



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

“ANALISIS DE LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL”

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

Ernesto de Jesús Chávez Pérez



DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

México, D. F.

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

PRESIDENTE	Prof. MAYO MARTINEZ KAHN
VOCAL	" ANTONIO FRIAS MENDOZA
SECRETARIO	" ARTURO LOPEZ TORRES
1er. SUPLENTE	" JOSE A. ORTIZ RAMIREZ
2do. SUPLENTE	" CLAUDIO A. AGUILAR MARTINEZ

Tema desarrollado en:

BIBLIOTECA FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.
BIBLIOTECA PETROLEOS MEXICANOS (Mar. No. 329)
BIBLIOTECA "BENJAMIN FRANKLIN" (Londres 16)

Sustentante:

ERNESTO DE JESUS CHAVEZ PEREZ



Asesor del tema:

I. Q. ANTONIO FRIAS MENDOZA



A NORI Y ERNESTO, QUE ME ENSEÑARON A SER HOMBRE,
RESPONSABLE Y RECTO: ME SEÑALARON LA
VERDAD Y EL CAMINO, Y ME ENTREGARON LA
FORMULA DE LA FELICIDAD. POR DARME SU
AMOR, FIRMEZA, TERNURA Y EJEMPLO;
... A MIS PADRES, POR SU EDUCACION

A SANDRA, POR SU CARIÑO Y PACIENCIA, POR SU
NOBLEZA Y ENTREGA, POR SU INCONDICIONAL
AYUDA Y SU CONFIANZA, POR SER MI
GRAN APOYO, MI ESPOSA Y COMPAÑERA

A LAS ADORABLES CRIATURITAS QUE DIERON A SU
PADRE DULZURA, ALEGRIA E INOCENCIA,
Y CON ELLAS, LA FUERZA Y DECISION
QUE LE FALTABAN

A MIS VIEJITOS, POR SU FE EN EL NIÑO Y EN EL
HOMBRE, PORQUE CON CANAS DE AMOR Y EXPERIENCIA
ME IMPULSARON A TOMAR SABIOS CONSEJOS

A MIS HERMANOS, QUE NO OBSTANTE SER MENORES,
SUPIERON DARME EJEMPLO Y AYUDARME A MADURAR

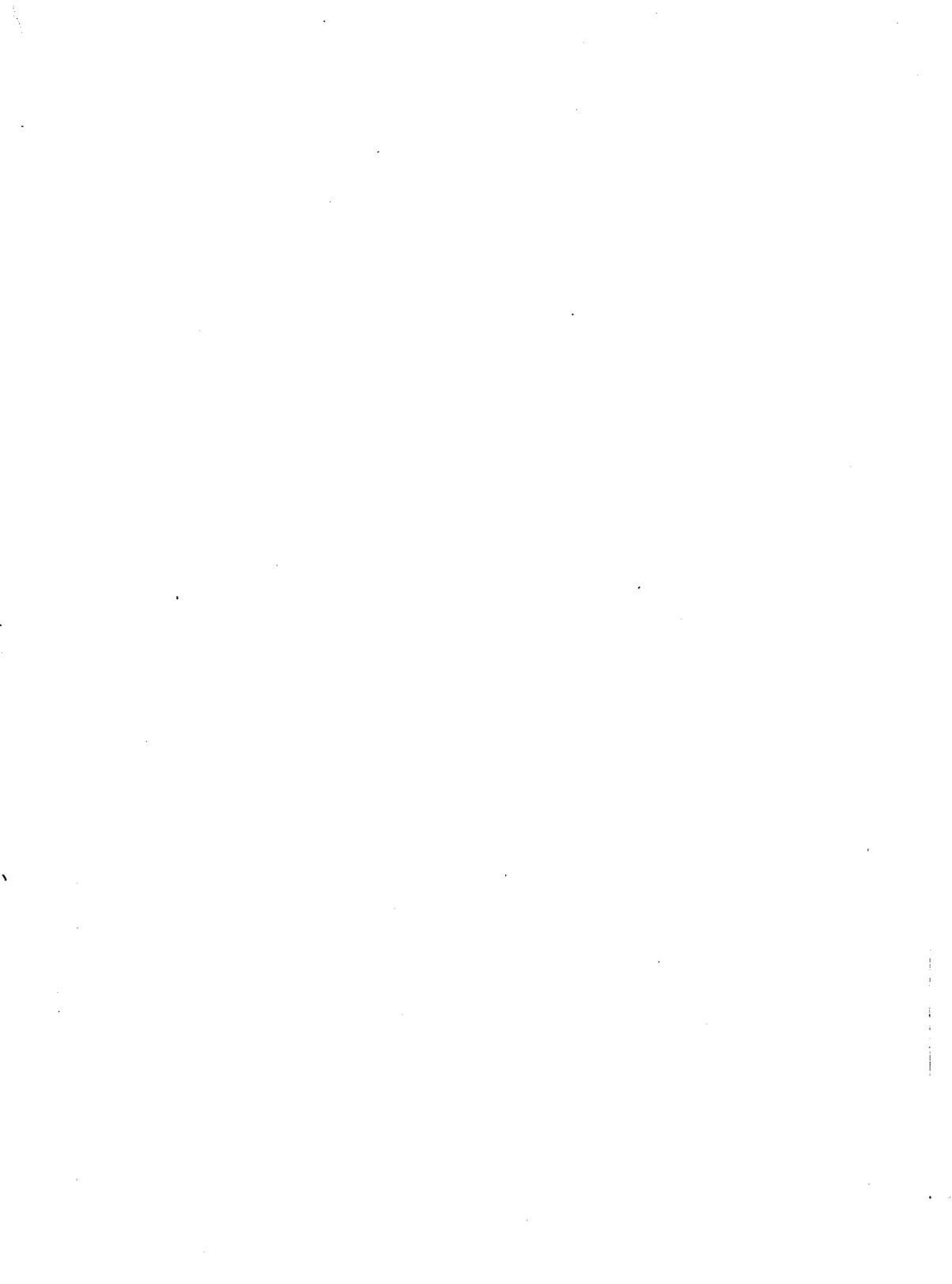
A QUIENES YA NO ESTAN CON NOSOTROS, PERO NOS
DIERON CARINO Y MOMENTOS DE FELICIDAD

A MIS TIOS Y PRIMOS, QUE NUNCA OLVIDARON
ALENTARME Y ESTUVIERON PRESENTES EN
TODO MOMENTO

A MIS MAESTROS, A QUIENES DEBO EL HABER HECHO
SENCILLO EL DIFICIL CAMINO DEL ESTUDIANTE,
CONDUCIENDONOS SIEMPRE HACIA EL TRABAJO Y
LA CONSTANCIA, TRANSMITIENDO SUS CONOCIMIENTOS
Y EXPERIENCIAS CON DISCIPLINA, RESPETO Y
MORAL, CONVIRTIENDO EN HOMBRE AL ADOLESCENTE
QUE UNA VEZ FUE NIÑO

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS, QUE BRINDARON SIEMPRE
UNA MANO DE APRECIO, UN ALIENTO, UNA SONRISA,
UN CONSEJO, UN MOMENTO DE VIDA

A TODOS AQUELLOS QUE DE UNO U OTRO MODO ME
DIERON AYUDA Y MEDIOS PARA LA REALIZACION
DE ESTE TRABAJO, EVALUANDO LA IMPORTANCIA
Y SIGNIFICADO QUE PARA MI TENIA EL HACERLO



ANALISIS DE LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL

C O N T E N I D O

	Pág.
<i>Introducción</i>	
<i>Capítulo I. DESCRIPCION DE LOS PROCESOS</i>	1
<i>Solventes químicos</i>	6
<i>Alcanolaminas: Girbotol</i>	8
<i>Adip</i>	15
<i>Econamina</i>	16
<i>Glicol amina</i>	18
<i>SKPA-DEA</i>	20
<i>Sales alcalinas: Alkacid</i>	23
<i>Amoníaco cáustico</i>	24
<i>Carbonato de potasio</i> .	25
<i>Benfield</i>	26
<i>Catacarb</i>	28
<i>Giammarco Vetrocoke</i> ..	31
<i>HiPure</i>	34
<i>Solventes físicos</i>	36
<i>Acetona</i>	39
<i>Estasolvan</i>	41
<i>Purisol</i>	47
<i>Rectisol</i>	48
<i>Selerox</i>	50
<i>Solvente Fluor</i>	54
<i>Sulfinol</i>	59
<i>Procesos de absorción-conversión directa.</i> 64	
<i>Freeport</i>	64
<i>Lacy Keller</i>	64

CONTENIDO (Cont.)

	Pág.
<i>Sulfony</i>	66
<i>Townsend</i>	66
<i>Procesos de absorción-oxidación</i>	68
<i>Giammarco Vetrocoke</i>	68
<i>Konox</i>	72
<i>Ferrox</i>	75
<i>Perox</i>	75
<i>Stretford</i>	75
<i>Takahaz</i>	81
<i>Thylox</i>	82
<i>Camas sólidas</i>	83
<i>Haines</i>	83
<i>Mallas moleculares</i>	87
<i>Capítulo II. FACTORES LIMITANTES</i>	95
<i>Absorción química: Alcanolaminas</i>	96
<i>Sales alcalinas</i>	98
<i>Absorción física</i>	99
<i>Absorción-conversión directa</i>	100
<i>Absorción-oxidación</i>	101
<i>Camas sólidas</i>	102
<i>Capítulo III. INNOVACIONES TECNOLOGICAS</i>	104
<i>Alcanolaminas</i>	105
<i>Sales alcalinas</i>	108
<i>Solventes físicos</i>	111
<i>Absorción-conversión directa</i>	116
<i>Absorción-oxidación</i>	117
<i>Camas sólidas</i>	118
<i>Selección de procesos: presión parcial</i>	121
<i>Capítulo IV. ANALISIS ECONOMICO</i>	132
<i>Situación de los procesos de endulzamiento</i> <i>de gas en nuestro país</i>	142

	<i>Pág.</i>
<i>Capítulo V. CONCLUSIONES</i>	146
<i>APENDICE</i>	149
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	157

INTRODUCCION

A través del tiempo, el gas natural ha adquirido una especial importancia, debido no sólo a sus ventajosas propiedades como combustible y fuente de energía, sino también por su utilización como materia prima en la industria petroquímica.

Como combustible, el gas natural ofrece tal vez la mejor alternativa, ya que sus características son sumamente atractivas:

-alto valor combustible;

-bajo costo y el de menor variación por efecto de la inflación;

-aumenta la eficiencia de las máquinas que lo usan, requiriéndose además menor inversión y mano de obra por concepto de mantenimiento;

-no contamina agua ni tierra, y resulta el más adecuado para reducir la contaminación del aire, especialmente en áreas urbanas;

-es el combustible más eficiente, pues el 90% del gas producido puede usarse directamente por el consumidor, no requiriendo conversión de energía;

-aplicado correctamente, puede suministrar más del 50% de la energía utilizada por la industria (más del doble que cualquier otro combustible).

Como material crudo en la industria petroquímica, es esencial en la obtención de una gran cantidad de productos: alcoholes primarios, aldehídos de bajo peso molecular, acetileno, acetona, ácido acético, naftaleno, antraceno, benceno, tolueno, ciclopara

finas, cicloolefinas, nitroalcanos, cloruros de alquilo, tiofenos, ácidos sulfónicos, y muchos más. Gas natural y NGL ("Líquidos de Gas Natural" ó gasolina natural) representan alrededor del 60% de la alimentación petroquímica.

Tal como se extrae de los depósitos en que se encuentra, el gas natural es una mezcla de hidrocarburos, con metano como su principal constituyente, y en una menor proporción etano, propano, butanos, pentanos, n-hexano y n-heptano, disminuyendo el contenido de cada uno a medida que aumenta su punto de ebullición. El gas natural contiene, además, compuestos no hidrocarbonados, normalmente en bajos porcentajes (CO_2 , H_2S , COS , CS_2 , mercaptanos, agua, helio y nitrógeno), y otros de los que sólo se encuentran trazas (argón, hidrógeno, oxígeno, kriptón, xenón y radón).

Para hacer posible el aprovechamiento adecuado del gas natural, es necesario realizar la eliminación de ciertos componentes, que de acuerdo a su concentración pueden afectar sus propiedades como combustible y/o materia prima. Los métodos usados para tratar gas natural dependen de los compuestos presentes en el mismo.

Si el gas es "seco" (bajo contenido de hidrocarburos condensables - C_3 a C_7 -) y con pequeña concentración de componentes ácidos (H_2S , CO_2 y otros compuestos de azufre), casi no necesita tratamiento, excepto ajustar el contenido de humedad (referido al agua).

Un gas "seco", pero "amargo" (gas con porcentaje considerable de ácido sulfhídrico), requiere eliminarle H_2S y, si contiene, CO_2 (dependiendo de su concentración) y/o los demás compuestos de azufre.

