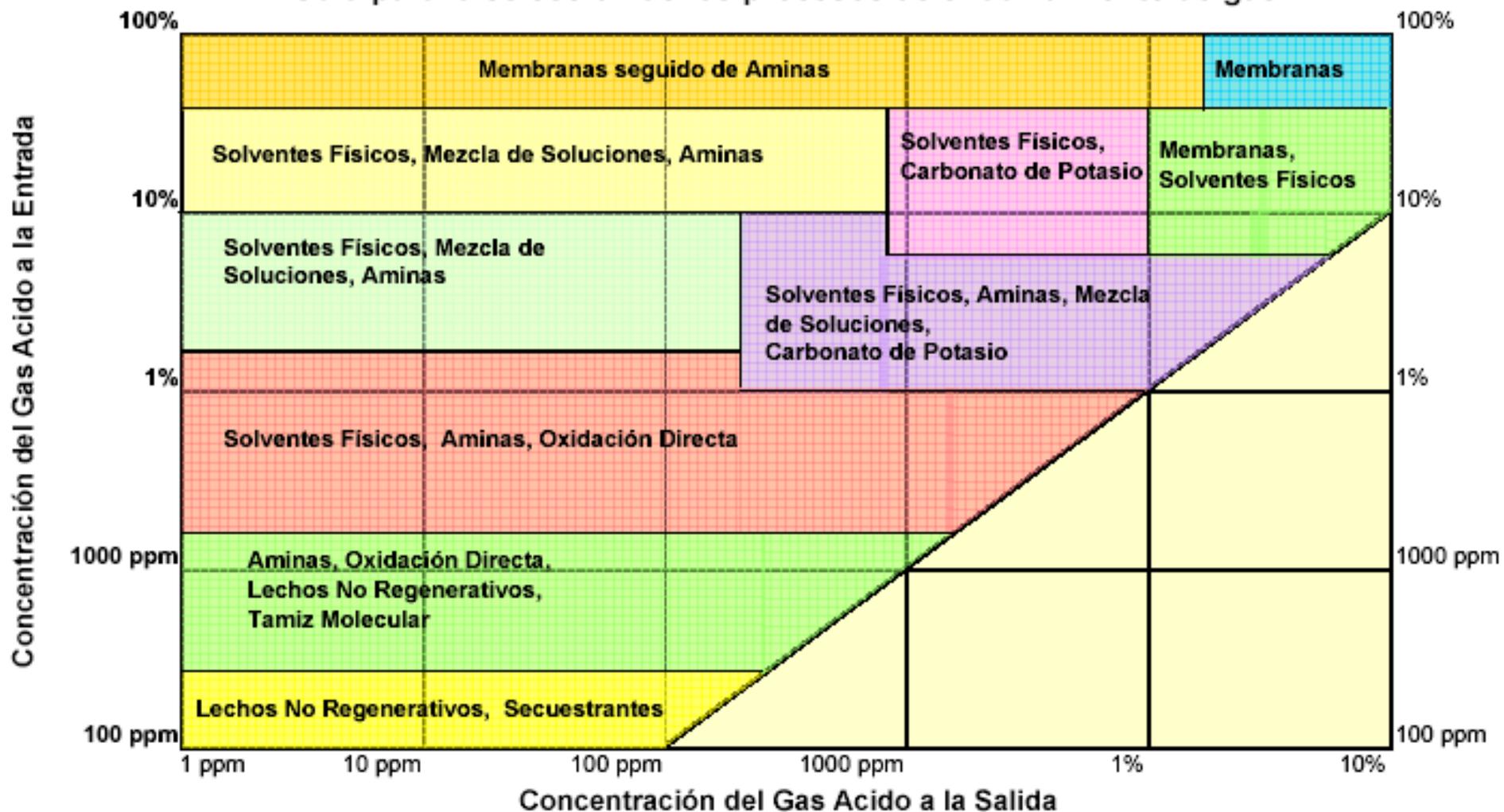
# Endulzamiento

## ▪ PROCESOS DE ENDULZAMIENTO

	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub>
1.- Aminas	X	X	X
2.- Carbonato de potasio		X	X
3.- Solventes físicos	X	X	X
4.- Solventes mixtos (amina + solv físico)	X	X	X
5.- Membranas		X	
6.- Lechos no regenerativos (sól. o líq.)	X		

# Endulzamiento

Guía para la selección de los procesos de endulzamiento de gas



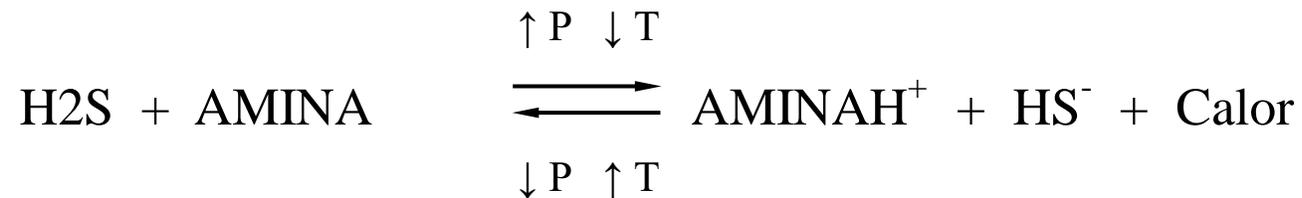
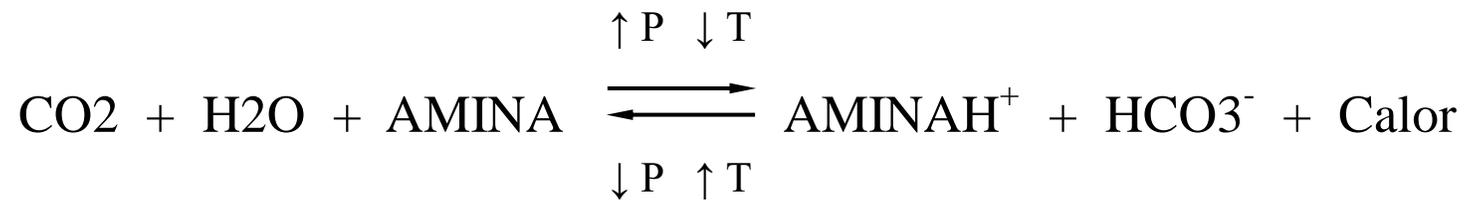
# **Endulzamiento con Aminas**



# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ PROCESO

Reacción exotérmica reversible según condiciones de presión y temperatura



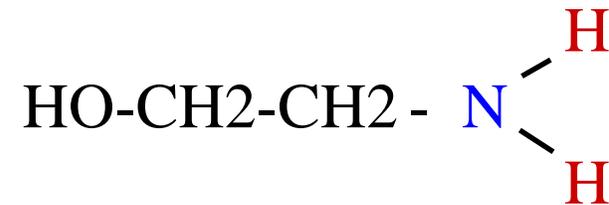
# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ SOLVENTES

Alcanolamina + Agua. Aminas genéricas:

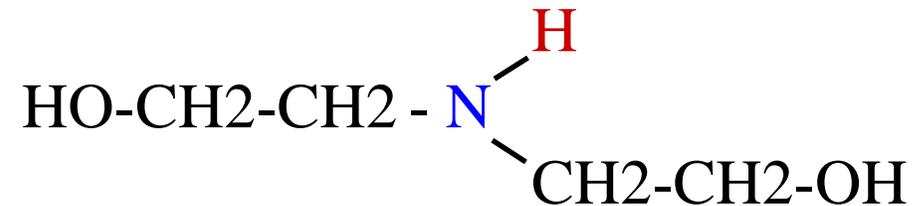
MEA Monoetanolamina

(primaria; MW = 61; 15% wt)



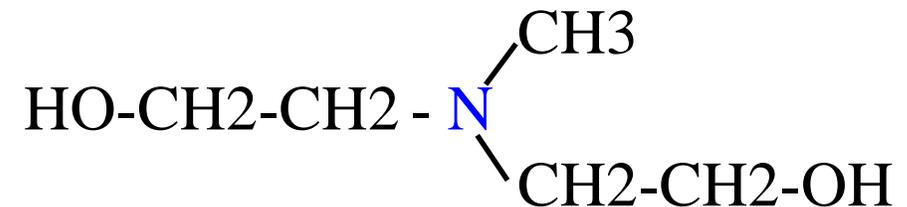
DEA Dietanolamina

(secundaria; MW = 105; 30% wt)



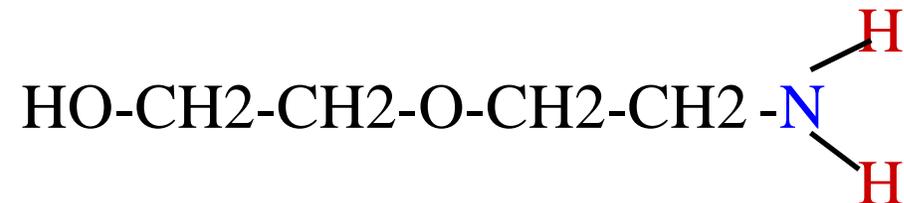
MDEA Metildietanolamina

(terciaria; MW = 119; 50% wt)



DGA Diglicolamina

(primaria; MW = 105; 50% wt)



## Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

- **AMINAS SELECTIVAS**

Algunas aminas (p.ej.: MDEA) absorben preferentemente H<sub>2</sub>S sobre CO<sub>2</sub>.

- **AMINAS FORMULADAS**

Son aminas ofrecidas por diferentes firmas de tecnología de procesos preparadas en base a aminas genéricas (MDEA) que mejoran la performance de este tipo de plantas. Se le agregan paquetes de aditivos para obtener:

< Corrosividad

< Requerimiento térmico

> Selectividad

> Capacidad de remoción de CO<sub>2</sub>/SH<sub>2</sub>

- **PROVEEDORES PRINCIPALES**

Ineos – Huntsman – DOW – BASF

# Planta de Endulzamiento – Solventes Químicos

AMINAS PRIMARIAS: MEA,  
DGA

SECUNDARIAS: DEA,  
DIPA

TERCIARIAS: MDEA



**INCREMENTO REACTIVIDAD**



**INCREMENTO SELECTIVIDAD**

MAYOR REACTIVIDAD  
MENOR SELECTIVIDAD  
REQUIERE RECLAIMING  
MAYOR REQUERIMIENTO  
ENERGETICO  
CORROSIVO  
ADECUADO PARA BAJA PRESION

DEA MUY UTILIZADA  
20-50% SOLUCION  
MENOR REQUERIMIENTO  
ENERGETICO QUE MEA  
NO REQUIERE RECLAIMING

MENOR REACTIVIDAD  
MAYOR SELECTIVIDAD  
UTILIZADA PARA CO2 BULK  
REMOVAL  
MENOR REQUERIMIENTO  
ENERGETICO

# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ **CONSIDERACIONES PARA EL DISEÑO**

Variables de Proceso:

- Composición del Gas
- Presión
- Temperatura
- Reactividad de la Amina
- Carga
- Caudal
- Concentración requerida a la salida
- Limpieza del Gas
- Selección de Materiales
- Tratamiento del Agua
- Eliminación de Oxígeno