Ahora bien, si el gas es "amargo" y además "húmedo" (alto contenido de hidrocarburos condensables), puede ser tratado según la siguiente secuencia:

a) Eliminación de gases ácidos.— La concentración de H_2S en una corriente gaseosa la clasifica comercialmente —"gas amargo" es aquél que contiene cantidades apreciables de H_2S , y es "gas dulce" cuando tiene un máximo de 0.25 gr H_2S /100 pcs—; de ahí se ha derivado el término endulzamiento de gas, para referirse al tratamiento de gas consistente en eliminar H_2S , y por extensión se ha denominado así a la eliminación de CO_2 y otros compuestos de azufre (COS , CS_2 y mercaptanos). Son muy variados los medios usados para separar los gases ácidos, y de ellos se hablará en páginas subsecuentes.

b) Ajuste de humedad.— Es necesario prevenir la formación de hidratos (compuestos sólidos blancos, formados de una reacción entre hidrocarburos y agua a presiones y temperaturas normalmente usadas en el manejo de corrientes gaseosas), y para ello se elimina el agua tratando el gas con alcoholes y/o glicoles en los que el H_2O es soluble y los hidrocarburos no (etilenglicol, dietilenglicol —DEG—, trietilenglicol —TEG—). La humedad también puede ajustarse utilizando adsorbentes sólidos, como sílica gel, mallas moleculares, etc. ✕

c) Eliminación de hidrocarburos condensables.— Se efectúa enfriando el gas por intercambio de calor con propano líquido, lavándolo después con una corriente de hidrocarburos fría, la cual disuelve los condensables. El gas no condensado es principalmente metano (CH_4), con un poco de etano (C_2H_6), y los hidrocarburos condensables —NGL, líquidos del gas natural ó gasolina natural— se separan del solvente y se dividen en dos corrientes: una conteniendo propano y una menor cantidad de butanos se licúa y se transforma en gas LP (LPG ó "Gas Licuado de Petróleo"), y la otra, consistente principalmente de pentanos (C_5) e hidrocarburos

pesados, es agregada a gasolina reformada para alcanzar su presión de vapor.

d) Adición de odorantes.- Una vez que ha sido tratado para eliminar gases ácidos, hidrocarburos condensables y ajustar humedad, el gas natural es normalmente, inodoro, por lo cual es necesario agregarle un olor característico que permita su fácil detección. Con este objeto, se han aplicado varios agentes odorantes, tales como tetrahidrotiofeno (conocido también como THT, tiofano, sulfuro de tetrametileno ó tiociclopentano), calodorrante, pantalam, captano, etil mercaptano, etc., siendo la dosis normal de 0.5 a 2 lb/MMpc de gas para una adecuada percepción. Estos agentes son inertes químicamente al gas y no lo afectan en sus propiedades físicas.

El presente trabajo ha sido referido exclusivamente a los procesos que cubren la primera etapa del tratamiento, endulzamiento de gas natural, la cual se considera la más importante, debido a las dificultades que presenta el manejo de los gases ácidos y a que normalmente es el primer procesamiento que se hace a una corriente gaseosa después de extraerse del depósito en que yace.

✕ ¿Por qué eliminar los denominados gases ácidos?

Antes de iniciar formalmente este tema, es necesario explicar las razones por las que se separan los compuestos ácidos del gas natural, los cuales de una u otra manera influyen determinadamente en el comportamiento de la mezcla gaseosa°

El dióxido de carbono (CO_2) es indeseable debido a que su naturaleza inerte reduce la proporción combustible del gas natural y ocasiona dificultad en el manejo de los hidrocarburos contenidos en la corriente. Al separarlo del gas natural, se puede a-

provechar para refrigeración ó en la elaboración de bebidas no alcohólicas (refrescos ó sodas).

El ácido sulfhídrico ó sulfuro de hidrógeno (H_2S) debe eliminarse por ser perjudicial a la salud (clasificado médicamente como un material altamente tóxico, puede ocasionar la muerte aún en bajas concentraciones), y por constituir una muy importante fuente de corrosión, sobre todo en componentes hechos de cobre y sus aleaciones, comúnmente encontrados en sistemas de calentamiento de casas habitación. Al extraerse, H_2S puede aprovecharse en la obtención de azufre elemental (recuperación Claus ó cualquier otra técnica), el cual a su vez da lugar a SO_2 , SO_3 y H_2SO_4 , productos industriales importantísimos.

COS , CS_2 y mercaptanos también pueden constituir una fuente de corrosión y dañar la salud, y aunque normalmente se encuentran en bajas concentraciones, deben ser considerados. COS puede ser dañino en algunas aplicaciones donde el gas es usado como alimentación química, como en la manufactura de amoníaco. X

El objetivo primordial del presente trabajo no es otro que el de presentar diferentes alternativas para realizar el tratamiento de eliminación de gases ácidos ó endulzamiento de gas natural, tratando de cubrir la mayor cantidad posible. Los procesos incluidos muestran medios verdaderamente atractivos, tanto económica como técnicamente, para purificar corrientes gaseosas de muy diversas características, de acuerdo a su naturaleza y contenido de impurezas, considerando también su presión y temperatura.

La información recopilada de diversas publicaciones periódicas y literatura referentes al tema ha mostrado que hay métodos sumamente sencillos, lo mismo que otros relativamente complicados

lo cual no obsta para poder aplicar uno u otro en una determinada corriente; habrá procesos aplicables exclusivamente a un grupo específico de casos, así como otros que puedan cubrir una gran mayoría de corrientes, pero no por ello los últimos serán mejores que los primeros; se tendrán también procesos que sólo puedan ser usados cuando se requiera eliminar un componente ácido específico, y otros que sean capaces de separar todas las impurezas, y eso no podrá dar la pauta para seleccionar alguno de ellos. Lo que se quiere dar a entender es que no hay posibilidad de elegir uno ó más procesos entre varios, sin haber efectuado una evaluación completa de las características de cada sistema para cada caso particular. Para ello es absolutamente necesario considerar todas las posibles opciones que se tengan al alcance, siendo éste precisamente el contenido del tema a tratar: "Análisis de los procesos de endulzamiento de gas natural".

C A P I T U L O I

D E S C R I P C I O N D E L O S P R O C E S O S .

Capítulo I

DESCRIPCION DE LOS PROCESOS

Aunque posteriormente se dará una descripción detallada de cada sistema, a continuación se presenta un bosquejo general del panoramu que muestra la industria del procesamiento del gas natural en cuanto a los procesos de endulzamiento de que es posible disponer (Tabla 1). La mayoría de ellos tienen una considerable actividad comercial en la actualidad, aún cuando algunos iniciaron su aplicación desde hace mucho tiempo.

TABLA 1. PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL

PROCESO	ELIMINA		MEDIO DE SEPARACION	ESTADO
	H_2S	CO_2		
a) ABSORCION QUIMICA				
Alcanolaminas				
Girbotol	x	x	Monoetanolamina	\$
MEA				
DEA	x	x	Dietanolamina	\$
TEA	x	x	Trietanolamina	&
Adip	x	x	Diisopropanolamina (DIPA)	\$
Econamina	x	x	Diglicolamina (DGA)	\$
Glicol-amina	x	x	NDEA y trietilenglicol	\$
NDEA	x		Metildietanolamina	&
Scot	x	x	DIPA	&
SNPA-DEA	x	x	DEA	\$
U-Car (Unión Carbide)		x	MEA y activador	&
Sales alcalinas				
Alkaid	x	x	Sales potásicas de aminoácidos	\$
Amoniaco cáustico		x	NH_3 y $NaOH$	\$
Carbonato caliente	x	x	K_2CO_3	\$
Benfield	x	x	K_2CO_3 y aditivos	\$

Carsol (Carbochimique)	x	K_2CO_3 y activador	2
Catacarb	x	K_2CO_3 y catalizador	§
Giammarco Vetrocoke (CO_2)	x	K_2CO_3 y As_2O_3	§
HiPure	x	K_2CO_3 (Benfield modificado)	§
Carbonato al vacío	x	K_2CO_3	§
Fosfato de potasio (Shell)	x	K_3PO_4	§
Licor de cobre	x		§
Scott	x		§
Seaboard	x		§
b) ABSORCION FISICA			
Acetona	x		§
Estasolvan	x	Fosfato de tri n-butilo (TBP)	§
Purisol	x	N-metil 2 pirrolidona (NMP)	§
Rectisol	x	Metanol frío	§
Selezol	x	Dimetil éter de polietilenglicol (DMPEG)	§
Solvente Fluor	x	Carbonato de propileno (PC)	§
Sulfinol #	x	Sulfolano y DIPA	§
c) ABSORCION-CONVERSION DIRECTA			
Freeport	x	Azufre fundido y SO_2	§
Lacy Keller	x	No revelado	§
Sulfonyl	x	Sulfolano y catalizador	§
Townsend	x	Trietilenglicol (TEG)	§
d) ABSORCION-OXIDACION			
Ferrox	x	Na_2CO_3 y óxido de hierro	§
Giammarco Vetrocoke (H_2S)	x	Na_3AsO_3 y Na_3AsO_4	§
Konox	x	Na_2FeO_4	§
Manchester	x		§
Perox	x	Hidroquinona y NH_3	§
Stretford	x	A.D.A. (ácidos antraquinona disulfónicos)	§
Sulfox	x	Fenolato de sodio	§
Takahar	x	Na_2CO_3 y naftoquinona	§
Thylox	x	Solución acuosa de tioracetato de sodio ó amonio	§

e) CAMAS SOLIDAS

Carbón activado	x	x		&
Haines	x	x	Zeolitas sintéticas	#
Mallas moleculares	x	x	Aluminosilicatos metálicos	#
Oxido de fierro	x			#
Oxido de zinc	x			&
Sílica gel	x	x		&

f) OTROS

Amisol	x	x	Metanol, DEA (ó MEA) y aditivo	#
Destilación	x	x		&
Merox	x		Medio alcalino, con catalizador metálico del grupo del fierro	&
Perco	x		Cloruro cúprico impregnado con tierra de Fullers	&

NO REGENERATIVOS

Lodo cáustico	x		Ca(OH) ₂ suspensión	#
Sosa cáustica	x		NaOH solución	#
Permanganato	x		KMnO ₄ solución	#
Buffer de Na y Zn	x		Solución "amortiguada" de bicromato de sodio y sulfato de zinc	#

Notas: # Significa "activo" e indica el uso comercial en la actualidad en un mayor ó menor grado

& Procesos sin importancia comercial

Aunque utiliza una mezcla de solventes (físico y químico), Sulfinol presenta propiedades más marcadas de absorción física

(Algunos procesos no revelan su medio de separación y en otros es obvio, por lo cual son omitidos).

a) Absorción química.- Procesos que utilizan como medio de separación un solvente químico, el cual reacciona con los gases ácidos para formar compuestos regenerables por medio de la acción directa ó indirecta del calor. Normalmente eliminan ácido sulfhídrico y dióxido de carbono en un amplio rango de composiciones en alimentación, obteniendo especificaciones de línea en el producto purificado.

b) *Absorción física.*— Procesos cuyo medio de separación es un solvente físico, basándose en la afinidad de éste por los compuestos ácidos. Normalmente las presiones de operación son altas, así como las composiciones de alimentación, por lo cual la separación se efectúa disminuyendo la presión en etapas consecutivas, ya sea por medio de aire ó usando calor a baja presión.

c) *Absorción-conversión directa.*— En estos sistemas se realiza reacción química entre dióxido de azufre y ácido sulfhídrico, produciendo directamente azufre elemental. La regeneración no sigue un esquema común, pero se basa en reacción química. Normalmente se obtienen altas puridades, pues el contenido de H_2S en la alimentación es muy pequeño.

d) *Absorción-oxidación.*— Como los anteriores, involucran la obtención de azufre, el cual oxida de H_2S a su forma elemental, y los agentes reactivos se reducen para ser oxidados en la etapa de regeneración. Aunque pueden eliminar cantidades relativamente altas de H_2S , son más adecuados para gases conteniendo pequeñas concentraciones.

e) *Camas sólidas.*— En este caso los gases ácidos son adsorbidos en "lechos" ó camas de diversos materiales, de los cuales se separan por efecto de altas temperaturas y circulación de cierta cantidad de gas dulce. Los contenidos de gas ácido permitidos en la alimentación son muy variados, y el producto obtenido normalmente está dentro de especificaciones.

f) Estos procesos presentan características que los excluyen de los demás grupos, pero que no son necesariamente afines entre sí, por lo cual se les clasifica por separado, no teniendo más que una relativa importancia:

Amisol es un proceso de reciente desarrollo que combina las características de solvente físico y químico, no teniendo definición hacia unas u otras; ha sido utilizado básicamente para la purificación de gas de síntesis (SNG), para corrientes gaseosas dentro de la producción de metanol y amoníaco, y para desulfurizar ciertos productos de gasificación.

Destilación es un método más usado en laboratorio ó requerido para tratar corrientes muy específicas (sobre -

todo en concentraciones y cantidades de gas muy pequeñas), y por su alto costo no tiene aceptación comercial en la actualidad.

Merox y *Perco* son procesos de aplicación directa al endulzamiento de gasolina natural, pero en el tratamiento de corrientes de gas natural se dedican casi exclusivamente a la eliminación de mercaptanos cuando éstos son los únicos componentes ácidos; son convertidos a disulfuros in solubles y su composición en el gas a tratar prácticamente no tiene límite, resultando un producto con un contenido máximo de 2 ppm (la planta *Garland* aplica la eliminación de mercaptanos, pero al igual que *Merox* y *Perco* realiza el tratamiento de cantidades residuales no eliminadas por otros sistemas; otro proceso, *CoMo-ZnO*, elimina COS y CS_2 , iniciando con hidrogenación catalítica con *CoMo* seguida por absorción en ZnO , es decir, efectúa conversión de sulfuros a H_2S).

Los procesos no regenerativos no son aplicables en la eliminación de grandes cantidades de compuestos ácidos, pero encuentran uso en la separación de cantidades residuales de H_2S remanentes después de eliminación por otros métodos; estos procesos permiten la reducción de concentración de H_2S a niveles definitivamente inaccesibles por los sistemas regenerativos, pero sus características elevan muchísimo el costo de procesamiento.