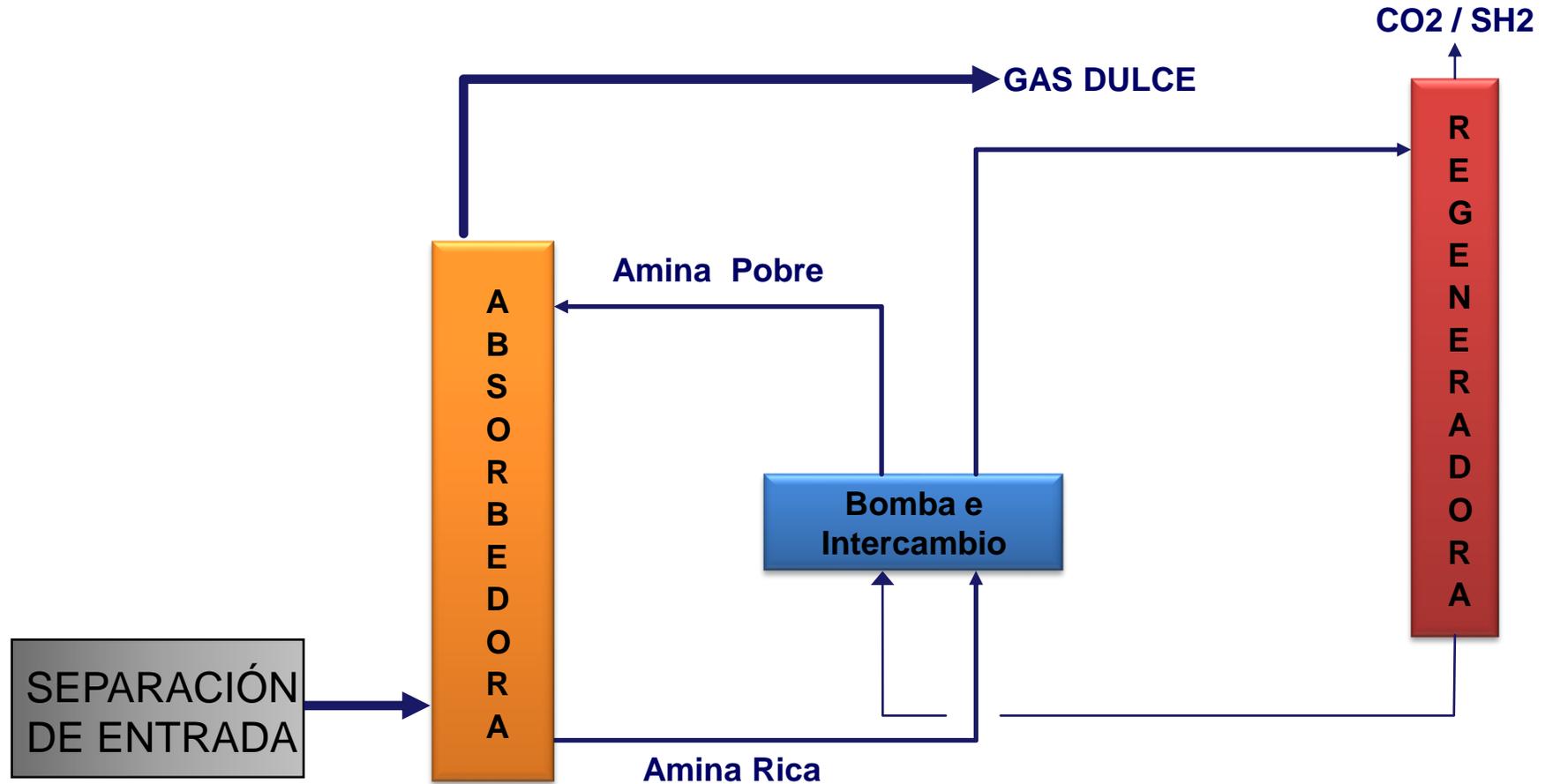
# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ■ **COMPOSICIÓN DEL GAS**

- CO<sub>2</sub>
- H<sub>2</sub>S
- C<sub>6</sub>+
- BTX: Aromáticos
- TEG
- Aceite de Compresores
- COS: Sulfuro de Carbonilo
- Inhibidores de Corrosión
- Mercaptanos
- Cloruros (Cl<sup>-</sup>)
- Sólidos (productos de corrosión, carbón)

# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ DIAGRAMA DE BLOQUES



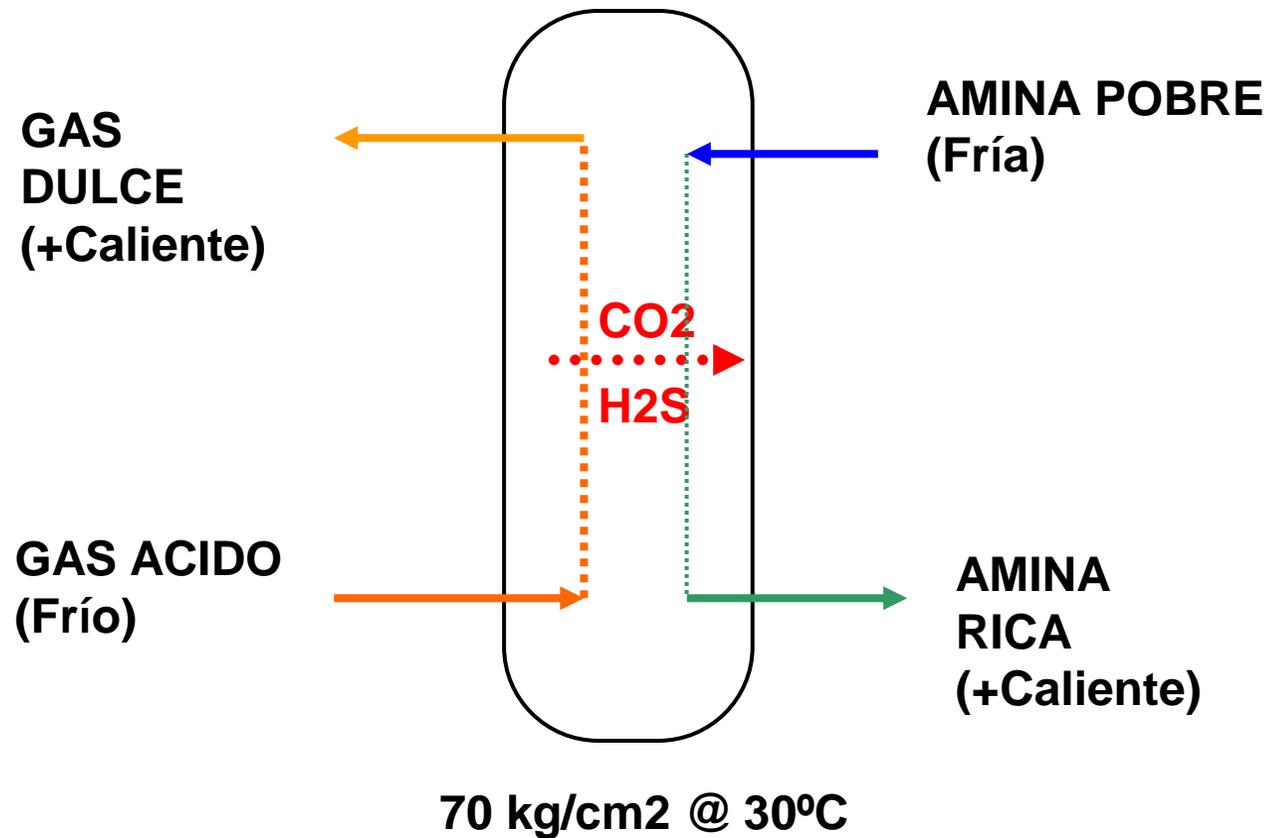


## Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas



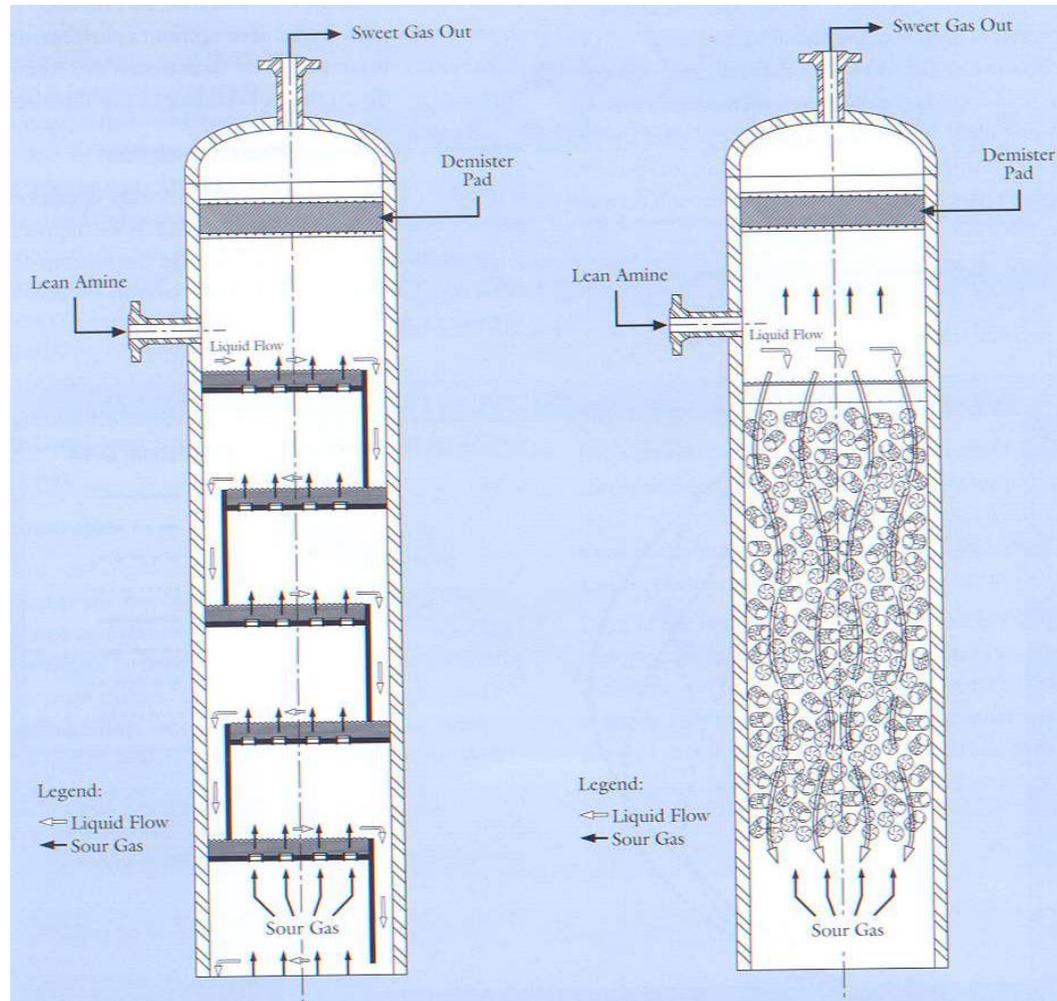
# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ TORRE CONTACTORA



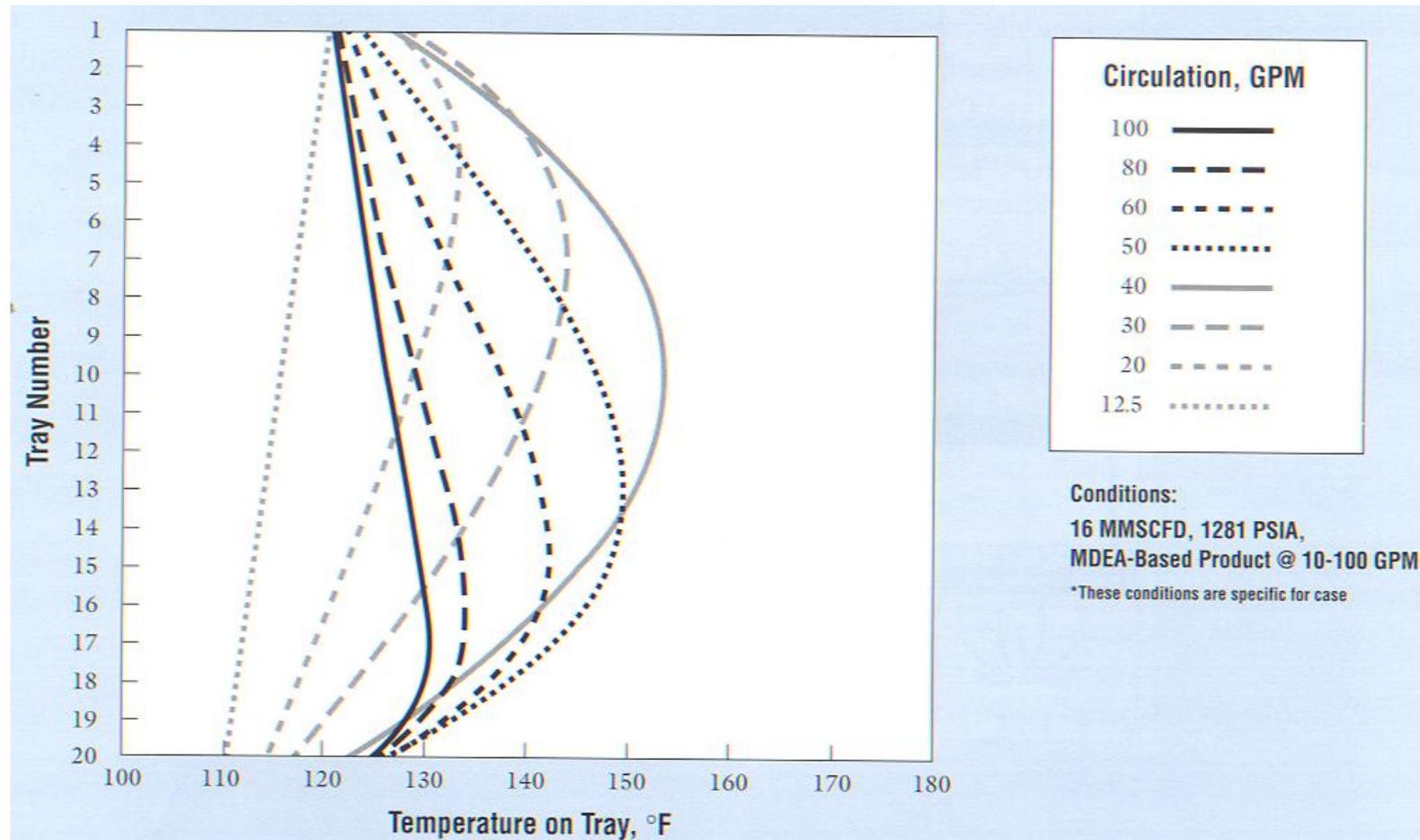
# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ TORRE CONTACTORA



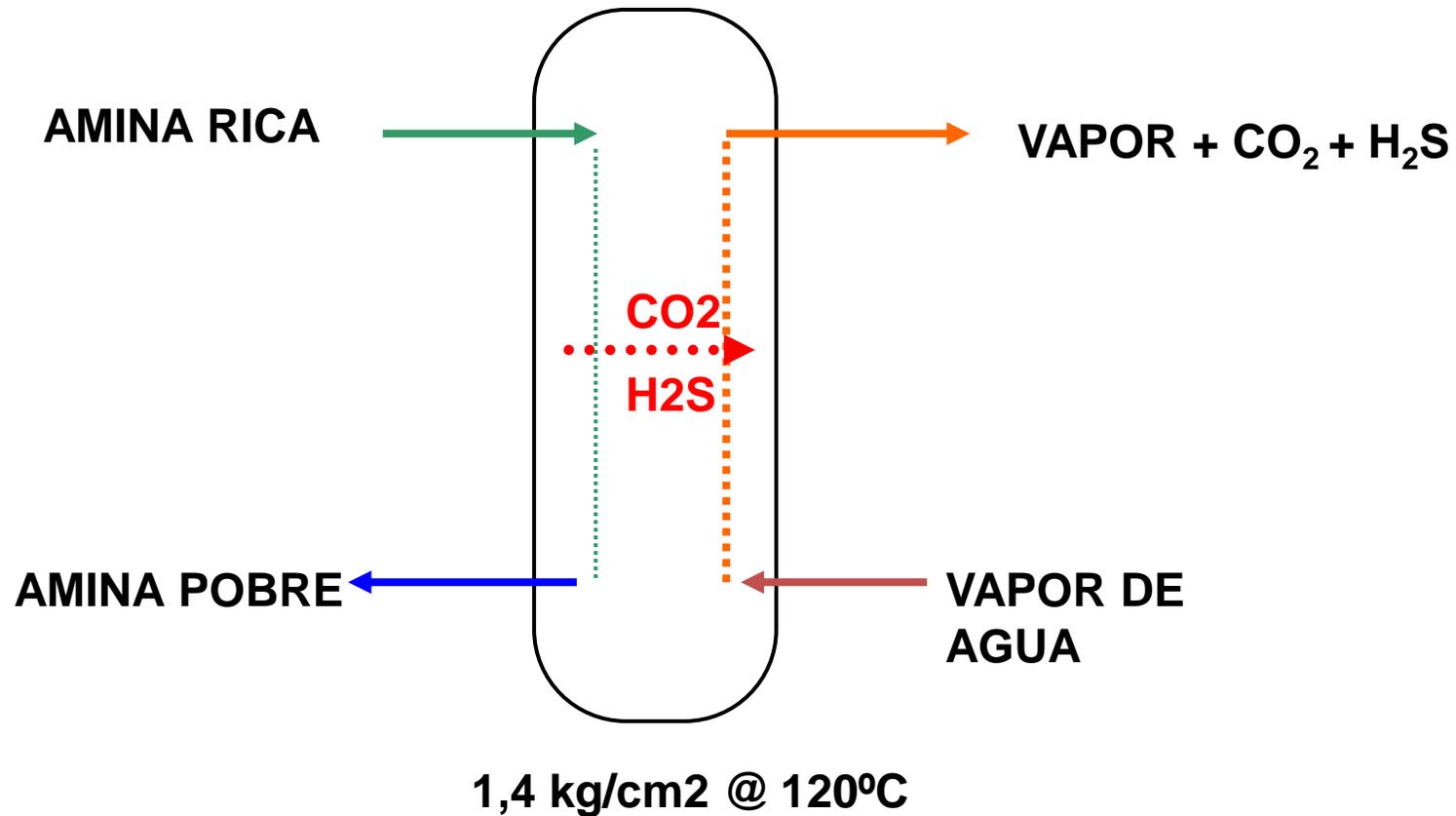
# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ TORRE CONTACTORA – PERFIL DE TEMPERATURA



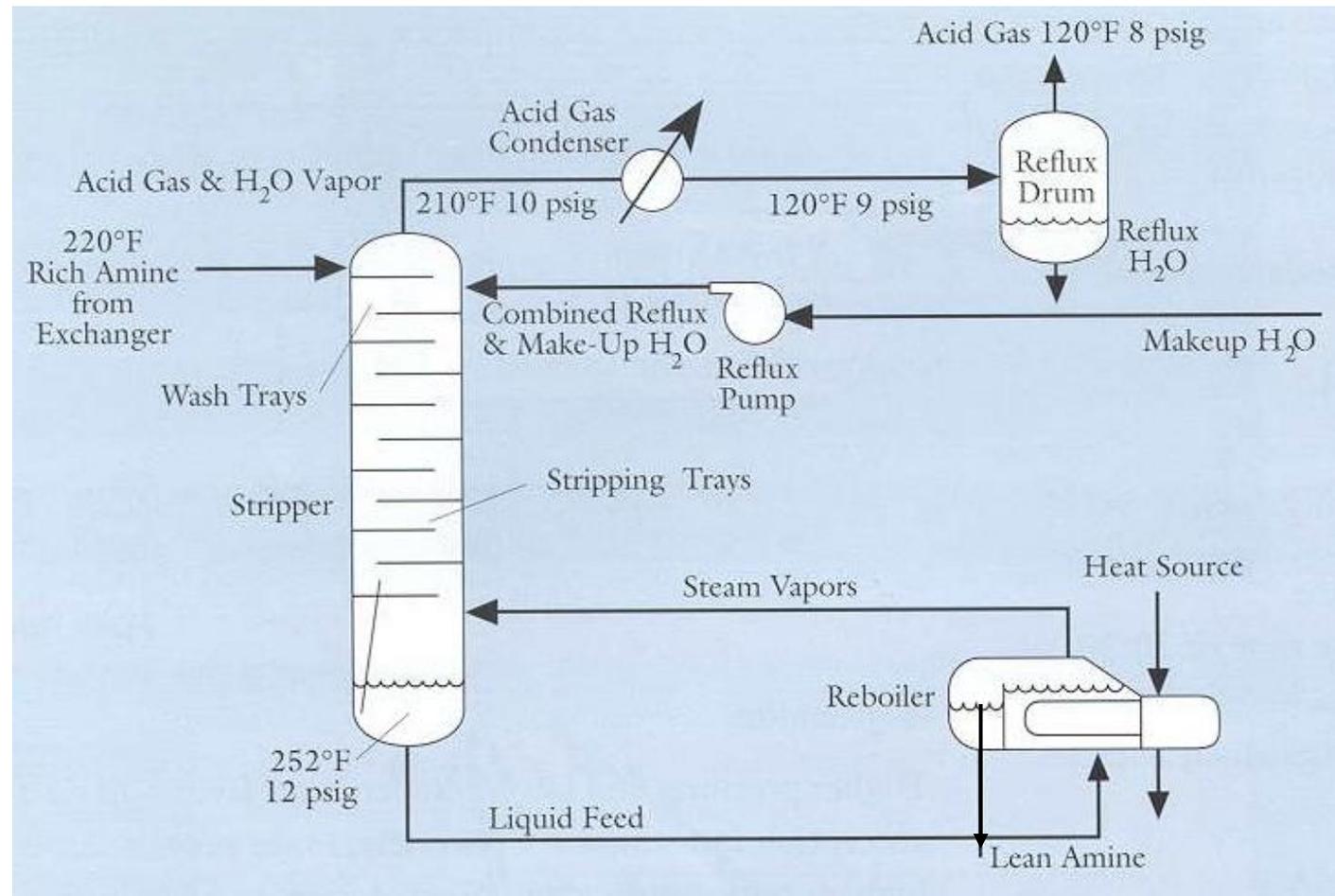
# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ TORRE REGENERADORA



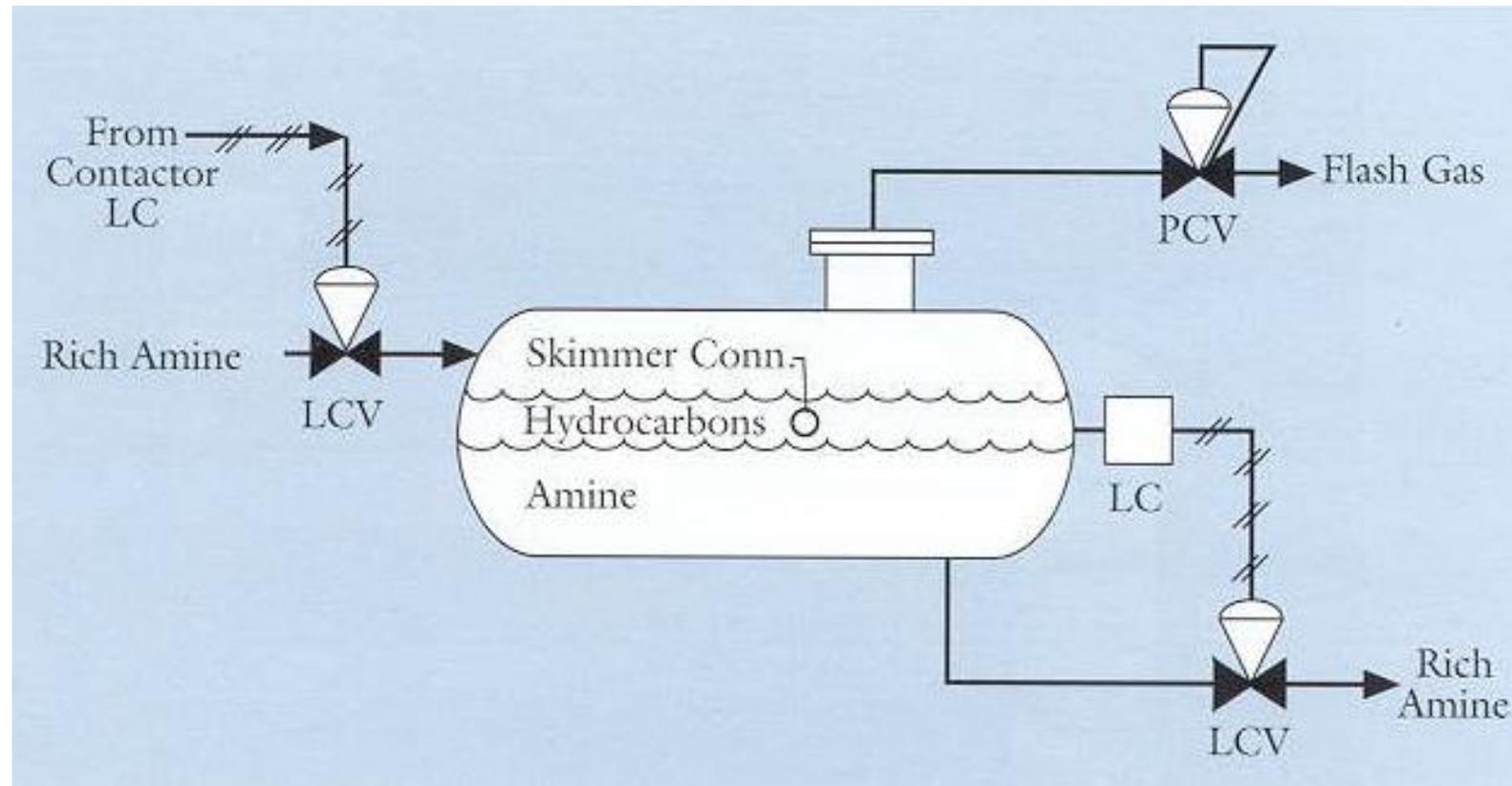
# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ TORRE REGENERADORA



# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

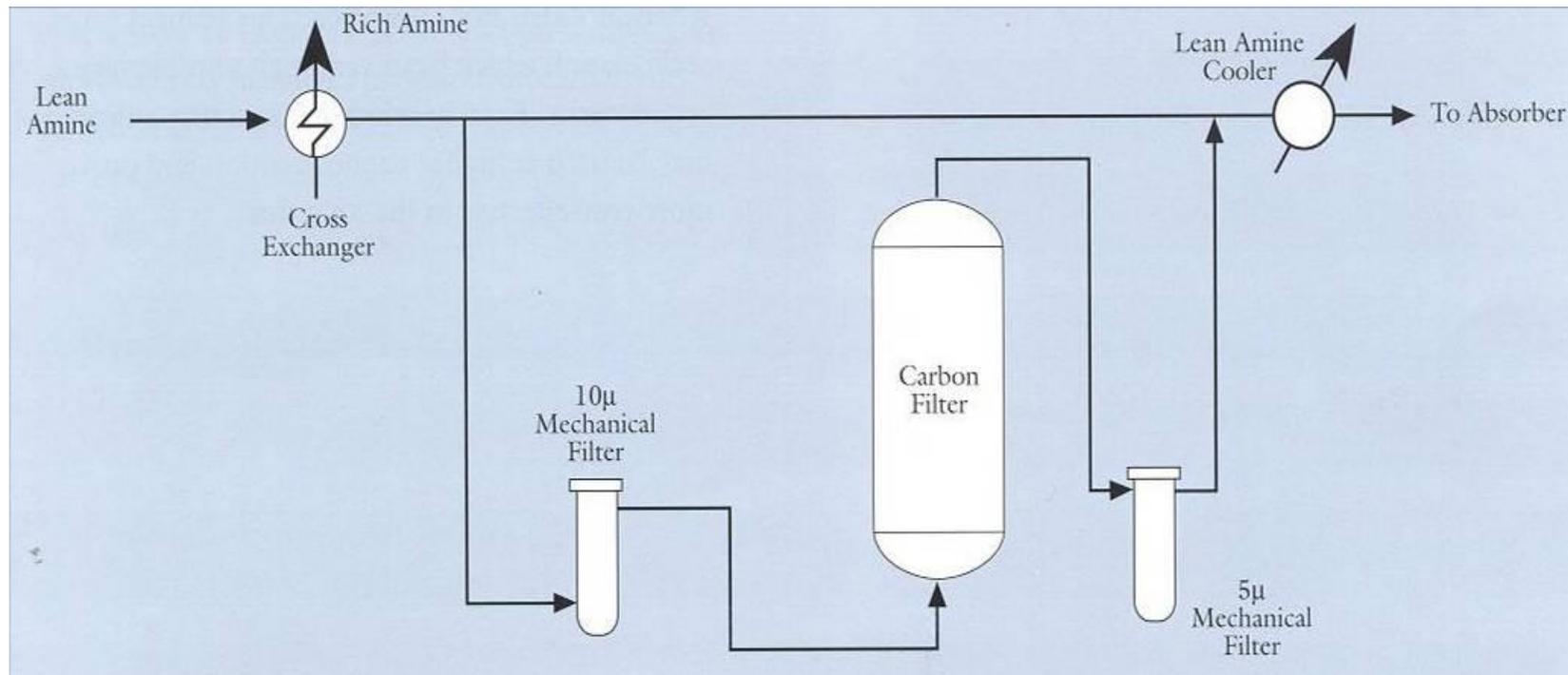
- **TANQUE FLASH DE AMINAS**



# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## ▪ FILTRACION

- Pre-filtro de partículas
- Filtro de carbón activado
- Post-filtro de partículas



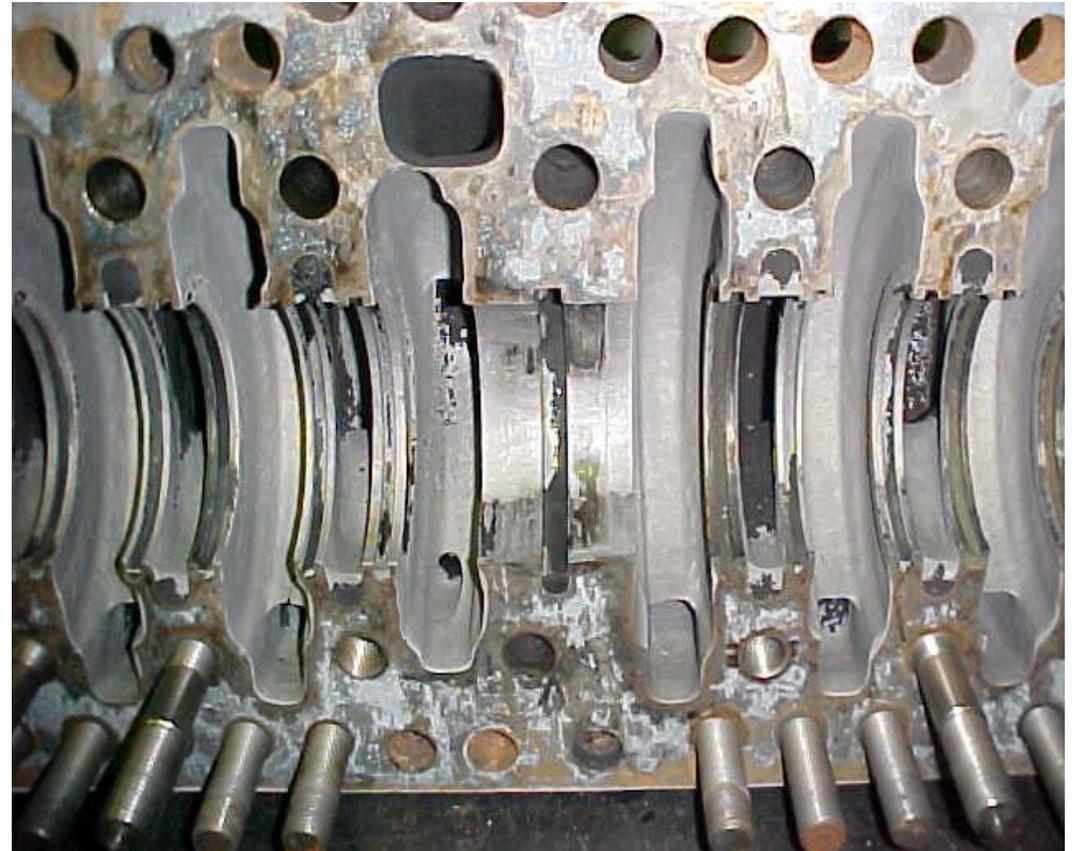
# Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

## PROBLEMAS

EFEECTO	CAUSA	SOLUCIÓN
ESPUMA	<b>CONTAMINANTES</b> Oxígeno Hidrocarburos Líquidos Ácidos Orgánicos Aceites Sólidos Cloruros	<b>FILTRADO DE GAS</b>  <b>FILTRADO DE AMINA</b> Carbón Partículas En Amina Pobre En Amina Rica
PÉRDIDA DE CAPACIDAD	TEMPERATURA DEL GAS	ENFRIAMIENTO
CORROSIÓN	<b>MATERIALES</b>  <b>ALTA VELOCIDAD</b>  <b>SALES ESTABLES</b>  <b>DEGRADACIÓN</b>	<b>ACERO INOXIDABLE</b> <b>TRATAMIENTO TÉRMICO</b>  <b>AUMENTO DE DIÁMETRO</b>  <b>FILTRADO DE AMINA</b>  <b>SISTEMA DE CALENTAMIENTO</b> Fuego Directo Vapor de Agua Agua Caliente Aceite Térmico
ARRASTRE DE AMINAS		SEPARADOR DE SALIDA

## Planta de Endulzamiento – Absorción con Aminas

- **CORROSIÓN EN EL SISTEMA**



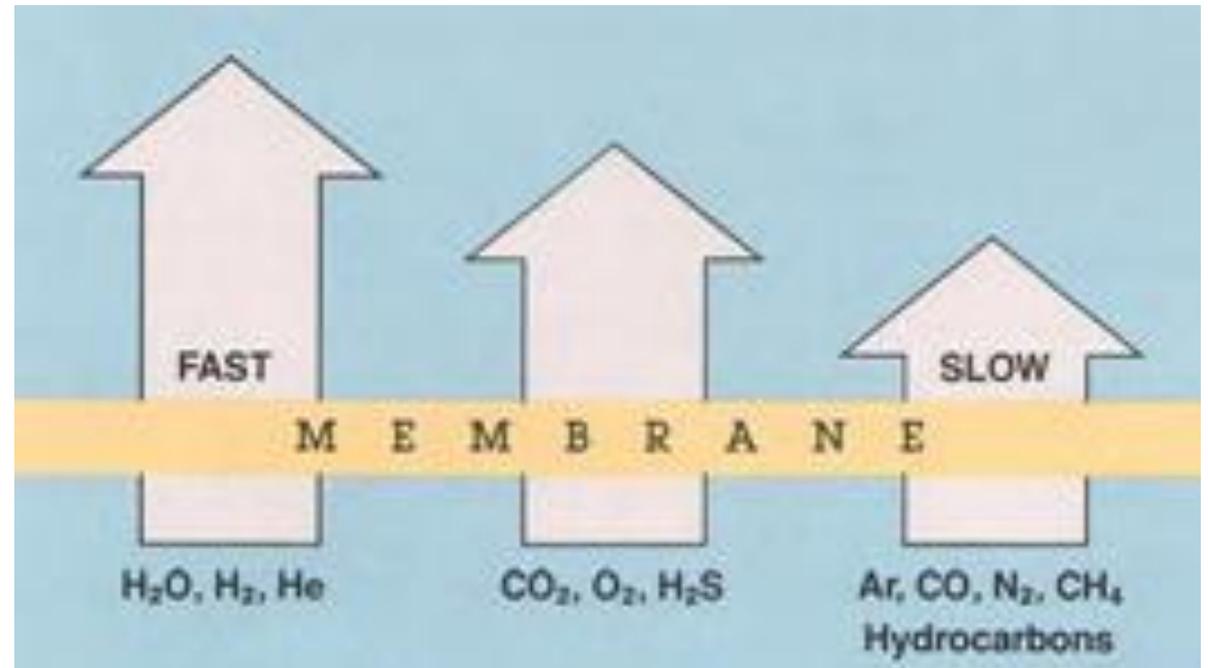
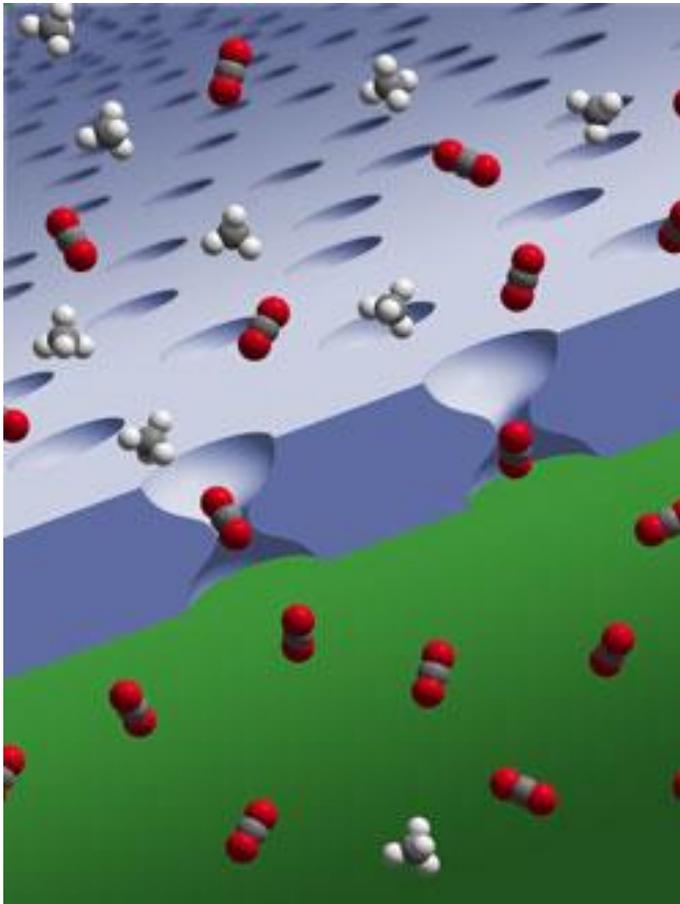
# **Endulzamiento con Membranas**