Una vez enfocado el término "endulzamiento de gas" y establecido el objetivo del presente trabajo, habiendo visto un horizonte general de los procesos conocidos, se entrará en materia describiendo más ampliamente los sistemas integrados en cada grupo:

S O L V E N T E S Q U I M I C O S .

Se caracterizan por su relativamente alto calor de solución y su capacidad para absorción de gases ácidos con poca sensibilidad a la presión. Como usualmente manejan la solución acuosa de un reactivo, la concentración del mismo es muy importante; por ejemplo, si un diseño se basa en una carga determinada, una solución de concentración 30% en peso requerirá casi dos veces la velocidad de circulación que otra solución de concentración 60% en peso, y los costos serán considerablemente mayores.

Con el uso de estos solventes se necesitan grandes cantidades de calor para regenerar la solución enriquecida con los componentes ácidos después de la absorción:

disolución ó separación de los gases ácidos del solvente, elevación de la temperatura del solvente a las condiciones del fondo del regenerador (normalmente el punto de ebullición de la solución), y generación de vapor de separación que finalmente sale del domo del regenerador con los gases ácidos (la eficiencia de la triple función depende del buen funcionamiento del rehervidor). (Este esquema es típico de un proceso que utiliza como solvente una amina).

Debido a que la separación de los gases ácidos involucra siempre reacción química, es evidente el riesgo de la presencia de productos indeseables originados por reacciones laterales (por efecto de otras impurezas presentes en el gas amargo, de una deficiente oxidación, ó de reacción química de los productos primarios entre sí), siendo éste un inconveniente de los procesos que utilizan solventes químicos, ya que ocasiona en un mayor ó menor

grado, degradación de la solución a compuestos no regenerables, pérdidas de solvente, espumamiento, aumento en caída de presión y en velocidad de corrosión, y, con todo ello, disminución en eficiencia de purificación, corta vida del solvente y del equipo de separación, y deficiente pureza del producto.

Aunque estos problemas han sido poco a poco solucionados (mejorando los diseños, agregando sustancias protectoras ó inhibidoras, sustituyendo reactivos ó cambiando los materiales de construcción de los equipos afectados), deben tomarse mucho en cuenta, pues de ellos depende el tratamiento económico de corrientes que sólo puedan endulzarse con el uso de un determinado solvente químico.

Entre las ventajas obtenidas con los procesos que utilizan solventes químicos, podemos mencionar:

alta capacidad de eliminación de gases ácidos, obtención de productos a altos niveles de pureza, manejo de corrientes a muy diferentes presiones y concentraciones, y un esquema general bastante sencillo.

A M I N O L A M I N A S .

GIRBOTOL.

Usando como medio absorbente soluciones acuosas de etanolaminas, el proceso Girbotol obtiene fácilmente especificaciones de línea en la purificación de gas natural, hidrocarburos líquidos y gases de refinería, así como algunos gases de síntesis. No tiene limitación en presión de operación (atmosférica a 1200 lb/pulg²) ni en concentración de gases ácidos en la alimentación (hasta 50% total). Girbotol emplea soluciones de mono-(MEA), di-(DEA) y trietanolamina (TEA), teniendo ésta última poca aceptación comercial por las dificultades que presenta su regeneración y los altos costos que origina su adquisición y manejo. DEA (dietanolamina) es ampliamente usada, e incluso ha sustituido a MEA (monoetanolamina) en varias plantas, con gran éxito.

ABSORCION CON MONOETANOLAMINA.

Monoetanolamina (MEA) se ha tomado como base de comparación para los demás procesos de endulzamiento de gas natural, ya que ha sido el absorbente más utilizado y probablemente el más conocido. Se llega a considerar necesario que cualquier nuevo proceso que sea propuesto muestre alguna ventaja sobre el uso de MEA, aunque hay un área de aplicación donde cada sistema es competitivo ó aún superior al resto.

Al compararlo con otras aminas, MEA es un agente que resulta atractivo por su mayor estabilidad, es una base más fuerte y reacciona con mayor rapidez, facilitando su recuperación; sin embargo, presenta varios problemas serios que requieren de atención especial en operación y mantenimiento.

El esquema de operación es muy sencillo, siguiendo el flujo de las corrientes involucradas:

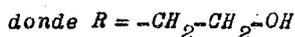
Gas amargo.- El gas conteniendo H_2S y/o CO_2 entra a un limpiador para remover los líquidos libres, pasando después al fondo del absorbedor, donde fluye ascendentemente a través de las unidades de transferencia (normalmente se utilizan platos con capuchas que dispersan el gas), las cuales lo ponen en íntimo contacto con la solución de amina descendente. Después del último plato, el gas pasa a un eliminador de vapores que remueve la amina arrastrada, saliendo del domo de la columna ya dulce.

Amina.- La amina pobre (solución MEA) se alimenta al absorbedor en el último plato; descendiendo plato a plato, reacciona con los gases ácidos, absorbiéndolos de la corriente ascendente. Del fondo de la columna, la solución, ya enriquecida, fluye por un cambiador de calor donde es calentada por la solución pobre que proviene de la unidad regeneradora. La solución rica pasa por un filtro que elimina las impurezas sólidas y entra en la columna de separación ó regenerador cerca del domo. Al descender, la solución rica es calentada por el vapor ascendente generada en el hervidor, con lo cual los gases ácidos se liberan. El vapor en exceso sale con los gases ácidos del domo de la columna, separándose de ellos en el acumulador de reflujo. Los gases ácidos se remueven del sistema y el vapor condensado regresa a la columna como reflujo. La amina regenerada ó pobre fluye del fondo de la unidad separadora, a través del cambiador de calor pobre/rica y un enfriador hacia el absorbedor. (Entre el enfriados y la columna absorbedora puede colocarse un tanque de almacenamiento para la solución MEA pobre).

A menudo es conveniente instalar, en la corriente de amina rica, un tanque flash, localizado entre el absorbedor y el intercambiador de calor, para remover los hidrocarburos disueltos y --

una parte del gas ácido, Cuando en tales casos H_2S se utiliza para recuperación de azufre, se instala un reabsorbedor en el domo del tanque flash (los hidrocarburos flasheados pueden usarse como combustible).

Las reacciones de absorción pueden representarse de la siguiente manera:



(En la reacción 2 el paso controlador es



Las soluciones MEA absorben más fácilmente H_2S que CO_2 , y lo mismo sucede en la etapa de desorción, por lo cual, a una determinada temperatura de regeneración, usualmente habrá mayor separación de H_2S que de CO_2 . En caso de estar presente sólo CO_2 en la aming, y en ausencia de oxígeno, la temperatura de regeneración será algo mayor que cuando se han absorbido ambos gases ácidos.

Girbotol con soluciones MEA maneja adecuadamente las corrientes gaseosas conteniendo H_2S y CO_2 , sin restricción en volumen ó concentraciones en la alimentación (se reportan contenidos superiores a 35% H_2S ó 40% CO_2), llegando a productos con purezas mayores a 0.3% CO_2 y 0.25 gr H_2S / 100 pcs (se ha logrado obtener menor a 0.05 gr/100 pcs). Asimismo, MEA ha tratado gases con relación H_2S / CO_2 en un rango que va desde 0.014 hasta 20, y a muy diferentes presiones de operación.

Aún con las enormes ventajas que MEA ofrece y la gran experiencia adquirida con Girbotol en muchos años, el tratamiento de

gases amargos presenta muy serios inconvenientes al usar el proceso:

-MEA degrada a compuestos no regenerativos en presencia de CO_2 ó CS_2 (sobre todo del primero), lo cual produce pérdidas de solución, corrosión y formación de espuma. Un importante producto de degradación es N-2-hidroxi-etil etilen diamina, que es una base más fuerte que MEA, y puede causar gran disminución en eficiencia de plato y/o corrosión.

-MEA oxida en presencia de oxígeno, formando ácidos orgánicos altamente corrosivos, que además neutralizan la amina acuosa del sistema, haciendo necesario recubrir ciertos equipos, agregar sales inorgánicas solubles ó usar equipo de destilación para recuperar la amina.

-MEA tiende a formar sales estables al calor, como tiosulfato, representando pérdida temporal de base activa, aumento de viscosidad en la solución y contribución a una mayor corrosión, todo lo cual hace necesario agregar sosa cáustica ó algún otro agente químico para neutralizar las sales y liberar la amina ó mantenerlas en un mínimo de concentración.

-tendencia a descomposición de MEA por efecto de temperaturas elevadas, formando compuestos corrosivos y originando pérdidas de amina.

-MEA por sí misma no tiende a formar espuma, pero sus características provocan la inclusión de algunos agentes promotores (ácidos orgánicos, inhibidores de corrosión, productos de degradación ó algunos hidrocarburos disueltos), con lo cual el espumamiento es un gran problema, ya que reduce la capacidad de purificación de la planta, aumenta pérdidas de amina, impide regeneración adecuada y afecta adversamente la eficiencia de endulzamiento (se origina un contacto pobre entre el gas amargo y la amina).

-Girbotol con MEA tiene grandes problemas de corrosión, haciendo necesario utilizar acero inoxidable y otros materiales especiales para los equipos involucrados, con lo cual se afecta la inversión inicial.

La corrosión es, quizás, el más serio problema de operación en una planta de MEA, teniéndose las áreas más críticas en los equipos relacionados con altas temperaturas y desorción ó separación de gas ácido (intercambiador de calor en el lado de solución MEA pobre, separador ó unidad regeneradora, rehervidor y condensador), sobre todo cuando se elimina sólo CO_2 , pues mezclas de CO_2 y H_2S ó H_2S sólo, se pueden manejar progresivamente de manera más fácil con los materiales comunes.

Los problemas de operación usualmente son causados por falla en la solución MEA, -ya sea degradación, deterioro ó presencia de impurezas- por lo cual, para obtener una larga vida de la misma y un mínimo de dificultades, es necesario mantener en un bajo nivel: oxidación de amina, formación de tiosulfato, formación de ácidos orgánicos, materiales no volátiles -hidrocarburos líquidos- descomposición térmica de amina, reacciones laterales, espumamiento, compuestos de fierro, acumulación de lodos e incrustación. - Aunque muchos de estos problemas están presentes en otros procesos de una u otra forma, Girbotol con MEA ha recibido una especial atención de los procesadores para resolverlos, obteniendo un mejor provecho de las soluciones; asimismo, se ha dedicado a optimizar el diseño y funcionamiento de los equipos.

ABSORCION CON DIETANOLAMINA.

Con un esquema similar al del proceso Girbotol con MEA, dietanolamina (DEA) es un excelente agente para tratamiento de gas amargo, logrando producir gas dulce dentro de especificaciones. -

Con DEA, las pérdidas de solución son menores a MEA y lo suficientemente bajas para justificar su aplicación, además de presentar mínima corrosión, mayor eficiencia de regeneración y amplia flexibilidad a diferentes concentraciones de gases ácidos y presiones de operación.

DEA ha sido recibido con gran aceptación, y no sólo se ha usado en nuevas plantas, pues también ha habido conversión de algunas que realizaban la purificación de gases amargos con MEA ó carbonato de potasio. El proceso no se ve afectado por la presión parcial de los gases ácidos ni por el nivel de carga de la solución, aún a diferentes relaciones H_2S/CO_2 (se han reportado relaciones de 0.005 a 6 y mayores en los gases de alimentación a diversas plantas). Los resultados observan producción de gas dulce conteniendo 0.1 a 0.5 gr H_2S / 100 pcs y 0.2 a 0.4% CO_2 .

Las reacciones involucradas en la absorción son:



donde $R = -CH_2-CH_2-OH$

Normalmente se utilizan concentraciones de 20 a 30% (en peso) DEA sin variaciones considerables en la habilidad de tratamiento ó en la velocidad de corrosión, comparándolas con las soluciones de 10 a 15% (en peso) MEA, y la pérdida de solvente en operación normal es de 0.5 lb/MM pc contra más de 2 lb/MM pc de MEA.

Las soluciones DEA se separan más fácilmente de los gases ácidos que MEA, logrando una mejor regeneración, como puede verse a continuación.

14
 TABLA 2. CONCENTRACION DE CO₂ EN AMINAS REGENERADAS.

Relación H ₂ S / CO ₂	CO ₂ en solución regenerada, % en peso	
	MEA	DEA
baja	2.3 - 2.5	< 0.9
alta	1.1 - 1.3	0.1 - 0.3

Además, los requerimientos de vapor de regeneración, que son función de la relación H₂S / CO₂, son menores con soluciones DEA (aproximadamente 1.2 lb vapor/gal. solución circulada).

DEA Se recomienda prevenir la entrada de ciertas impurezas a los equipos, ya que pueden causar falla en la solución, espumamiento, degradación ó facilidad de erosión y corrosión, para lo cual se utiliza filtrado de la solución pobre (y de la solución rica cuando la relación H₂S / CO₂ es baja) en tierras diatomáceas y asbesto, eliminando así partículas de tamaño submicrónico.

Las soluciones DEA tienen el inconveniente de degradar térmicamente en su punto de ebullición, para lo cual se utilizan columnas empacadas con carbón mineral, que adsorben impurezas y productos de degradación (los más comunes son dietanol piperazina -ó DEP-, sales residuales y tiosulfatos).

El espumamiento causado por la presencia de hidrocarburos líquidos no es un gran problema para DEA, ya que es fácilmente controlable. La corrosión, usualmente mínima, es experimentada en rehervidores, contactores e intercambiadores de calor, pero no es totalmente un efecto del uso de soluciones DEA, sino también causa directa de fallas de operación y mal diseño de los equipos, para lo cual es recomendable reforzar ó construir las áreas sensitivas con aceros inoxidables 304, 316 ó 410, y usar un inhibidor de corrosión acompañado de soda ash.

Instalaciones comerciales:

Girbotol se utiliza en varios cientos de plantas en todo el mundo, con capacidades muy diversas (desde 150 MM pcd hasta 600 MM pcd) y variadas concentraciones de gases ácidos. En México existen varias plantas realizando el tratamiento de gas natural (trece en operación, dos en etapa de arranque, dos bajo construcción y tres en fase de diseño), con una capacidad total de más de 3000 MM pcd (datos de 1979), usando MEA ó DEA como solvente.

A D I P.

Se aplica para eliminación sustancial de H_2S y eliminación parcial de COS (sulfuro de carbonilo), CO_2 y mercaptanos, de corrientes de gas natural, de refinería, de síntesis ó gas LP, con cualquier concentración de gases ácidos.

El proceso se basa en la absorción regenerativa de aminas en reacción de equilibrio con gases ácidos:

La alimentación se pone en contacto a contracorriente con solución Adip alcalina acuosa (diisopropanolamina, ó DIPA) en una columna de absorción ó extracción. La solución regenerada se introduce a la cabeza de la columna a temperatura ambiente ó ligeramente más alta, dejándola por el fondo. La solución rica intercambia calor con la solución regenerada y se alimenta al regenerador. Los gases ácidos son separados en esta columna, que está equipada con un rehervidor de vapor, y se enfrían con aire y agua condensando así el vapor de agua, el cual se recircula a la torre. Todo el H_2S absorbido se concentra en la corriente gaseosa.

El bajo contenido de vapor asociado al proceso se reduce más

al eliminar H_2S de los gases bajo presión, ya que se logran temperaturas de absorción más altas. Por el consumo relativamente bajo de vapor, se obtienen ahorros en costos inicial y de operación, - aunado a que se utiliza acero al carbón como material de construcción para todos los equipos usando la solución Adip no corrosiva. Asimismo, el H_2S del producto puede reducirse para llegar a las especificaciones de línea, haciendo innecesario un post-tratamiento.

Las condiciones del absorbedor se manejan por la presión de la corriente de alimentación y el rango de presión desde cercana a la atmosférica hasta varios cientos de libras (700 lb/pulg^2). - El regenerador opera normalmente a presión ligeramente arriba de la atmosférica (20 lb/pulg^2), siendo así recomendable vapor de baja presión (60 lb/pulg^2) para el rehervidor.

Instalaciones comerciales:

más de 130 unidades en operación ó bajo construcción.

Licencia: Shell International Research Nij. N.V., La Haya, Holanda, y Shell Development Co., Houston, Tex., E.U.A.

ECONAMINA.

Desarrollado por El Paso Natural Gas Co., el proceso Econamina emplea como medio de tratamiento una solución de nombre comercial Diglicolamina (DGA), compuesta de 2-2 amino etoxi-etanol (ó éter B, B'hidroxiamino etílico) y agua.

El proceso resulta atractivo sobre el convencional MEA por su menor inversión inicial y bajos requerimientos de calor, debidos a la gran reducción en velocidad de circulación de solución, la cual es resultado de una alta capacidad de absorción de gas -

ácido, utilizándose una concentración mayor de DGA (60% en peso, normalmente) que la de MEA (15 a 20% en peso).

El esquema general es similar al de MEA, e incluso ciertas propiedades y restricciones son comparables a ésta, ya que DGA - también es una amina primaria y presenta casi las mismas características en su comportamiento químico. Así, vemos que las limitaciones de DGA con respecto a la presencia de COS y/o CS₂, las velocidades y localizaciones de corrosión y la solubilidad de hidrocarburos del gas de alimentación son de la misma magnitud que para MEA. Aunque hay ciertas diferencias (menor tamaño en contactores, separadores, tubería y válvulas de solución, bombas de circulación y rehervidores), el comportamiento del sistema de purificación es básicamente el mismo:

el gas amargo se alimenta a un contactor donde las impurezas acídicas son absorbidas por la solución DGA; el gas tratado fluye del domo para deshidratación ó procesado subsecuente. La solución rica sale del fondo y se calienta por intercambio de calor con solución pobre (ó regenerada), y se dirige al separador para regeneración. Los gases ácidos y el vapor de agua pasan a un condensador, donde H₂S y CO₂ se separan como producto para ir a una planta Claus ó para quemarse, y el agua condensada se recircula al separador (el vapor de separación lo suministra un rehervidor). La solución pobre circula del regenerador, a través del intercambiador, a un enfriador, de donde se alimenta al domo del contactor. Cuando se trata gas natural de alta presión, es recomendable instalar un tanque flash de hidrocarburos para la solución DGA rica, entre el contactor y el equipo de intercambio de calor.

3 Dentro de las principales ventajas del proceso podemos men-

cionar:

-eliminación de H_2S a contenido menor de 0.25 gr/100 pcs y CO_2 a menos de 0.1%.

-menores velocidades de solución.

-menores requerimientos de calor de regeneración.

-bajas pérdidas químicas, por la baja presión de vapor de DGA.

Instalaciones comerciales:

más de 25 plantas purifican sobre 1600MMpcd; una gran parte han sido convertidas de MEA a DGA, para un mejor aprovechamiento de los equipos existentes por la mayor capacidad de la solución DGA.

Licencia: The Fluor Corporation, Ltd., Fluor Engineers & Constructors, Inc., y Jefferson Chemical Co.

GLICOL AMINA.

Al mezclar en una solución acuosa una alcanolamina y di- ó trietilenglicol, se obtiene un doble efecto de absorción: eliminación de gases ácidos y deshidratación. Esta aplicación encontró el mejor camino en corrientes de gas natural conteniendo diversas composiciones de agua y gases ácidos, siendo el proceso originado Glicol Amine, el cual llega fácilmente a especificaciones de línea y obtiene un mínimo de agua en el producto.

Originalmente se utilizó una solución compuesta de dietilenglicol, monoetanolamina y agua, en un esquema similar al diseño MEA, pero se experimentaron pérdidas apreciables de amina por evaporación en la corriente gaseosa, por lo que se agregó una sección de lavado de glicol después del absorbedor principal, minimizándose se las pérdidas y mejorando la eficiencia de deshidratación y en-

dulzamiento. El proceso se utilizó más favorablemente en corrientes que no necesitaban deshidratación, mejorando la economía por requerir menor consumo de vapor y controlándose los problemas de corrosión del sistema, comparado a uno de amina acuosa,

Debido a que la solución MEA elimina prácticamente todo el CO_2 presente en el gas de alimentación y con frecuencia se requiere cierto contenido del mismo en el gas tratado, se desarrolló el proceso sustituyendo metildietanolamina (MDEA) por MEA, obteniéndose absorción selectiva de H_2S y una cantidad controlada de CO_2 en el gas dulce.

Descripción.- El gas amargo se alimenta a una columna de absorción convencional y se contacta a contracorriente con la solución pobre, la cual absorbe vapor de agua y los gases ácidos. Una vez enriquecida, la solución pasa por un intercambiador de calor pobre/rica y fluye al regenerador. La separación se efectúa por medio de vapor procedente del rehevador, saliendo del domo la corriente gaseosa hacia un condensador-acumulador, donde se recupera el contenido de agua. La solución regenerada retorna al absorbedor a través del intercambiador de calor y un enfriador.

El gas tratado contiene no más de 0.15 gr $\text{H}_2\text{S}/100$ pcs y un bajo porcentaje de CO_2 (normalmente menor a 2% mol), así como un punto de rocío comparable al obtenido en un sistema directo de glicol. Estas cantidades pueden controlarse fácilmente ajustando las condiciones de operación, en especial la velocidad de circulación del solvente y el número de etapas de transferencia en el absorbedor.

Las soluciones típicamente usadas comprenden 10 a 30% (en peso) de MDEA, 45 a 85% (en peso) de glicol y 5 a 25% (en peso) de agua, haciendo posible un amplio rango de especificaciones pa-

ra la pureza y contenido de agua del gas tratado.

Al ser una amina terciaria, MDEA no reacciona con CO_2 y CS_2 evitándose pérdidas de solvente por degradación. Asimismo, da la ventaja adicional de su extremadamente baja presión de vapor, - siendo despreciables las pérdidas por evaporación. Además, los problemas de corrosión se reducen y hay baja tendencia a espumamiento.

Instalaciones comerciales:

se reporta una capacidad total instalada de más de 1500 MMpcd.

Licencia: The Fluor Corporation, Ltd., L.A., E.U.A.

SNPA - DEA.

Es una modificación del proceso DEA (dietanolamina), introducida y desarrollada por la Société National des Petroles d'Aquitaine (SNPA) para el endulzamiento del gas natural de los campos de Lacq, Francia. La mejor aplicación del proceso es sobre corrientes a alta presión y con alta concentración de gas ácido para llegar con facilidad a especificaciones de línea en el gas tratado; siempre y cuando sea en unidades propiamente diseñadas.

Con respecto al DEA original (proceso Girbotol), las diferencias son: uso de concentraciones más altas de solución DEA, optimización de las condiciones de operación logrando mayores cargas de solución rica (poder de absorción en pie³ gas/gal. sol'n), y acondicionamiento de una corriente extra de solución pobre que mantiene un bajo nivel de sólidos, productos corrosivos e hidrocarburos. Todo ello produce una operación estable en un amplio rango de condiciones, con baja tendencia a formar espuma y alta confiabilidad, teniéndose una amplia flexibilidad en el flujo de operación.

SNPA-DEA ofrece varias ventajas sobre el convencional MEA:

-menor velocidad de circulación de la solución, debida a su alta capacidad de absorción

-menor consumo de servicios (vapor, agua de enfriamiento y electricidad)

-pérdidas de la solución en el rango de $1/6$ a $\frac{1}{2}$ que las experimentadas en MEA para el mismo servicio (presión de vapor de MEA es aproximadamente 75 veces la de DEA). COS en gas amargo se elimina parcialmente y no degrada la solución en forma considerable.

-el gas ácido producido contiene menor cantidad de hidrocarburos (aumenta la pureza del azufre obtenido en Claus y disminuye pérdidas de hidrocarburos)

-no se requiere ninguna etapa intermedia entre la unidad en dulzadora y el sistema de recuperación de azufre para tratamiento adicional alguno.

El proceso opera a presiones de 500 lb/pulg^2 en adelante, y el contenido de gas ácido en la alimentación debe ser superior a 10% ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$), con relaciones $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ de 34 a 0.65 en unidades comerciales. El producto obtenido contiene menos de $0.25 \text{ gr H}_2\text{S}/100 \text{ pcs}$ (normalmente 0.05 a $0.15 \text{ gr H}_2\text{S}/100 \text{ pcs}$), y CO_2 inferior a 2% (de han reportado concentraciones finales de 500 ppm y menos):

El gas amargo entra al absorbedor, donde se contacta a contracorriente con la solución DEA (se usa una concentración de 20 a 30% en peso DEA), y los gases ácidos se eliminan casi completamente. La solución rica fluye a un tanque flash a $50-150 \text{ lb/pulg}^2$ para remover los hidrocarburos disueltos, de donde intercambia ca

lor con el solvente regenerado, pasando posteriormente al regenerador. Aquí se separan los gases ácidos por medio de vapor (el rehervidor calienta la solución pobre, suministra calor de desorción y genera el vapor de separación), saliendo por el domo hacia un enfriador y a la planta de recuperación de azufre. El solvente pobre (regenerado) pasa al intercambiador pobre/rico, a un enfriador y de recircula al absorbedor.

Siendo un esquema relativamente sencillo, presenta algunos problemas y desventajas, como son la corrosión, el espumamiento y el acarreo de hidrocarburos. La corrosión, aunque menor que en el caso de MEA, es notoria en ciertas áreas, que necesitan construirse de ó reforzarse con acero inoxidable (válvulas de control de nivel de la solución rica en el absorbedor, salida de la solución rica del intercambiador y rehervidor del regenerador). El espumamiento origina algunos gastos por agregar de manera continua un agente antiespumante (silicones ó alcohóles pesados). El problema más común es el de acarreo de hidrocarburos líquidos, que requiere del uso de una unidad de separación adicional, algunos filtros ó el aislamiento del domo del absorbedor (ésto previene condensación de hidrocarburos en climas fríos).

Los factores que afectan el costo de la planta incluyen presión de operación, contenido de gas ácido, relación H_2S/CO_2 y pureza del gas tratado.

Instalaciones comerciales:

más de 2500 MMpcd de gas crudo, conteniendo 11 a 35% de gases ácidos, con un agregado de aproximadamente 600 MMpcd en plantas bajo construcción.

Licencia: The Ralph M. Parsons Co. y afiliados.

S A L E S A L C A L I N A S .

ALKAZID.

Aplicado para absorción selectiva de ácido sulfhídrico - (H_2S) y eliminación simultánea de H_2S y CO_2 a presiones atmosféricas ó más altas. La alimentación puede ser gas natural, de síntesis, de refinería ó hidrocarburos líquidos. Se usan dos absorbentes:

a) Alkazid "M" (sal de potasio del ácido metil amino propiónico) para la eliminación de CO_2 solo ó simultánea con H_2S .

b) Alkazid "DIK" (sal potásica del ácido dimetil amino acético) para absorción selectiva de H_2S .