# Planta de Endulzamiento – Membranas

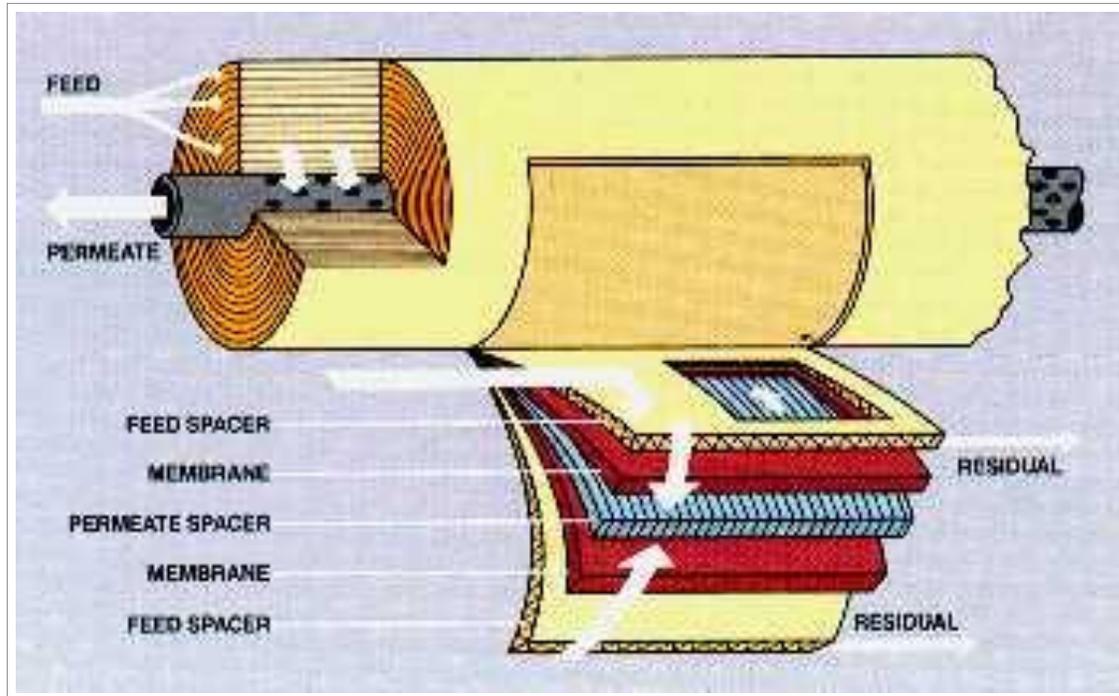
- **PROCESO**

Solución-difusión a través de un material no poroso (membrana)



**GRADO DE PERMEABILIDAD**

# Planta de Endulzamiento – Membranas

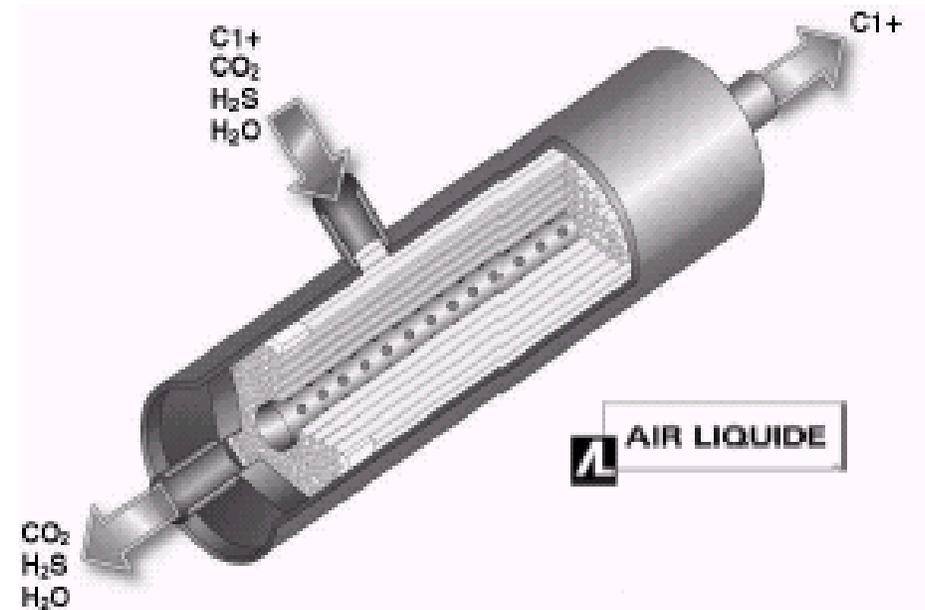
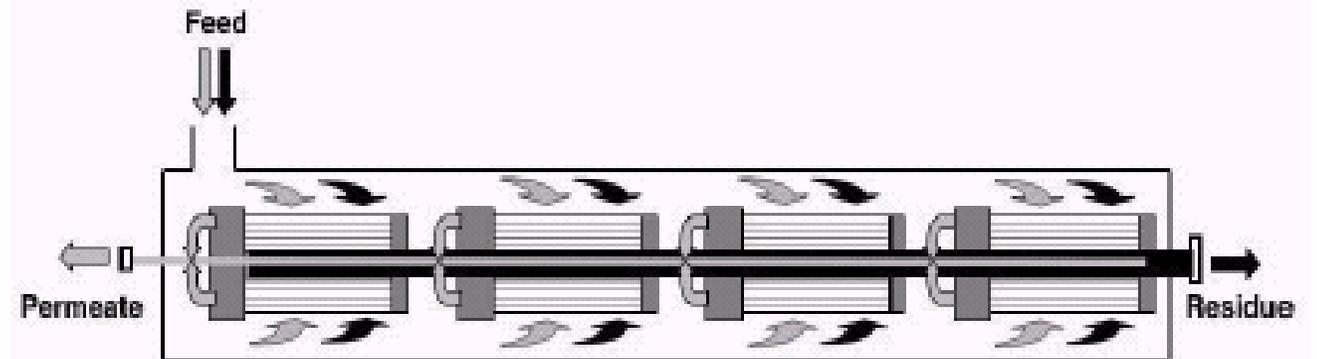
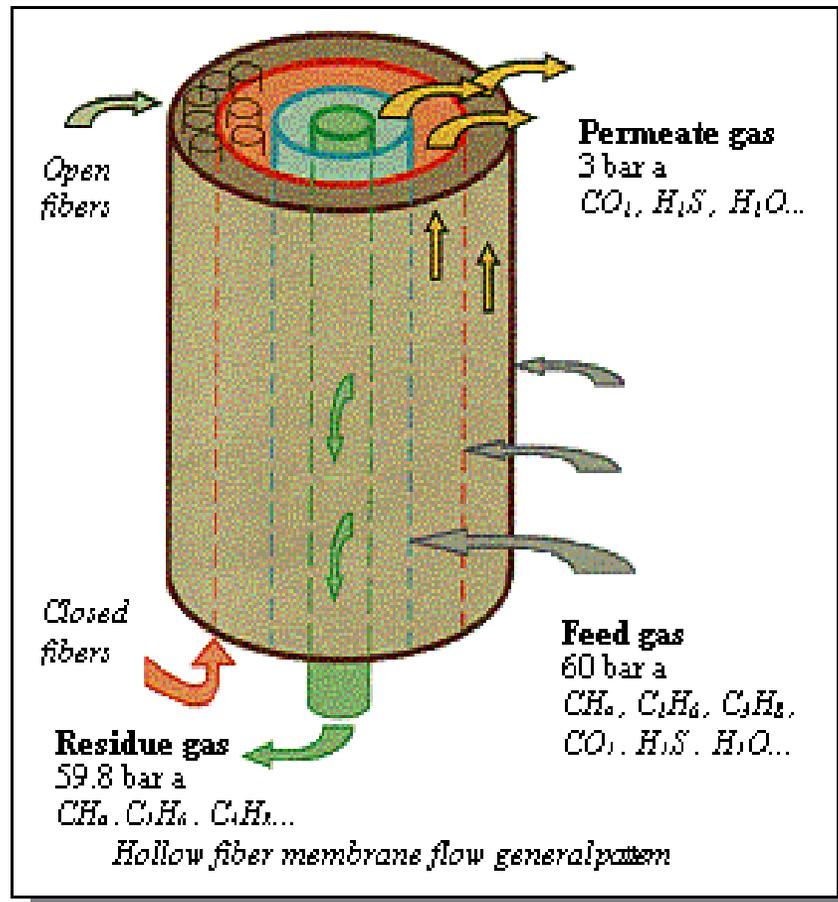