El gas de alimentación entra a la base del absorbedor y se contacta a contracorriente con la solución Alkazid. La solución rica pasa a través de un intercambiador de calor hacia el separador, donde la solución descendente se calienta y se separa del gas ácido por medio de vapor. Los gases ácidos y el vapor de agua salientes de la cabeza del separador se enfrían con aire ó agua, recirculando el condensado al separador. La solución regenerada del fondo del separador regresa al absorbedor, pasando por el cambiador de calor y un enfriador.

La pureza final accesible depende de la presión, la temperatura y la relación H_2S/CO_2 en la alimentación: la purificación a baja presión en ausencia de CO_2 en la alimentación produce gas con 4 gr $H_2S/100$ pcs; a baja presión y contenido inicial alto de CO_2 , se logra un gas con 20 gr $H_2S/100$ pcs, si el gas ácido recuperado se usa para producir azufre (proceso Claus); cuando el gas ácido recuperado se utiliza para manufactura de ácido sulfúrico y se acepta una relación más pequeña H_2S/CO_2 , así como menor selec-

tividad, puede tenerse una mucho mejor pureza (menos de 0.5 gr - H_2S /100 pcs de gas en operación a alta presión).

Las soluciones Alkazid no son corrosivas y tienen baja presión de vapor, originando que no haya pérdidas. Las pérdidas de hidrocarburos son bajas, por la poca solubilidad en soluciones Alkazid, dando al proceso cierta ventaja sobre los convencionales y sobre algunos de solvente físico.

Instalaciones comerciales:

más de 80 plantas realizando el tratamiento de corrientes de muy diversos contenidos de gas ácido.

Licencia: Badische Anilin & Soda Fabrik AG (BASF AG), colaborando Bamag Verfahrenstechnik GmbH.

AMONÍACO CAUSTICO.

Se emplea una solución de amoníaco (NH_3) agregado a sosa cáustica ($NaOH$), como medio absorbente. Normalmente se utiliza a muy bajas concentraciones de CO_2 , aunque se han efectuado con éxito tratamientos de gas conteniendo hasta 20%. Se tienen ventajas con la presencia de ciertos contaminantes en el gas de alimentación, no habiendo restricciones en cuanto al contenido de H_2S , ya que no se elimina grandemente.

La presión de operación es del orden de 300 lb/pulg² en adelante. El producto obtenido tiene una pureza de 10 a 25 ppm de CO_2 . La regeneración del solvente se efectúa a presión más ó menos atmosférica (20 lb/pulg²; máx.). NH_3 en solución se contacta con el gas en la columna de absorción, lavando posteriormente éste con la solución de $NaOH$ cáustica. Se requiere aproximadamente 20% de los costos de operación para consumo de vapor, lo cual es un importante inconveniente.

El material de construcción de la mayoría de los equipos es acero al carbón, debido a las bajas velocidades de corrosión; el rehervidor debe ser en acero inoxidable por las altas temperaturas de operación, originándose productos de degradación con una pérdida de solvente de 4 lb/MMpc.

CARBONATO DE POTASIO.

En el proceso original de carbonato de potasio se emplea una solución de K_2CO_3 caliente, debiendo ser alta la presión de operación (300 a 1500 lb/pulg²), ya que son requeridas altas presiones parciales de gas ácido para acelerar la reacción de absorción; asimismo, se necesita una alta relación CO_2/H_2S . De acuerdo a estas condiciones, se puede tratar gas amargo hasta con 25% CO_2 y 8% H_2S , obteniéndose un gas dulce con un contenido de gases ácidos dentro de especificaciones de línea (0.25 gr $H_2S/100$ pcs y 0.3% CO_2).

La temperatura de regeneración del solvente es similar a la de absorción y la presión es prácticamente la atmosférica, por lo cual el gas ácido producto no tiene más de 10 lb/pulg². El consumo de vapor es relativamente bajo.

Aunque el carbonato de potasio reacciona reversiblemente con compuestos ácidos débiles, como CO_2 , los procesos que lo contienen no habían sido muy usados porque las velocidades de absorción eran muy bajas, las de circulación altas y se requerían grandes absorbedores en el proceso. Actualmente se han ampliado desarrollos de aplicación comercial del K_2CO_3 para eliminar gases ácidos añadiendo aditivos activadores de la solución, catalizadores ó utilizando optimización de la corriente del solvente (procesos Benfield, Catacarb, Giammarco Vetrocoke, HiPure, etc.), particu-

larmente para eliminar CO_2 en plantas de amoníaco e hidrógeno. Al trabajar a elevadas temperaturas, el gas no necesita enfriarse ó recalentarse tanto como en otros sistemas que operan a temperaturas más convencionales. Además, se requiere una cantidad relativamente baja de calor para realizar la regeneración. Estos procesos eliminan adecuadamente ciertas impurezas dañinas al uso de MEA, - así como H_2S y CO_2 para llevar a las especificaciones de línea.

BENFIELD.

El proceso Benfield obtiene aplicación en la eliminación de CO_2 , H_2S y COS de gas natural amargo y de gases crudos producidos durante la manufactura de gas natural sustituto (gas de síntesis ó SNG) por oxidación parcial de carbón ó aceite ó por reformado - de nafta. La eliminación selectiva de H_2S de mezclas $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ suministra corriente enriquecida de H_2S recomendable para recuperación de azufre elemental en una planta Claus.

El producto obtenido es gas purificado con H_2S reducido a - especificaciones de pureza de línea (4 ppm ó 0.25 gr $\text{H}_2\text{S}/100$ pcs) y con eliminación de CO_2 a 0.1-2%.

El gas crudo amargo se contacta con solución de carbonato de potasio conteniendo aditivos Benfield a presiones elevadas en una columna absorbadora (empacada ó de platos), donde se absorben los componentes ácidos. La solución rica se baja a aproximadamente presión atmosférica y se separa en una torre regeneradora - para desalojar los gases ácidos absorbidos, recirculándose la solución pobre regenerada al absorbedor.

De acuerdo con estudios realizados por el Bureau of Mines, H_2S se elimina efectivamente usando soluciones de carbonato ca---liente, pudiendo ir el compuesto de gas ácido desde CO_2 puro has-

ta H_2S puro. Se recomienda tener en este caso pequeñas cantidades de CO_2 para ayudar a la regeneración del bisulfuro.

Se han tabulado costos aplicables a una planta para eliminar CO_2 con algo de H_2S ; en este caso, si se aumenta la cantidad de H_2S , disminuyendo en la misma proporción CO_2 , los costos de la planta serían menores, pues el H_2S se absorbe y elimina más rápido que CO_2 y, consecuentemente, es posible reducir los tamaños de la columna bajo las mismas condiciones.

La presión de absorción usualmente va desde 100 hasta 1000 ó 2000 lb/pulg². La economía se ve favorecida a alta presión parcial de CO_2 y H_2S . Usualmente, los rangos de concentración de CO_2 ó CO_2 y H_2S van de 5 a 50% y la relación H_2S/CO_2 no debe ser grande; la alimentación puede estar saturada con agua y contener cantidades sustanciales de hidrocarburos pesados.

Las temperaturas del gas de alimentación van desde la ambiente hasta 400°F (204.5°C); el calor en el gas se puede usar para suministrar una parte ó la totalidad de los requerimientos del proceso. La presión de regeneración es la atmosférica.

No se reportan problemas de degradación térmica; aunque hay pérdidas mecánicas de solución del orden de 0.5 lb/Mmpc de gas tratado.

Los materiales de construcción de los equipos involucrados en todo el proceso se han considerado en base a acero al carbón, exceptuando las bombas de carbonato, los rehervidores y los condensadores del regenerador, que serían en acero inoxidable tipo 304 (AISI-304).

Instalaciones comerciales:

alrededor de 300 unidades en operación, para endul

zamiento de gas natural, purificación de gas de síntesis y otros. En México existen algunas plantas, pero ninguna procesando gas natural.

Licencia: The Benfield Corp., Pittsburgh, Pa., E.U.A.

CATACARB.

Aplicado de acuerdo a Dos trabajos de su inventor, A.G. - Eickmeyer, el proceso Catacarb es básicamente una modificación del proceso de carbonato de potasio caliente, usándose equipo de flasheo y en ocasiones doble etapa de purificación.

Se emplea un catalizador no revelado para activar una solución de K_2CO_3 (se ha reportado que es un compuesto activador amina-borato con un inhibidor de corrosión, pero no se tienen datos suficientes para determinar su composición exacta). El análisis efectuado en plantas comerciales indica una disminución en actividad del solvente a causa de contaminación por formiato y sulfato de potasio; el catalizador Catacarb cancela este efecto y hace a las soluciones varias veces más activas que K_2CO_3 puro.

La alimentación al proceso puede ser gas natural de síntesis, H_2 ó gas natural amargo, aplicándose también en síntesis de amoníaco y purificación de urea (gas). Dependiendo de la operación de cada planta, la adición del catalizador mejoró notablemente su funcionamiento:

-aumentó la capacidad de eliminación de CO_2 en 40%, usando la misma cantidad de vapor y manteniendo un CO_2 residual de 1% en el gas de salida, con lo cual los equipos de absorción serían más pequeños para el mismo servicio,

-mejoró la economía de vapor en 40%, considerando el mismo

CO_2 residual,

-redujo el CO_2 residual en el gas de salida en 70%, conservando constantes las circulaciones de solvente y vapor,

-simultáneamente aumentó la capacidad de eliminación de CO_2 en 20% y mejoró la economía de vapor en 30% con una menor velocidad de circulación de solución,

-inesperadamente, se obtuvo la eliminación de H_2S hasta 0.1 ppm.

El producto obtenido contiene usualmente 0.05 a 2% de CO_2 ó puede ser gas retircul dulce con menos de 0.25 gr H_2S /100 pcs; el CO_2 recuperado puede recomendarse para uso en la industria alimentaria ó en la de bebidas, así como para refrigeración, y el H_2S puede convertirse a azufre elemental en una planta Claus.

Descripción.- El gas crudo se limpia en un absorbedor empacado ó de platos con una solución de carbonato de potasio inhibida a la corrosión, la cual contiene el catalizador (muy activo, estable y no tóxico). La solución rica se flashea y alimenta a la cabeza del regenerador por separación de vapor para eliminar CO_2 y H_2S , recirculando la solución regenerada al absorbedor. Cuando se necesita una alta pureza se utilizan dos etapas, y en este caso, la mayoría de la solución se separa como semi-pobre de la mitad del regenerador, regenerándose completamente una pequeña parte por contacto con vapor del rehervidor. Observamos que se han eliminado los intercambiadores de calor, lo cual representa un ahorro adicional.

Se usa acero al carbón en todo el equipo de proceso, excepto en puntos donde existen corrientes de CO_2 húmedo, no inhibido ó donde la erosión es alta debido a la alta velocidad, utilizándose ahí acero inoxidable (equipo de bombeo).

México), y obtiene más ó menos 100 ton. de CO_2 diarias.

Licencia: Eickmeyer & Associates, Prairie Village, Kan.,
E.U.A.

GIAMMARCO VETROCOKE. (CO_2).

Con objeto de mejorar la velocidad de absorción y desorción de CO_2 en soluciones de carbonato (de sodio y potasio), surgió el proceso Giammarco Vetrocoke, desarrollado en Marghera, Italia, por G. Giammarco, de la firma Sp. A. Vetrocoke-Azotati.

Los estudios efectuados originaron el uso de varios activadores orgánicos e inorgánicos que produjeron el aumento en la velocidad de reacción entre CO_2 y carbonato, lo cual repercutía en ahorros considerables en costos de la planta y consumo de servicios.

Después de probarse a nivel comercial en una planta pequeña, fueron concebidos dos procesos:

(a) eliminación de CO_2 de corrientes gaseosas esencialmente libres de H_2S , y

(b) eliminación selectiva de H_2S .

En esta parte veremos solamente el proceso de eliminación de CO_2 , debido a que el segundo proceso pertenece al grupo de Absorción-Oxidación, el cual está en páginas posteriores.

G - V (CO_2)

El proceso encuentra aplicación para tratamiento de gas natural, de gas de síntesis y en mezclas de algunos hidrocarburos con CO_2 . La operación puede ser parcial ó completa recuperación de CO_2 .

El carbonato de potasio es activado con aditivos como trió-

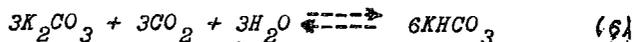
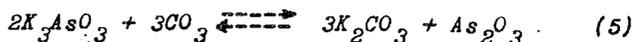
xido de arsénico (As_2O_3), glicina ó ácidos selenioso ó teluroso, de los cuales As_2O_3 es el más usado en las instalaciones comerciales.

Como sucede en el esquema general, el gas rico en CO_2 entra al fondo del absorbedor, poniéndose en contacto íntimo con la solución activada, a 50-100°C, siendo la presión de operación de aproximadamente 75 atm. (1065-1100 lb/pulg²).

El gas purificado sale por el domo del absorbedor, y del fondo la solución pasa a un tanque flash, donde se reduce la presión y se desprende una parte de CO_2 . La solución, parcialmente "limpia", fluye del fondo del tanque, a través de un intercambiador de calor (solución rica:pobre, ó rica/pobre), hacia el domo del regenerador, donde se separa el resto del CO_2 de la solución, la cual se recircula al absorbedor.

Normalmente, la regeneración se efectúa con vapor, que suministra calor al fondo del regenerador y con ello se logra la separación deseada; pero también se utiliza regeneración por medio de aire, proceso que difiere del anterior en que la solución rica se calienta antes de entrar al tanque flash, de donde fluye al domo del regenerador, contactándose con una corriente de aire precalentado y saturado con agua. La mezcla CO_2 -aire que sale del domo se lava con agua fría en un deshumidificador para recuperar calor y condensar el vapor de agua contenido en el gas. El agua que deja el deshumidificador se usa para presaturar y precalentar aire entrante a un presaturador. Este arreglo da un máximo de recuperación de calor y un mínimo de pérdidas de agua.