## TIPO ESPIRALADA



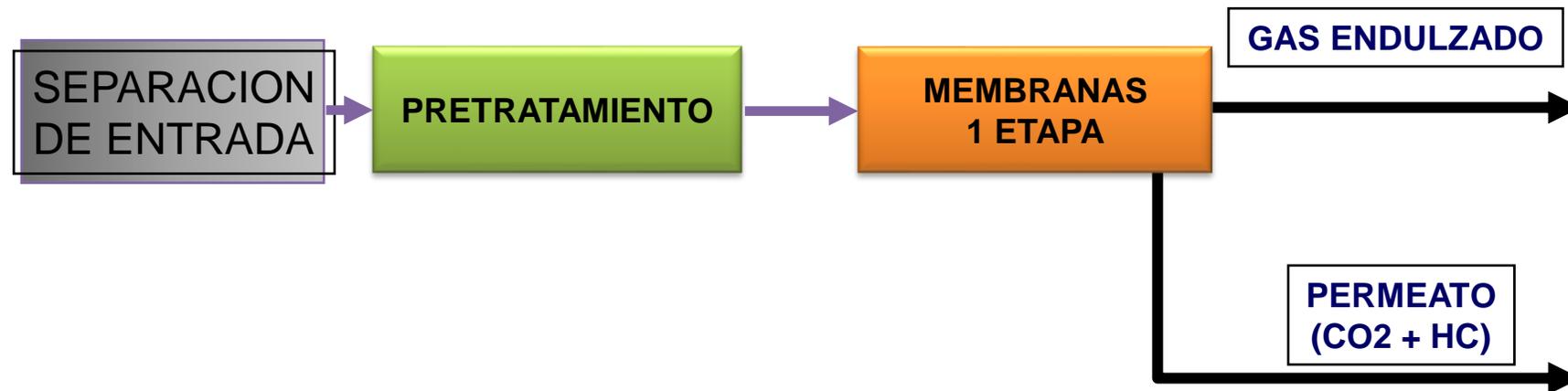
# Planta de Endulzamiento – Membranas

## TIPO "HOLLOW"



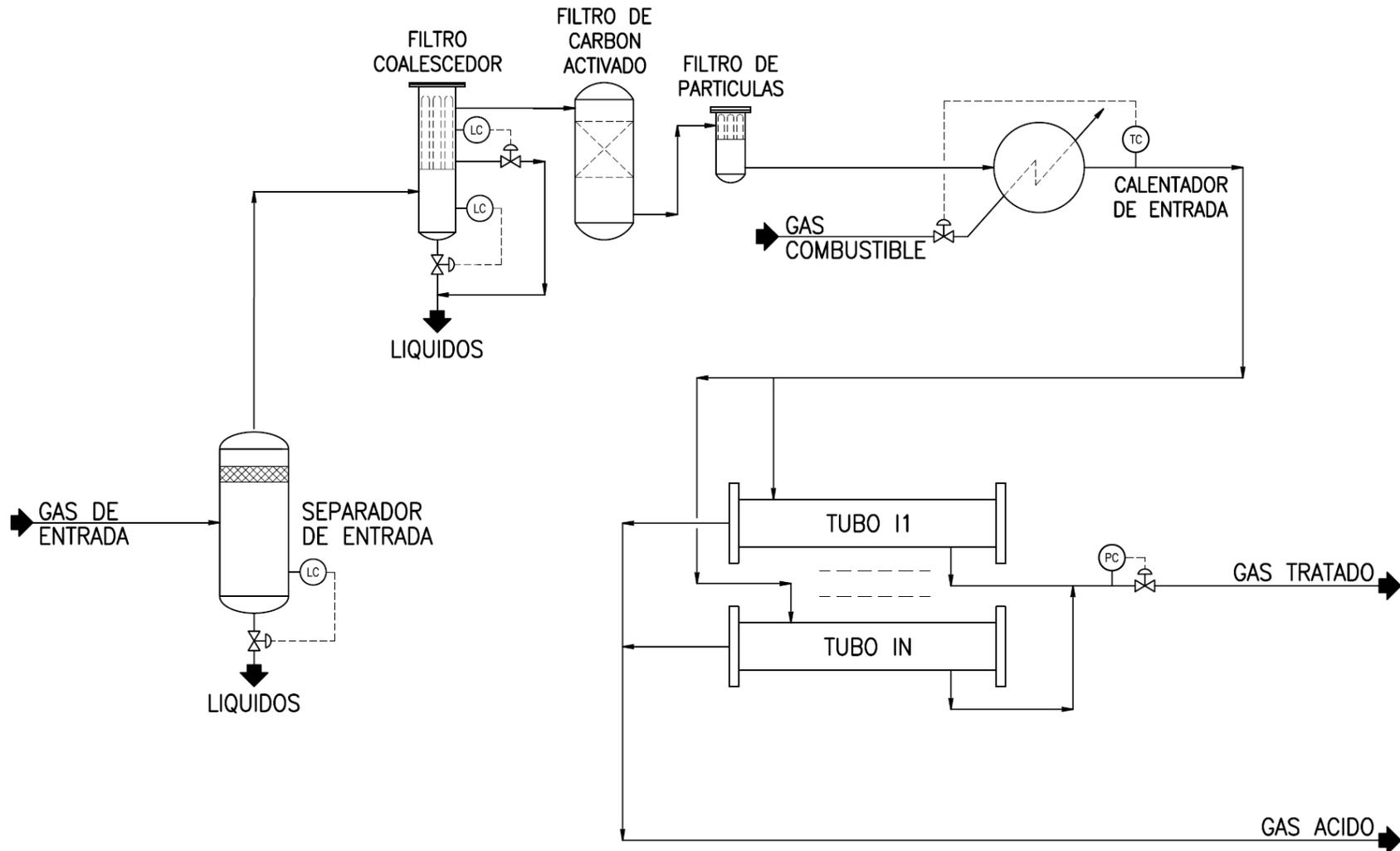
# Planta de Endulzamiento – Membranas

- **DIAGRAMA DE BLOQUES**



# Planta de Endulzamiento – Membranas

## □ SISTEMA DE UNA ETAPA



## Planta de Endulzamiento – Membranas



## ▪ SISTEMA DE MEMBRANAS - EJEMPLO

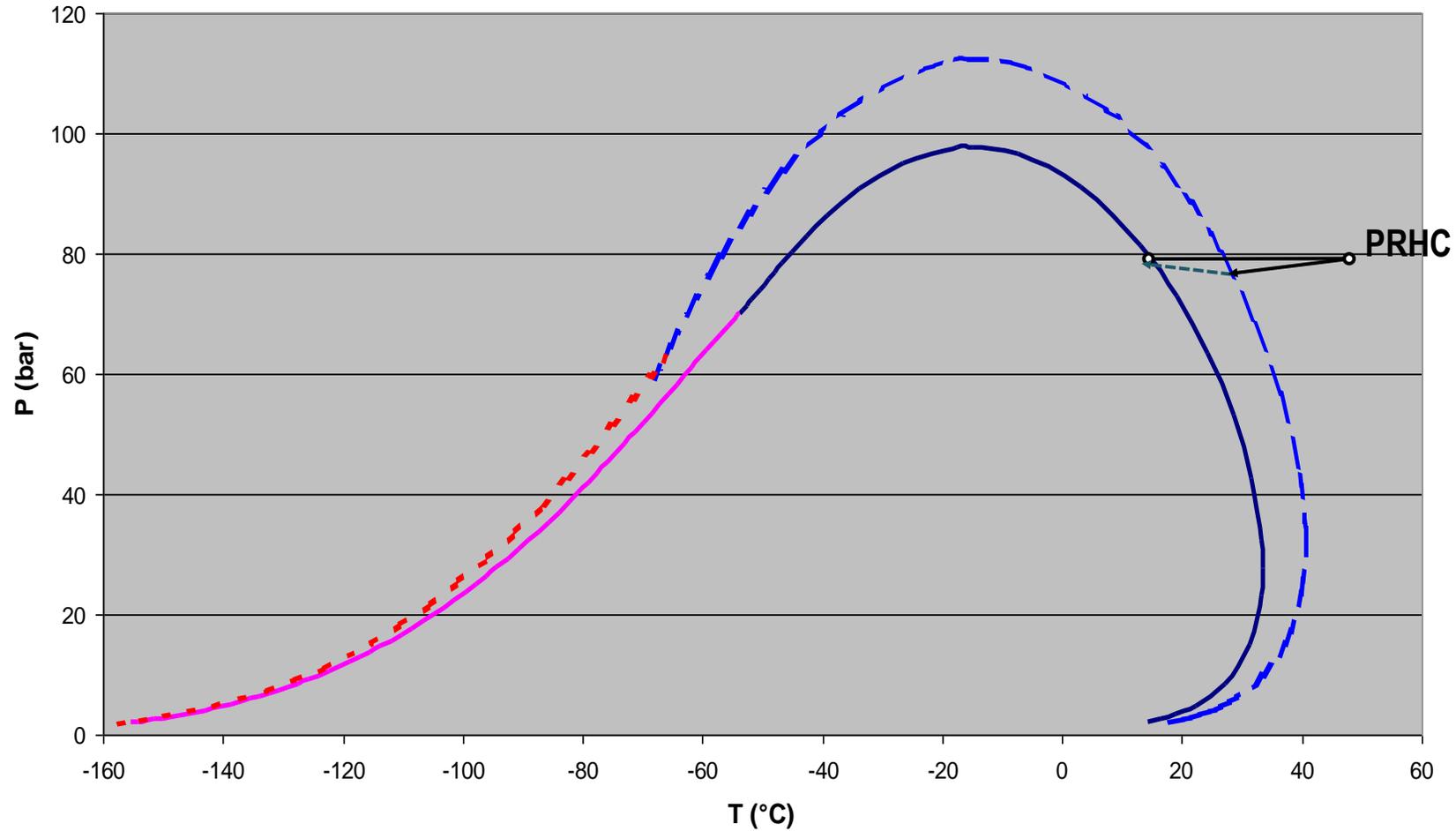
### Gas de Entrada:

- Caudal **0,425 MMSCMD**
- Presión **64 bar(g)**
- Contenido de CO<sub>2</sub> **11% molar**
- Contenido de H<sub>2</sub>O **Saturado**

### Gas de Salida:

- Contenido de CO<sub>2</sub> **2% máx**
- Pérdida de CH<sub>4</sub> **mínima**

# Membranas: Necesidad de Pretratamiento



- Envolvente - Gas endulzado
- Envolvente - Gas ácido

## Planta de Endulzamiento – Membranas

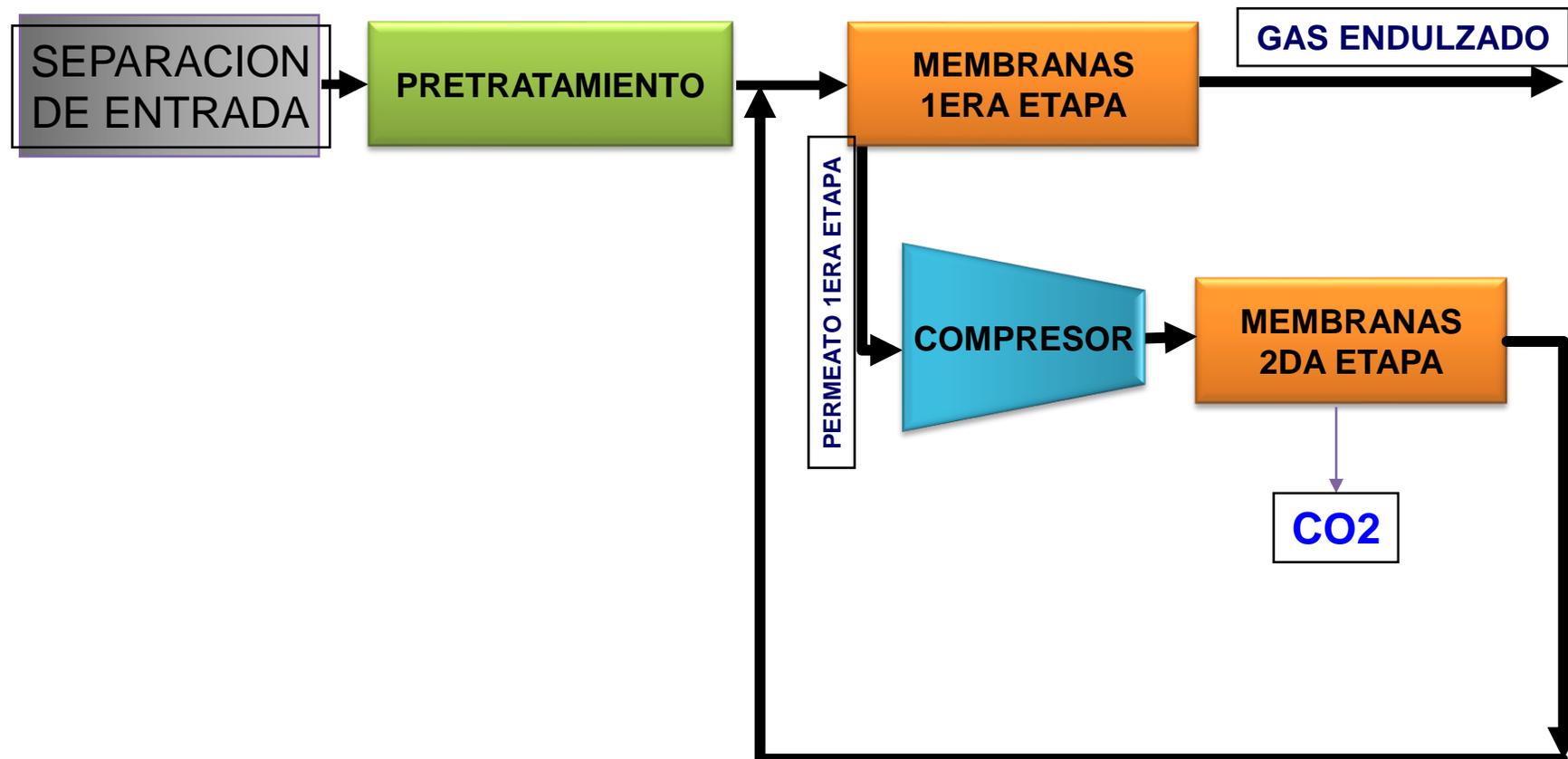
- SISTEMA DE MEMBRANAS – Ejemplo: una etapa**

	<b>Feed Gas</b>	<b>Permeate</b>	<b>Sales Gas</b>
<b>Presión [barg]</b>	<b>64</b>	<b>0,3</b>	<b>63</b>
<b>Temperatura [°C]</b>	<b>35</b>	<b>40</b>	<b>40</b>
<b>Composición [% mol]</b>			
<b>CO2</b>	<b>11,0</b>	<b>38,9</b>	<b>1,9</b>
<b>C1</b>	<b>86,4</b>	<b>60,3</b>	<b>95,0</b>
<b>N2</b>	<b>0,6</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>
<b>C2+</b>	<b>2,0</b>	<b>0,5</b>	<b>2,5</b>
<b>Caudal [MMSCMD]</b>	<b>0,425</b>	<b>0,105</b>	<b>0,320</b>