Las reacciones involucradas podemos representarlas de la siguiente manera:



El sentido de las reacciones depende de las condiciones de presión y temperatura.

Dentro de las ventajas del proceso podemos mencionar:

-ahorro en costos de equipo (se requieren absorbedores y regeneradores más pequeños, por la mayor velocidad de absorción y desorción), con respecto al proceso de carbonato original;

-ahorro en el consumo de vapor;

-naturalaleza no corrosiva del solvente activado, por lo que se usa acero al carbón para todos los equipos;

-impurezas como CO_2 , CS_2 , O_2 , HCN y mercaptanos no producen efectos adversos en la solución, ya que si se forman con ellas compuestos por reacciones laterales, éstos no son estables;

-menores pérdidas de hidrocarburos;

-espumamiento y acarreo de solución no son problema en G-V;

-no hay limitaciones en la composición de CO_2 entrante ni en la cantidad a eliminar, ni en la temperatura del gas de alimentación.

Estas ventajas son consideradas con respecto al tradicional proceso de K_2CO_3 caliente y al de Girbotol con MEA (sol'n 20%). Por ejemplo, el proceso Giammarco Vetrocoke (regeneración con vapor) requiere 30% del vapor usado en MEA y 40% menos que K_2CO_3 caliente, y regeneración con aire un tercio del usado en regeneración con vapor.

El proceso puede bajar el contenido de CO_2 a 0.1% con rege-

neración de vapor y a 0.3-0.5% con regeneración por separación de aire, aunque con un diseño apropiado se puede obtener un producto con 0.05% CO_2 .

Instalaciones comerciales:

más de 180 plantas en Europa y E.U.A.

Licencia: Vetrocoke-Azotati, colaborando The Power Gas Corp., Ltd.

HIPURE.

Benfield Corp. dió a conocer un nuevo proceso que se aplica en purificación de gases a muy bajos niveles (ppm) de H_2S y CO_2 - en el producto, haciéndolo una excelente elección para gas natural. Dicho proceso, denominado HiPure, utiliza dos soluciones independientes que circulan en serie y son compatibles para alcanzar alta pureza con alta eficiencia: una solución activada Benfield común, de carbonato de potasio, y una solución separada, de diferente composición, la cual se ha optimizado.

Los requerimientos de calor de regeneración para carbonato - se reducen, ya que las dos soluciones se regeneran en serie con - el vapor de separación de la sección inferior del regenerador, - que se usa nuevamente en la sección superior.

La eliminación en volumen del gas ácido ocurre en el fondo del absorbedor, empleando la solución Benfield, y la limpieza final se efectúa en el domo, con la solución optimizada, lográndose la purificación deseada a temperaturas reducidas.

La segunda solución se regenera en la sección inferior del regenerador, mientras la solución Benfield lo realiza en la sección superior. El vapor de separación utilizado para regenerar enteramente la segunda solución se reutiliza para la solución Ben-

field en el domo, la cual, al empobrecerse, es alimentada directamente al absorbedor, difiriendo de la solución optimizada, que es pasada antes por un intercambiador de calor pobre/rica.

Las ventajas de la integración de las soluciones separadas se han demostrado comercialmente, ya que además de realizar una muy-alta purificación, HiPure ofrece ahorros de más de 20% en calor de regeneración, a cambio de sólo 5 a 10% de aumento en el costo de inversión. Otra ventaja es la flexibilidad del proceso para manejar corrientes a muy diferentes presiones, pues trabaja en los mismos rangos que el Benfield convencional (75 a 1000 lb/pulg² ó más), agregándose a ésta el hecho de no haber limitación en la concentración de CO₂ y H₂S.

Las aplicaciones son básicamente las mismas que encuentra el proceso Benfield, pero donde la pureza final es más estricta. Además, se pueden encontrar algunas áreas de aplicación potencial:

-purificación de gas de síntesis usando metanación, pues disminuye pérdidas de hidrógeno. Se justifica en la manufactura de NH₃ y H₂ (de oxidación parcial ó reformado);

-purificación de gas de refinería (normalmente se usa DEA por la presencia de COS y otros contaminantes), donde el proceso ofrece ahorros térmicos y más completa hidrólisis de COS por su doble sección de absorción;

-tratamiento de gas natural conteniendo mezclas de H₂S y CO₂ hasta especificaciones de línea; en Alabama, a cargo de Exxon, hay una planta tratando 31 MMpcd a 600 lb/pulg², con 42.8% CO₂ y 10.9% H₂S, y el producto contiene sólo 1 a 2 ppm H₂S y menos de 0.1% CO₂;

-pretratamiento de gas para planta de LNG (con CO₂ ó CO₂ y H₂S; se produce gas recomendable para licuefacción;

-eliminación de CO_2 y H_2S de gases de oxidación parcial; se reduce H_2S a menos de 1 ppm, mientras se elimina COS por hidrólisis;

-eliminación en volumen de CO_2 , de corrientes donde su presión parcial es relativamente baja para Benfield (10 a 20 lb/pulg²);

-producción de H_2 de alta pureza como una etapa anterior a mallas moleculares (gran eliminación de CO_2).

Las instalaciones comerciales aumentan cada día por el gran campo de aplicación económica del proceso, y funcionan siempre mejor que su diseño original, siendo ésto una cualidad ventajosamente especial de HiPure.

Licencia: Benfield Corp., Pittsburgh, Pa., E.U.A.

S O L V E N T E S F I S I C O S .

El descubrimiento de fuentes de gas natural conteniendo muy altos porcentajes de ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, ó ambos, originó el desarrollo y aplicación de varios procesos de solvente físico. Todos ellos son similares en su principio de operación y en sus limitaciones, pero difieren principalmente en el solvente específico usado, el cual es siempre orgánico.

En estos procesos la carga de gas ácido del solvente es directamente proporcional a la presión, no siendo recomendables para aplicaciones de muy baja presión, salvo diseños muy específicos de algunos de ellos. La alta carga de gas ácido alcanzable reduce grandemente la velocidad de circulación de la solución y es

la causa principal de la reducción en tamaño y costo del equipo, así como en costos de operación y servicios requeridos.

Los solventes físicos tienen bajos calores de solución y pueden absorber gases ácidos en proporción a sus presiones parciales: al aumentar la presión parcial de los gases ácidos, la capacidad absorptiva aumenta en forma directa. A presiones bajas ó moderadas (15 a 200 lb/pulg²) hay poca capacidad de absorción, a menos que la concentración de gas ácido en la alimentación sea alta.

La presión de absorción también tiene un profundo efecto en la pureza alcanzable al usar solventes físicos, ya que a más altas presiones se logra una eliminación más completa de gas ácido.

Estos solventes no presentan espumamiento, aunque hay cierta tendencia cuando el gas a tratar proviene de fuentes conteniendo ciertos químicos disgregados ó cuando éstas tienen una cubierta de hidrocarburos pesados.

Generalmente se eliminan COS , CS_2 y mercaptanos (R-SH) sin degradación del solvente; esta característica, agregada a su baja presión de vapor, conserva en un nivel muy bajo cualquier pérdida. En todo el equipo involucrado se puede usar acero al carbón como material de construcción, ya que la corrosión no es un problema; y como los puntos de congelamiento son usualmente bajos, se minimizan los daños en climas fríos. Se tienen solventes de alto punto de ebullición y no reactivos con los constituyentes del gas a ser tratado, razón esta última que hace que las pérdidas químicas sean prácticamente nulas.

Aunque las impurezas disueltas en la etapa de absorción pueden separarse en un sistema de solvente físico por reducción de presión (flasheo), algunas aplicaciones usan calor para efectuar

la regeneración de la solución, pero la cantidad requerida es mucho menor que en los sistemas de solvente químico. Si el gas ácido está presente a una alta presión parcial, puede obtenerse suficiente auto-refrigeración del sistema en la etapa de regeneración para eliminar el calor de absorción sin refrigeración externa.

A pesar de sus ventajas sobre los solventes químicos (en particular las aminas), estos procesos presentan algunos inconvenientes:

- marcada afinidad por los hidrocarburos pesados (C_4+), especialmente los aromáticos, ocasionando pérdida en el valor combustible al separarlos con los gases ácidos, los cuales no podrían recomendarse para una planta Claus;

- el costo de los solventes es generalmente mayor al de aminas ó carbonato;

- todos los procesos que utilizan solvente físico tienen derecho de patente e incluyen costo adicional por regalías y transferencia de tecnología.

Originalmente, el agua fue usada como solvente físico para eliminar gases ácidos, pero se requerían velocidades de circulación extremadamente altas. En la actualidad los solventes físicos más usados son: acetona, fosfato de tri-n-butilo (Estasolvan), N-metil 2 pirrolidona (Purisol), metanol (Rectisol), dimetil éter de polietilenglicol (Selexol), carbonato de propileno (Solvente Fluor) y sulfolano con diisopropanolamina (Sulfinol). Todos ellos absorben CO_2 y H_2S , pero las diferencias en solubilidades originan la preferencia por eliminación de uno u otro ó aún selectividad de ambos.

ACETONA.

El proceso desarrollado por Hydrocarbon Research, Inc. (HRI), N.Y.; a través de H. H. Stotler, satisface adecuadamente los criterios para la eliminación económica de CO_2 :

- (a) reducción de la circulación de solvente, manejo gran des cantidades de CO_2 (comparativamente con procesos de amina y carbonato de potasio caliente),
- (b) reducción de la energía calorífica requerida,
- (c) uso de un solvente menos corrosivo a los metales comunes,
- (d) solvente disponible a un costo razonable.

El proceso de Acetona sólo involucra absorción física sin a acompañarse de reacciones químicas, por lo cual la solubilidad del gas ácido en el solvente aumenta al disminuir la temperatura ó al aumentar la presión.

El proceso separa CO_2 del solvente por medio de una disminu ción en la presión parcial de CO_2 sin calentamiento ó enfriamiento intermitentes, lo cual se puede lograr de dos maneras:

- flasheo del solvente a presión atmosférica y uso del gas - separado para reducir aún más la presión parcial de CO_2 ;
- flasheo del solvente a vacío parcial sin requerir de gas; ó una tercera que sería una combinación de ambos.

La volatilidad de la acetona (más alta que la de otros solventes) es una ventaja en el circuito de absorción, pues se puede ganar suficiente refrigeración para operarlo a temperaturas subat mosféricas, sin necesitar un sistema auxiliar ó exterior.

La acetona se recupera del producto y del gas de desecho la vando con agua, para después separarlos en una unidad de destilación a baja presión y regresar la acetona al sistema de absorción. El agua contenida en la acetona se controla por la pureza de ésta

en la columna de destilación, siendo éste el único equipo que requiere energía calorífica.

La solubilidad de dióxido de carbono en acetona fue determinada experimentalmente en el Instituto de Tecnología de Gas, obteniéndose los datos al evaluar el uso de acetona como hidrato de--
presante. De aquí se desarrolló una correlación de bajo rango de temperatura de operación para sistemas de alta presión conteniendo CO_2 y vapor de agua, en presencia de acetona acuosa; como re--
sultado, no se requiere sistema de secado de gas aún a temperatur--
as bajas. Posteriormente se construyó una planta piloto para -
90 000 pcs en Trenton, N.J., con objeto de demostrar la capacidad de purificación del sistema y la ausencia de hidratos, probar la corrosión y evaluar eficiencias de plato para el diseño del absor--
bedor y el separador (tabla #). De los resultados obtenidos se -
concluye:

-no hubo evidencia de formación de hidrato, confirmandose -
la correlación evaluada a escala laboratorio;

-las eficiencias de plato en el ebsorbedor y el separados -
fueron considerablemente más altas que las predecidas;

-se hicieron pruebas de corrosión durante 490 horas de ope--
ración en las que no hubo evidencia de daño aún con acero pobre -
en carbón.

Después de la planta piloto, se realizó un estudio de inge--
nería y costos para una planta comercial, tratando 44 MMpcd de -
gas de alimentación, conteniendo 23.4% vol. de CO_2 y produciendo
un gas tratado con un máximo de 100 ppm de CO_2 , a 370 lb/pulg².

El sistema de acetona es más económico cuando la presión -
parcial de CO_2 en el gas de alimentación es razonablemente alta,
por ser un proceso de absorción física que depende de una diferen--
cial en presión parcial entre el absorbedor y el separador para p

purificación. Asimismo, se recomienda que el límite económico del producto sea alrededor de 100 ppm CO_2 .

TABLA 4. RESULTADOS DE PLANTA PILOTO USANDO ACETONA.

Presión absorbedor, lb/pulg ²	400	395	395	400	397
Gas alimentación, pch	3170	3479	3784	3728	3595
Composición gas alimentación					
% mol CO_2	28.2	25.8	26.4	24.2	24.0
% mol H_2	71.8	74.2	73.6	75.8	76.0
Composición gas producto					
% mol CO_2	0.05	0.2	0.18	0.4	0.22
PC CO_2 /gal. solución	7.6	9.0	11.4	9.7	9.8

Este proceso se considera ideal para eliminar CO_2 en plantas de manufactura de hidrógeno cuando se ha usado oxidación parcial de gas natural ó aceite combustible.

El sistema también puede utilizarse para eliminar H_2S y otros compuestos de azufre, haciendo algunas modificaciones al proceso, ya que la solubilidad de estos componentes ácidos en acetona es más alta que la del CO_2 , pudiendo aplicarse así en purificación de gas natural, con un costo extra para los equipos requeridos.

Licencia: Hydrocarbon Research, Inc., New York, E.U.A.

ESTASOLVAN.

Con su admirable solvente TBP (fosfato de tri-n-butilo), el proceso Estasolván ha surgido con grandes ventajas dentro del área de la absorción física con aplicación a endulzamiento de gas. Habiendo sido desarrollado por Friedrich Unde GmbH, Gererkschaft

Elwerath, Barenburg, Alemania, el proceso encontró respuesta, a gran escala, en Alemania Occidental, donde hay varias plantas tratando gases a presión y con alto contenido de gas ácido, obteniéndose en algunas instalaciones azufre elemental que no requiere de masiado tratamiento adicional.

Entre los usos del TBP se enumeran: plastificante, antiespumante, medio de intercambio de calor, solvente para reprocesamiento acuoso de combustible nuclear usado, etc.; con lo que se pueden ver las singulares características del solvente.

Estasolvan es especialmente atractivo en muchos casos:

-alta solubilidad de compuestos de azufre, como ácido sulfhídrico (H_2S), oxisulfuro de carbono (COS , ó sulfuro de carbonilo) mercaptanos ($R-SH$), etc., enfatizando su aplicación para endulzamiento de gas;

-los compuestos de azufre se eliminan al mismo tiempo y en el mismo grado que H_2S , debido a que las solubilidades son del mismo orden;

-selectividad de TBP para H_2S en presencia de CO_2 , lo que permite llegar a especificaciones adecuadas, sobre todo en altas relaciones CO_2/H_2S , en que se producirán gases ácidos eficaces para unidades Claus;

-diferente a otros procesos, Estasolvan puede absorber simultáneamente hidrocarburos y compuestos ácidos en un solo paso.

Ventajas y propiedades del solvente como medio de separación de gases ácidos:

a) TBP puede usarse en su estado puro; no conteniendo agua, se hace innecesaria la deshidratación posterior al endulzamiento,

b) la viscosidad del TBP es favorable aún a bajas temperaturas,

c) baja gravedad específica,

d) extremadamente baja presión de vapor y baja volatilidad, lo que nos da por resultado mínima pérdida por vaporización,

e) buena selectividad que lo hace un excelente agente depurador. Los coeficientes de absorción de CO_2 y H_2S son 1:8 a 68°F - (20°C),

f) no tendiente a formar espuma,

g) no tóxico,

h) la carga de solvente y la presión son casi linealmente proporcionales. Esto indica una disminución de necesidades de circulación con un decremento significativo de requerimientos de calor de regeneración,

i) bajo condiciones propias, TBP separará H_2S , CO_2 y otros compuestos de azufre del gas amargo,

j) siendo altamente estable, se minimiza la degradación térmica,

k) la naturaleza no corrosiva del proceso permite usar satisfactoriamente acero al carbón en todos los equipos involucrados,

l) los costos son 10 a 15% menores que cualquier unidad de tratamiento de solvente químico.

De las aplicaciones del proceso, destacan dos que muestran sus posibilidades y alcances:

1.- Desulfurización de un gas con bajo contenido de hidrocarburos.

2.- Tratamiento de un gas cubriendo endulzamiento y recuperación de hidrocarburos en un paso.

1.- Gas con bajo contenido de hidrocarburos. El diseño se basó en ciertas condiciones específicas:

- se usan varias fuentes de gas natural para formar la alimentación,

- no se requiere eliminación completa de CO_2 ,

-para cumplir con reglamentos alemanes de abatimiento de - contaminación del aire, la planta de recuperación de azufre debe tener 98% de eficiencia (lo que indica el menor contenido posible de CO_2 e hidrocarburos en el gas ácido alimentado a la unidad - Claus).

El mecanismo de separación se ~~inteta~~ realiza en un absorbedor donde se contactan a contracorriente el gas amargo (aproximadamente a - 70 atm.) y la solución a temperatura prácticamente ambiental. La solución rica en gas ácido sale del fondo de la columna y va a - dos etapas de flasheo sucesivas (25 y 10 atm.) para separar los - gases absorbidos (más del 90% de H_2S) y regenerar el solvente. El gas saliente de las etapas de flasheo se lleva al absorbedor, ali - mentándose en un punto bajo la alimentación de gas crudo, habien - do así una disminución en metano disminuyendo la presión, y origi - nando una reducción considerable de la cantidad de gas flasheado.

Una tercera etapa flash a presión atmosférica efectúa una - porción apreciable de regeneración, desprendiéndose aquí el grueso de los componentes ácidos. El solvente parcialmente regenera - do se separa con vapor para la regeneración final, intercambiando antes calor con el solvente regenerado. En la columna de separa - ción se logra condensación de vapor, el cual se separa con aire, eliminándose así el H_2S . El ciclo final es parecido a un sistema de recuperación, permitiendo a la solución alimentada al absorbe - dor estar bajo la temperatura ambiente.

TABLA 5. DATOS PARA ELIMINACION DE H_2S EN UNA PLANTA ESTABOLVAN.

Capacidad	$4 \times 10^6 \text{ Nm}^3/\text{d}$ (115 MMpcd)
Presión absorbedor	70 kg/cm^2 (1000 lb/pulg ²)
Circulación de solvente	$267 \text{ m}^3/\text{hr}$ (1174 GPM)

Composición de gas, % vol.

	Alimentación	Gas dulce	Gas amargo
H_2S	10.0	3 ppm	85.75
COS , mg S/Nm ³ (gr/100 pcs)	500 (21)	6 (<0.25)	
$R-SH$, mg S/Nm ³ (gr/100 pcs)	1500 (62)	50 (< 2)	0.65
CO_2	7.0	6.4	11.4
N_2	7.5	8.0
CH_4	75.5	85.6	2.2
C_2^+	trazas

Servicios

Potencia eléctrica 2100 kw-h/hr

Vapor 5 ton/hr

Agua de enfriamiento 270 m³/hr (1188 GPM)

2.- Endulzamiento y recuperación simultánea de hidrocarburos. Las características del proceso son:

-absorción a temperatura ambiente y alta presión, lográndose eliminación completa de H_2S e hidrocarburos en una etapa, lo que permite la reducción en equipo de alta presión a un sistema sencillo, quedando al final un absorbedor-separador que minimiza pérdidas de metano,

-regeneración de solvente en dos etapas; separación de todos los solutos circulando propano a presión media y temperatura algo elevada, recuperándose propano en TBP por flasheo,

-los gases ácidos e hidrocarburos se separan por destilación; produciéndose aquéllos parcialmente líquidos, se mandan a la unidad recuperadora de azufre después de la evaporación,

-propano e hidrocarburos más pesados se separan finalmente por destilación, disponiendo de la fracción LPG (gas licuado de petróleo) en forma líquida; el propano necesario se recircula a la primera etapa de regeneración,

-la presión en las etapas de regeneración se elige de manera que el agua de enfriamiento pueda usarse en el condensador superior,

-CO₂ se elimina a un cierto límite, mejorándose aumentando la cantidad de solución depuradora ó añadiendo una unidad de K₂CO₃ para ajustar el contenido de CO₂.

TABLA 6. ENDULZAMIENTO Y RECUPERACION SIMULTANEA DE
HIDROCARBUROS EN UNA PLANTA ESTASOLVAN.

	Alimentación		Gas purificado		Gas amargo		Propano+LPG	
	Kmol/hr	%vol.	Kmol/hr	%vol.	Kmol/hr	%vol.	Kmol/hr	%vol.
H ₂ S	134.5	11.4	4 ppm	134.5	86.5
CO ₂	34.5	2.9	17.7	1.9	8.4	5.4	8.4	11.2
C ₁	830.0	70.4	828.0	87.3	1.9	1.2	0.1	0.1
C ₂	37.5	3.2	20.4	2.2	8.4	5.4	8.7	11.6
C ₃	19.7	1.7	1.8	0.2	2.3	1.5	15.6	20.8
C ₄ ⁺	42.1	3.6	42.1	56.3
N ₂	80.0	6.8	80.0	8.4
	1178.3	100.0	947.9	100.0	155.5	100.0	74.9	100.0

Instalaciones comerciales:

más de 200 MMpcd sólomente en Europa.

Licencia: Institut Francais du Petrole.

PURISOL.

Otro proceso de solvente físico es el llamado Purisol, que elimina preferentemente H_2S de gases conteniendo H_2S y CO_2 , y se para ambos gases ácidos de corrientes de gas natural y de síntesis a presiones elevadas (800 a 1200 lb/pulg²).

El sistema Purisol utiliza el solvente *N*-metil 2 pirrolidona (NMP ó *M*-Pirrol), que además de eliminar los gases ácidos, tiene una gran afinidad por el agua, por lo que puede aprovecharse como un sistema de deshidratación al mismo tiempo.

El gas entra primeramente a una columna empacada ó de platos, donde se lava con el solvente regenerado. Una vez tratado, el gas dulce sale del domo de la columna, y del fondo el solvente rico pasa a la etapa de regeneración, que puede efectuarse por varios caminos, siendo el más usual pasarlo por etapas flash sucesivas, que alcanzan la presión de vapor del gas ácido, estando la última a una presión más ó menos atmosférica. Los gases flasheados pueden recircularse, pasando el líquido a etapas adiabáticas para disminuir la presión de vapor del gas ácido, y el solvente regenerado regresa al contactor. Para aumentar la pureza del gas tratado, puede agregarse separación por aire ó gas inerte. Otro camino es combinar las etapas flash con aplicación de calor, produciéndose una presión de vapor del gas ácido extremadamente baja en el solvente. A menudo las corrientes involucradas se lavan en agua para recuperación de solvente.

La pureza del gas tratado es 0.1% en volumen para gas ácido total, empleando regeneración flash seguida por separación de gas (sin calor). Tal pureza puede aumentarse de acuerdo a los métodos mencionados ó por combinación de ellos. No hay restricción en el contenido de gas ácido (H_2S y/o CO_2) en el gas de alimentación.

El proceso puede utilizarse para producir H_2S concentrado y con ello facilitar su conversión en planta de azufre, diseñando - adecuadamente la secuencia de regeneración. Resulta más atractivo cuando la composición del gas y la presión de operación producen una alta presión parcial del gas ácido a eliminar.

Las desventajas del proceso pueden limitar su uso, ya que - el solvente absorbe fácilmente hidrocarburos pesados, y las modificaciones para aumentar el grado de pureza disminuyen su economía. Los factores que afectan la inversión del proceso son presión de operación, contenido de gas ácido, relación H_2S/CO_2 y pureza del gas tratado.

Instalaciones comerciales:

más de seis plantas tratando aproximadamente 350-400 MMpcd de gas crudo.

Licencia: Lurgi Gesellschaft für Waerme-und Chemotechnik - m.b.H. (Lurgi Mineralöltechnik GmbH) y The Ralph M. Parsons Co., Los Angeles, Cal., E.U.A.

RECTISOL.

Utilizando metanol frío como solvente, el proceso Rectisol se aplica principalmente para purificación de gas de síntesis - (antes de plantas de amoníaco y metanol), y para plantas criogénicas de LNG. Metanol tiene una alta estabilidad térmica y química, no es corrosivo, no ocasiona problemas de degradación y es fácilmente adquirido aún en grandes cantidades.

Típicas de solvente físico, las ventajas del proceso son altas cargas de solvente a altas presiones parciales, deshidratación del gas producto a un bajo punto de rocío, con deshidratación adicional para metanol. La selectividad que presenta para H_2S logra

concentrarlo de una forma adecuada para tener una buena alimentación a planta Claus, aún a bajas relaciones H_2S/CO_2 . El bajo punto de congelamiento del metanol elimina problemas en clima frío, y el precio del solvente es relativamente bajo. Las desventajas incluyen absorción de hidrocarburos pesados, haciendo necesario instalar una unidad adicional que los recupere; se requiere refrigeración mecánica para bajar el gas alimentado a la temperatura de operación y prevenir pérdidas de metanol en el gas residual.

TABLA 7. PURIFICACION DE GAS DE SINTESIS EN DOS ETAPAS,
PROCESO RECTISOL.

Alimentación: 108 MMpcd a 665 lb/pulg² (100 MMpcd de $H_2 + CO$).

Gas alimentación	Gas tratado	Gas ácido
% vol.	% vol.	% vol.

Desulfurización			
CO_2	5.4	4.6	56.5
$H_2S + COS$	0.7	0.1 ppm	41.9
H_2	44.6	45.3	---
CO	48.3	49.1	---
$N_2 + Ar$	1.0	1.0	1.6
Eliminación de CO_2			
CO_2	36.1	0.1 (es posible 1 ppm)	
H_2	62.8	98.2	
CO	0.5	0.8	
$N_2 + Ar$	0.6	0.9	

Instalaciones comerciales:

más de 35 unidades tratando alrededor de 2600 MMpcd

Licencia: Lurgi Mineralöltechnik GmbH y Lotepro Corp.

SELEXOL.

El llamado Selexol, de Allied Chemical Corp., es un proceso que elimina gases ácidos de corrientes son muy variadas concentraciones en forma económica y llegando a especificaciones de línea. Se utiliza el solvente físico dimetil éter de polietilen glicol (DMPEG), comúnmente llamado Selexol, con gran capacidad absorptiva para los gases ácidos (H_2S , CO_2 , CS_2 , COS , mercaptanos) y cierta selectividad para H_2S ; su presión de vapor es muy baja, así como su viscosidad y calor de absorción; es excepcionalmente estable química y térmicamente, tiene gran rechazo por los hidrocarburos más ligeros, da respuesta rapidísima a los cambios en composición del gas alimentado, no es corrosivo ni tóxico ni tendiente a espumamiento, y, aún más, tiene alta capacidad de absorción para el agua, por lo que simultáneamente puede obtenerse el gas deshidratado.