*Pérdida de Hidrocarburos: 17,0%*

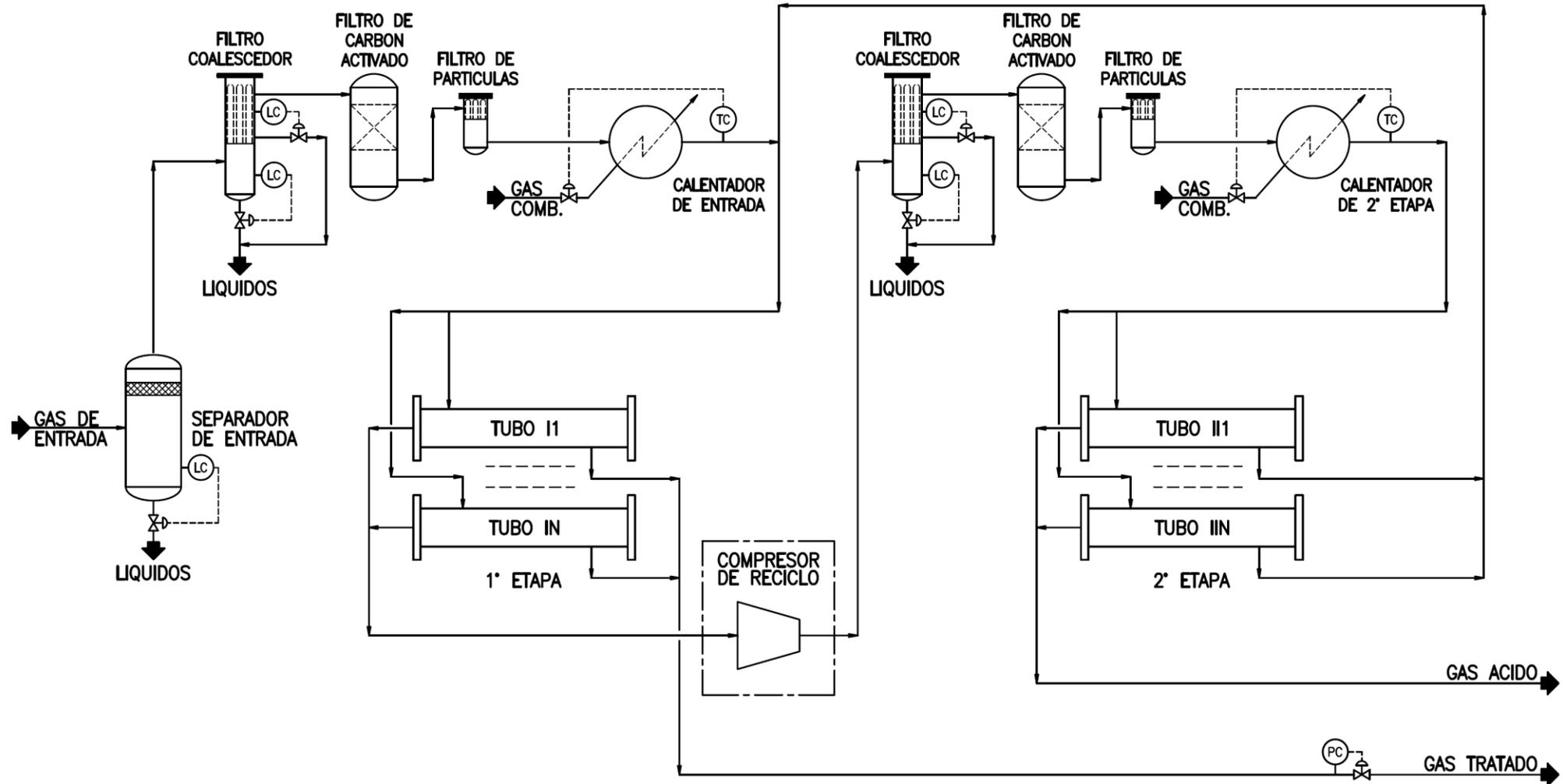
# Planta de Endulzamiento – Membranas

## ▪ DIAGRAMA DE BLOQUES



# Planta de Endulzamiento – Membranas

## □ SISTEMA DE DOS ETAPAS



## Planta de Endulzamiento – Membranas



## Planta de Endulzamiento – Membranas

### ▪ SISTEMA DE MEMBRANAS – Ejemplo: dos etapas

	Feed Gas	Permeate	Sales Gas
Presión [barg]	64	0,3	63
Temperatura [°C]	35	40	40
Composición [% mol]			
CO2	11,0	81,0	1,8
C1	86,4	18,8	95,1
N2	0,6	0,1	0,6
C2+	2,0	0,1	2,5
Caudal [MMSCMD]	0,425	0,048	0,377

*Pérdida de Hidrocarburos: 2,5%*

*Compresión de reciclo: 1000 HP*

## Planta de Endulzamiento – Membranas

### ▪ SISTEMA DE MEMBRANAS - COMPARACIÓN

	Single Stage	Two Stage
<b>FEED GAS:</b>		
Flow (MMSCMD)	0,425	0,425
CO2 Content (%)	11,0	11,0
<b>SALES GAS PRODUCT:</b>		
Flow (MMSCMD)	0,320	0,377
CO2 Content (%)	2,0	2,0
H2O Content (mg/Sm3)	< 65	< 65
Hydrocarbon Losses(%)	17,0	2,5
<b>PERMEATE BY-PRODUCT:</b>		
Flow (MMSCMD)	0,105	0,048
CO2 Content (%)	38,9	81,0
Gross Heating Value (Kcal/Sm3)	5400	1700
<b>INTERSTAGE COMP. (HP)</b>	<b>0</b>	<b>1000</b>

## **Endulzamiento con Lechos No Regenerativos**



## Planta de Endulzamiento – Procesos No Regenerativos

- **LECHOS SÓLIDOS O LÍQUIDOS**

- **Esponja de Hierro**
- **Sulfatreat**
- **Puraspec**
- **Sulfur-Rite**
- **Sulfa-Check**
- **Soda Cáustica**
- **Sulfa-Scrub**
- **Óxido de Zinc**

- **INYECCIÓN DE LÍQUIDOS “SECUESTRANTES”**

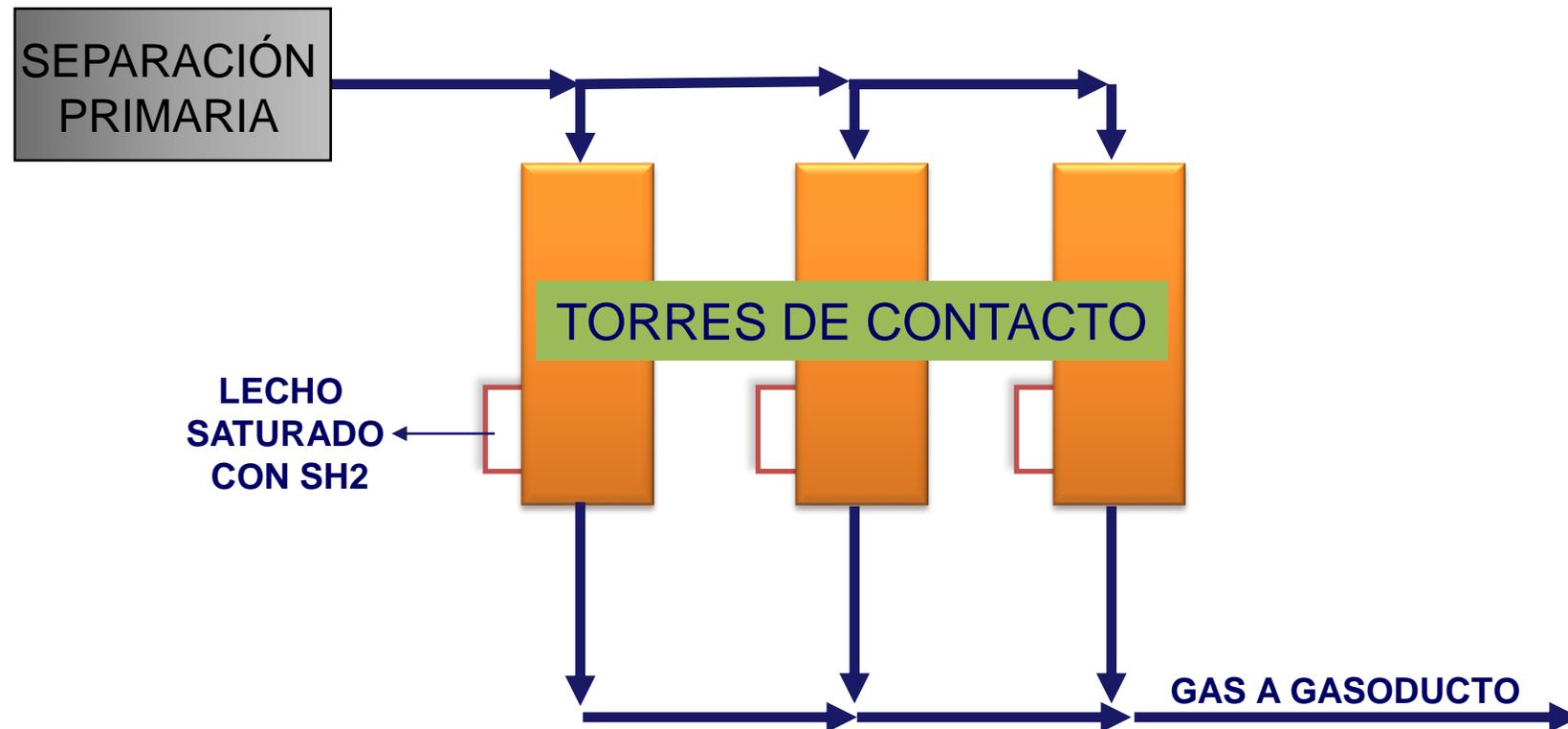
- **Gas Treat 114**
- **Baker HS 5005**
- **Tetrolite HSW 700**
- **Sulfa-check 6139**

## Planta de Endulzamiento – Lechos Sólidos no Regenerativos

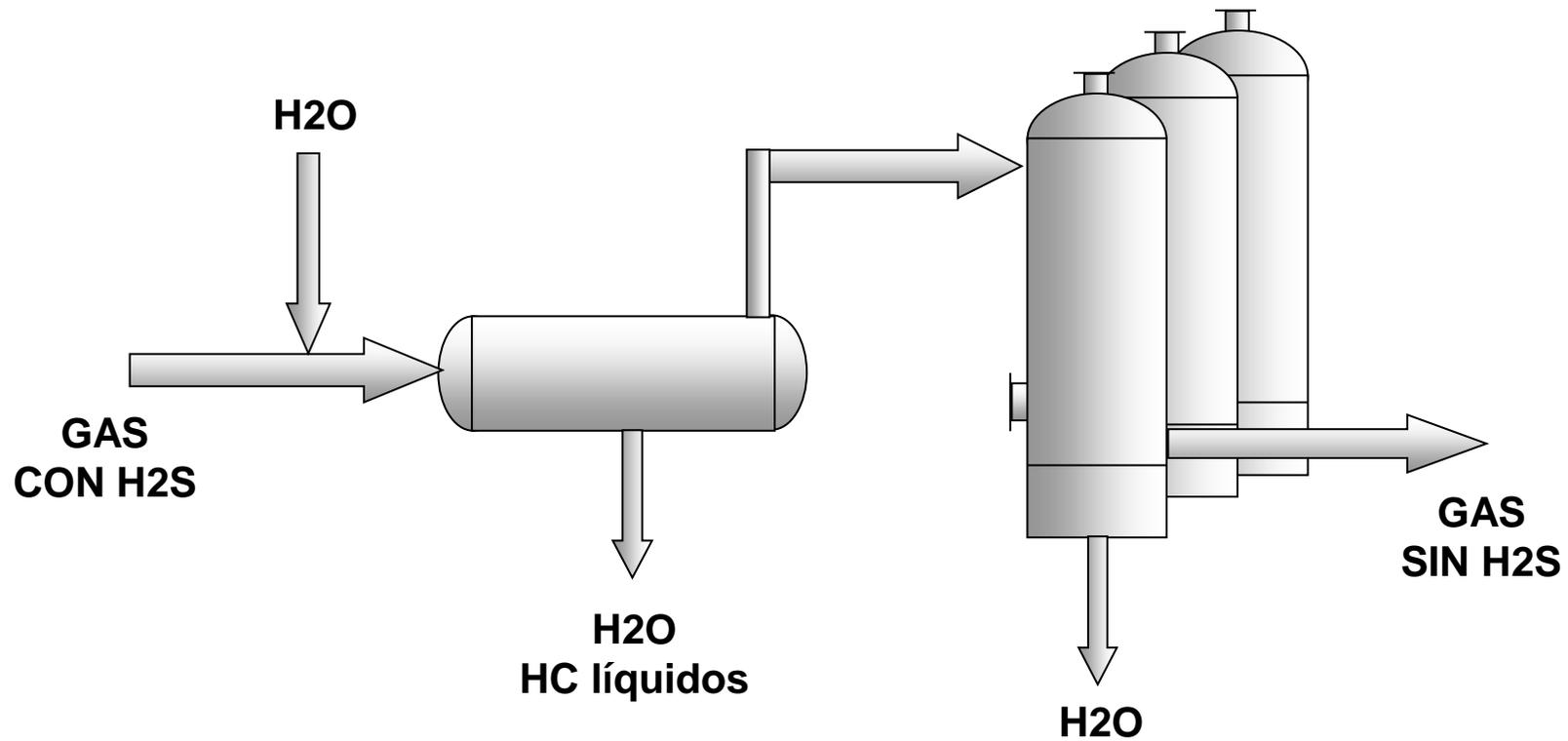
- **Reactivo sólido a base de Hierro**
- **Reacciona con  $H_2S$**
- **No regenerable**
- **No corrosivo**
- **No inflamable**
- **No tóxico**

# Planta de Endulzamiento – Lechos Sólidos no Regenerativos

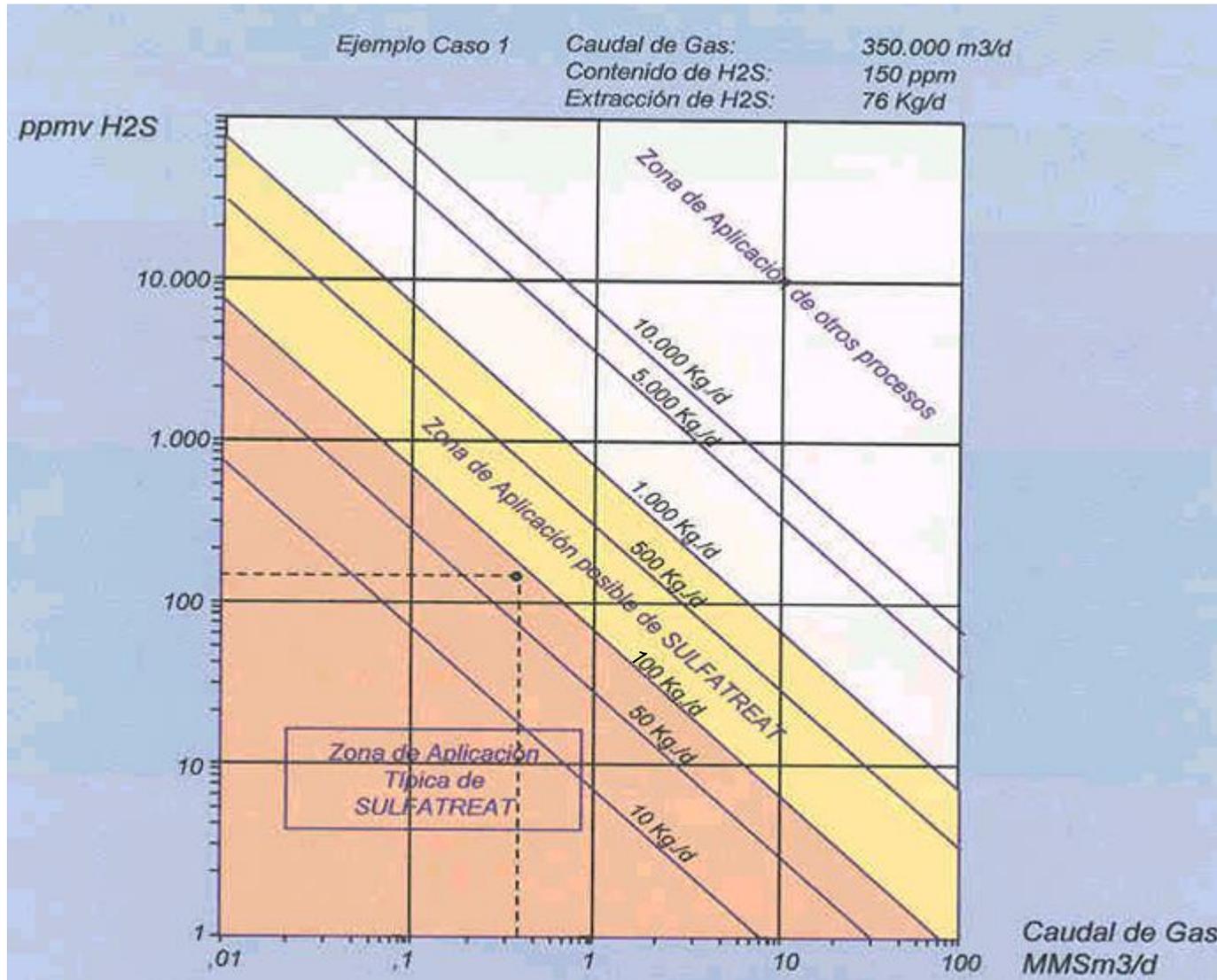
## ▪ DIAGRAMA DE BLOQUES



# Planta de Endulzamiento – Lechos Sólidos no Regenerativos

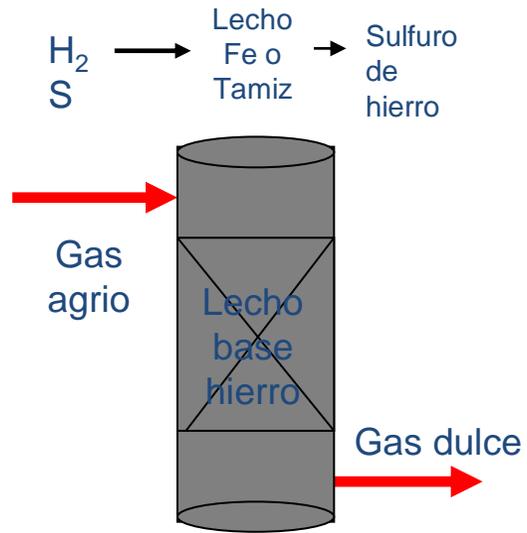


# Planta de Endulzamiento – Lechos Sólidos no Regenerativos



**RANGO DE APLICACIÓN**  
(por razones económicas:  
hasta aprox. 1 ton H<sub>2</sub>S/día)

# Planta de Endulzamiento – Lechos Sólidos no Regenerativos

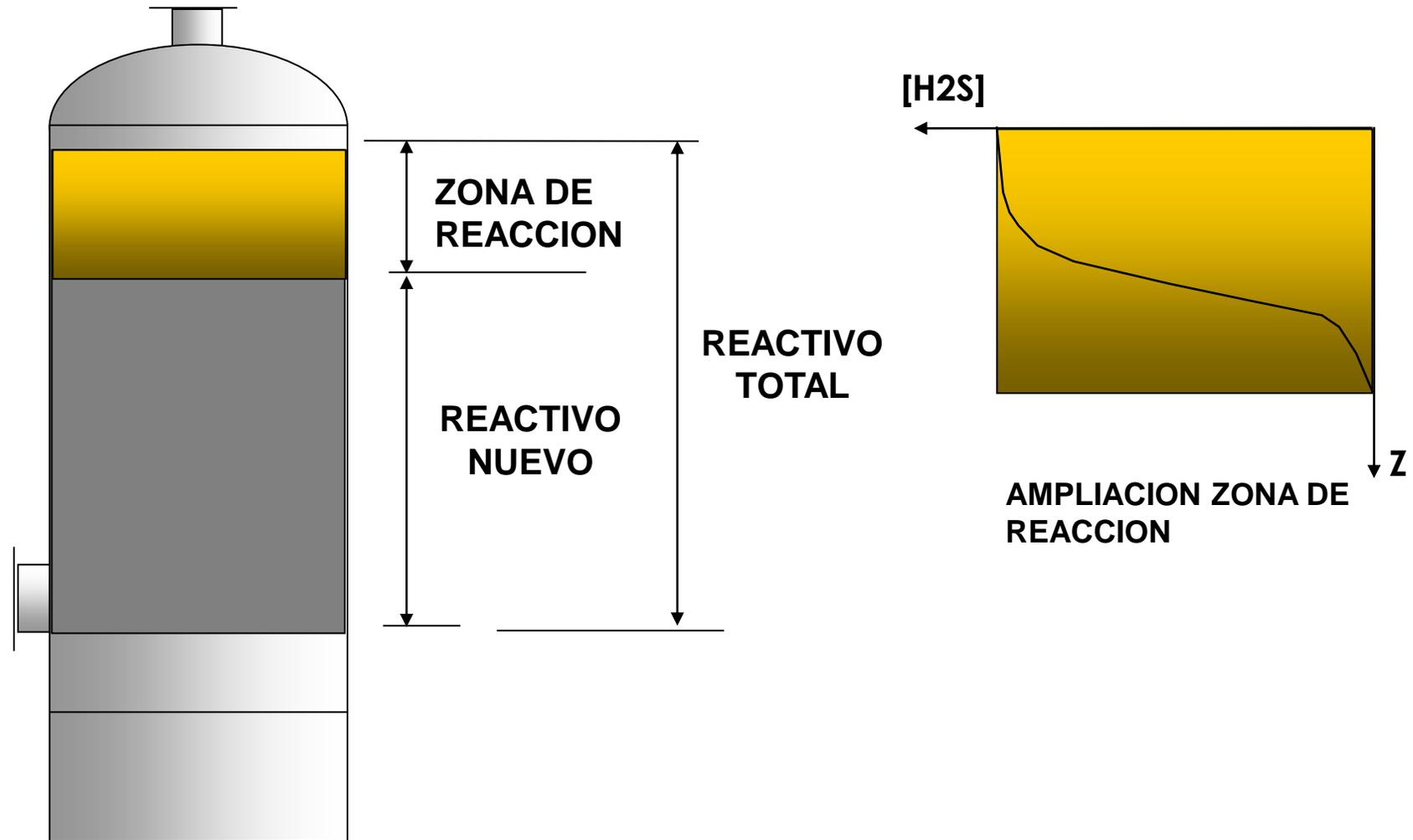


- ➔ **ESPONJA DE HIERRO:** SELECTIVO A  $H_2S$  EN LECHO DE  $Fe O_3$ . AL CONSUMIRSE, DEBE SER CAMBIADO O REGENERADO CON AIRE (LA VIDA SE ACORTA 60% EN REGENERACION). DESECHO CON PELIGRO DE AUTOCOMBUSTION
- ➔ **SULFATREAT:** SOLIDO ARENOSO RECUBIERTO CON  $FeO_3$  PATENTADO. SELECTIVO A  $H_2S$ . NO AUTOCOMBUSTIONA. NO SE REGENERA.
- ➔ **OXIDO DE ZINC:** LECHO SOLIDO DE OXIDO DE ZINC

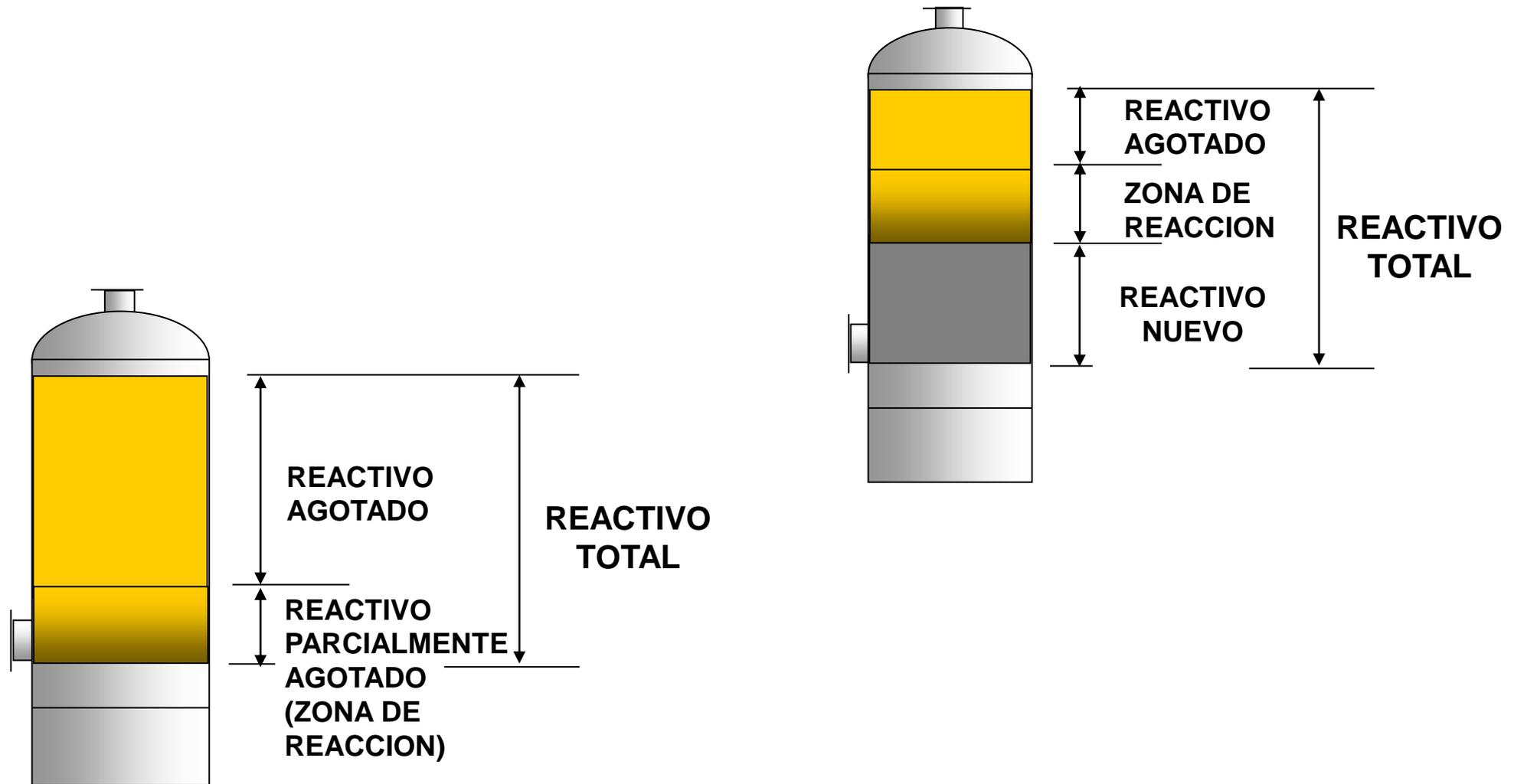


Económico para menos de 500 Kg/d de remoción

# Planta de Endulzamiento – Lecho Sólido – Operación del Reactor



# Planta de Endulzamiento – Lecho Sólido – Operación del Reactor



# Planta de Endulzamiento – Lechos Sólidos no Regenerativos