Las características y propiedades del solvente dan al proceso grandes ventajas, adicionales a las que posee:

- altas cargas de gases ácidos,
- bajas velocidades de circulación,
- estabilidad operacional, así como operaciones simplificadas,
- reducción de pérdidas de gas natural,
- menor costo inicial de la planta,
- requerimientos reducidos de servicios (sobre todo muy bajo consumo de vapor),
- mantenimiento mínimo y a bajo costo,
- el gas ácido obtenido está suficientemente enriquecido en H_2S y/o CO_2 para alimentarse a una unidad Claus, a una planta de

urea, etc.,

-gran estabilidad operacional.

El proceso trabaja mejor a bajas temperaturas, ya que la solubilidad de los gases ácidos aumenta al disminuir la temperatura. Otra propiedad del sistema Selexol es que la solubilidad y la carga de gas ácido en el solvente son proporcionales a la presión parcial del gas ácido en la corriente del gas de alimentación, lo que implica que se pueden manejar muy variadas concentraciones de gases ácidos sin requerir excesiva circulación de solvente.

El proceso, usado mayormente para tratamiento de gas natural, elimina más de 90% del CO_2 y más del 97% del H_2S presentes en la corriente de alimentación, lo que indica su gran efectividad. Mayores niveles de purificación pueden lograrse sin grandes cambios en las instalaciones Selexol.

El esquema general del proceso nos indica alimentación de la corriente gaseosa, a 700 - 1300 lb/pulg² a uno o varios absorbedores, contactándola a contracorriente con el solvente pobre ó regenerado. El gas purificado sale del domo, mientras el solvente enriquecido de gases ácidos pasa a una etapa flash de alta presión (250 - 400 lb/pulg²), que produce CO_2 , CH_4 e hidrocarburos ligeros como gases, recirculándose parte de ellos a la alimentación para reducir a un mínimo las pérdidas de hidrocarburos. La energía desprendida con la reducción de presión se aprovecha en una turbina hidráulica.

El Selexol semi—rico pasa a una segunda etapa flash, de presión intermedia (120 a 200 lb/pulg²), donde se desprende una gran cantidad de CO_2 , el cual maneja las turbinas que suministran

la mayor parte de la potencia requerida de bombeo, por lo cual el proceso es único al tener autosuficiencia en esta operación. El gas obtenido puede utilizarse para mover algunas máquinas, ya que tiene suficiente valor combustible.

El solvente, semi-pobre, se alimenta a una etapa flash atmosférica (14 a 16 lb/pulg²) ó subatmosférica (5 a 10 lb/pulg²), donde se elimina el resto de los gases ácidos, los cuales, de acuerdo a su composición, pueden ventearse a la atmósfera, utilizarse para recuperación de potencia, para suministrar refrigeración ó llevarse a un tratamiento final (deshidratación adicional, alimentación a planta recuperadora de azufre, etc.).

El solvente pobre se recircula a la etapa de absorción por medio de bombas, o bien, se alimenta a un regenerador final, que puede ser de separación por aire o con una etapa flash adicional a vacío.

Aparentemente, el proceso no presenta ventajas, debido al flasheo sucesivo y los requerimientos de servicios involucrados por los equipos, pero en realidad Selexol es sumamente atractivo, ya que, al mejorar su eficiencia disminuyendo la temperatura, la máxima ventaja se obtiene del efecto de enfriamiento de la depresurización de CO₂ a través de las turbinas hidráulicas y los turboexpansores. Se elimina prácticamente el consumo de vapor, los grandes sistemas de enfriamiento y el costoso equipo de intercambio de calor, y se minimiza el consumo de energía eléctrica ya que al tener autosuficiencia de suministro de energía de bombeo con sus turbinas hidráulicas y equipo de turboexpansión para recuperación de potencia, sólo se necesita electricidad para el arranque de las bombas principales movidas por motor.

Un dato importante es que la carga de diseño del solvente -

es función de: la presión parcial del gas ácido, la temperatura - de contacto, el número de etapas de transferencia en absorción y el grado de pobreza del solvente Selexol al entrar al absorbedor.

En el proceso original y en todas sus variaciones el material de construcción usado para la totalidad de los equipos es acero al carbón.

Ciertos inconvenientes de Selexol le dan desventaja: el solvente absorbe fracciones de hidrocarburos pesados (C_3+), por lo que se limita el tratamiento a gases "secos" ó "pobres"; no se recomiendan bajas presiones ó temperaturas elevadas, y el solvente tiene un alto costo.

Instalaciones comerciales:

Omaha, Neb. (Allied).- Primera aplicación del proceso, realizando purificación de gas de síntesis en una planta de amoníaco (eliminación de CO_2 , de 18% a 0.5%).

Gray Ranch (Coastal States Gas Producing Co.).- Planta de tratamiento de gas natural conteniendo 43% CO_2 y 1 gr H_2S /100 pcs; se purifica a 3.5% CO_2 y 0.25 gr H_2S /100 pcs.

Gomez (Coastal States Gas Producing Co.).- Gas natural, con 3.5% CO_2 y 8 gr H_2S /100 pcs, conteniendo el producto 2% CO_2 y 0.25 gr H_2S /100 pcs.

Oates y Ft. Stockton, Tex. (Northern Natural Gas Co.) Gas natural, de 18% CO_2 y 8 gr H_2S /100 pcs, llega a 2% CO_2 y 0.25 gr H_2S /100 pcs.

Beckley Peak (Lone Star Gas Co.).- Gas natural, tratado de 44% CO_2 y 60 ppm H_2S a 3% CO_2 y 6 ppm H_2S .

Planta Mitchell (Northern Natural Gas Co.).- Gas natural con 28% CO_2 y 1 gr H_2S /100 pcs es producido con 3.5%

CO_2 y 0.25 gr H_2S /100 pcs.

Estas plantas totalizan alrededor de 1500 MMpcd de gas manejado con Selerox, sin contar con el resto de instalaciones en E.U.A. y Europa (sobre todo en Alemania Occidental).

Una planta piloto, cuya alimentación contenía 25% H_2S , 10% CO_2 , 1100 ppm COS y 200 ppm CH_3SH , dió un producto con menos de 1 ppm H_2S y 3000 ppm CO_2 , así como 10 ppm COS, 1 ppm CH_3SH y menos de 7 lb H_2O /MMpc de gas; la corriente de gas ácido contenía un máximo de 2% de hidrocarburos totales. Esta planta dió origen a la inmediata comercialización del proceso Selerox, por sus grandes atractivos operacionales.

Licencia: Allied Chemical Corp., Hopewell, Va.

SOLVENTE FLUOR.

Presentado en la 39^a Asamblea Anual de la Asociación de Gasolina Natural de América (NGAA) en 1960, por Fluor Engineers & Constructors, Inc., a través de su Ingeniero de Desarrollo de Procesos Paul A. Buckingham, el proceso de solvente Fluor se inició rápidamente a nivel comercial para el tratamiento de corrientes de gas natural y de síntesis con alto contenido de CO_2 , efectuándose también eliminación de H_2S y mercaptanos, hasta llegar a las especificaciones requeridas en cada caso.

El proceso utiliza un solvente físico, carbonato de propileno (PC), con gran capacidad de absorción, al igual que los otros 3 solventes patentados por Fluor E & C, Inc. (triacetato de glicerina, butoxi acetato de dietilenglicol y metoxi acetato de trie--

etilenglicol) para ese propósito.

Entre las características principales del solvente podemos mencionar:

-alta capacidad de solubilidad para CO_2 , llevando a un mínimo los requerimientos de bombeo

-baja presión de vapor a la temperatura de operación, eliminando así mayores necesidades de sistemas de refrigeración y recuperación de solvente (vapor) e hidrocarburos

-baja solubilidad de H_2O e hidrocarburos, disminuyendo la alta pérdida de hidrocarburos y/o las modificaciones de planta para minimizarlas

-baja higroscopicidad, lo que indica baja cantidad de agua presente en el solvente, evitando así una disminución de capacidad para CO_2 , lo cual no permite la descomposición del solvente y la corrosión; además se elimina el equipo deshidratador

-baja viscosidad, en especial a temperaturas menores a las que la solubilidad del solvente para CO_2 es alta y la presión de vapor baja, influyendo en el dimensionamiento del equipo y en la eficiencia mecánica de bombeo

-alta estabilidad bajo las condiciones de operación; no es reactivo con los componentes de la alimentación, no es corrosivo a los metales comunes y se encuentra disponible a un costo razonable.

Descripción del proceso básico.- El gas rico en CO_2 se contacta a contra-corriente con el solvente en una columna de absorción; la solución pobre se alimenta a temperatura ambiente ó ligeramente subambiente, dejando el fondo de la columna rica en CO_2 y algo más caliente. El solvente absorbe además vapor de agua, H_2S ,

mercaptanos y pequeñas cantidades de hidrocarburos.

Del absorbedor, la solución rica se lleva a una etapa flash de presión intermedia (la presión en el absorbedor es generalmente alrededor de 800 lb/pulg², y el proceso trabaja con presiones de 700 a 1300 lb/pulg²), eliminándose una gran parte de los hidrocarburos disueltos. El gas resultante se comprime y recircula al fondo del absorbedor.

La corriente del solvente, aún a relativamente alta presión, pasa por una turbina hidráulica de recuperación de potencia y se alimenta a un tanque flash a presión atmosférica, donde se desorbe el mayor volumen de CO₂, sirviendo ésto para separar agua, H₂S y mercaptanos. El solvente pobre se enfría y recircula al domo del absorbedor.

Al regresar la solución al absorbedor, contiene CO₂ equivalente a una atmósfera de presión parcial, por lo que el contenido de CO₂ no puede reducirse más (en el caso general -800 psig-, CO₂ mínimo en el gas tratado es aproximadamente 2%). Si se necesita menor concentración, puede utilizarse separación con aire ó cualquier gas inerte, flasheo al vacío, ó una combinación de ambos.

En el proceso, la circulación del solvente requerido para el tratamiento de un volumen dado es independiente del contenido de gas ácido en la alimentación, lo que no sucede con otros sistemas (los que involucran reacción química, principalmente).

Aunque está limitado el contenido de hidrocarburos en alimentación, Fluor ofrece grandes ventajas, aún sobre otros solventes físicos (manejo de corrientes a alta presión y con alto contenido de CO₂, eliminación simultánea de agua y mercaptanos, así como de H₂S), llegando a especificaciones sin necesitar equipo adicional.

Los problemas de corrosión se mantienen alejados, conservan

do la cantidad de agua a un nivel bajo, lo cual, aunado a las bajas temperaturas involucradas, permite utilizar acero al carbón como material de construcción para todos los equipos.

El proceso proporciona un beneficio adicional, como es la eliminación simultánea de otras impurezas (COS , CS_2 , y mercaptanos), sin requerirse agregar equipo alguno.

Otras aplicaciones del proceso: eliminación de CO_2 de ciertos gases de síntesis (sobre todo los usados en manufactura de NH_3 y metanol), eliminación selectiva de H_2S en gases conteniendo ciertas cantidades de éste y CO_2 , sustitución del agua por los solventes de Fluor en determinados casos, etc.

Dentro de las principales instalaciones comerciales podemos contar:

(a) El Paso, Natural Gas Co.- Planta que purifica gas del campo Brown-Basset de Terrel County, Tex. (Sheffield, Tex.), conteniendo 53% CO_2 y 3 gr $\text{H}_2\text{S}/100$ pcs a 850 lb/pulg²; se procesan 220 MMpcd, produciendo 100 MMpcd de gas a venta con sólo 2% CO_2 y 0.25 gr $\text{H}_2\text{S}/100$ pcs, además de haberse eliminado agua y mercaptanos.

En esta planta, la primera en haber usado el proceso Fluor, el gas se trata en tres absorbedores en paralelo, regenerándose el solvente en cuatro etapas flash sucesivas, siendo la última a vacío, utilizando parte del CO_2 separado en los eyectores. Las pérdidas totales de solvente (por evaporación y mecánicas) son mayores de 1 lb/MMpc de gas alimentado.

(b) Standard Oil Co. of California.- La absorción es manejada a temperatura ambiente entre etapas de compresión. La planta, localizada en Lost Hills, Calif., elimina CO_2 de 10 MMpcd de gas natural conteniendo 17% CO_2 a 450 lb/pulg² para producir gas con

5% CO_2 . El contenido de propano e hidrocarburos más pesados permanece en el gas de alimentación, habiendo sólo una pequeña pérdida de ellos.

La regeneración se realiza en dos etapas flash, saliendo CO_2 a la atmósfera procedente de la segunda etapa. Con objeto de conservar la alta capacidad del solvente a temperaturas reducidas y minimizar pérdidas por evaporación, se hace uso de un sistema de refrigeración con propano. El gas de alimentación se deshidrata con glicol, antes de eliminar CO_2 .

La capacidad de la planta se ha probado hasta con un 40% sobre la inicial, teniendo satisfactorios resultados.

(c) Sinclair Oil & Gas Co..- Situada en Grand County, Utah, la planta realiza el tratamiento de 20 MMpcd de gas a 800 lb/pulg² rico en CO_2 (22.8%) y N_2 (23.2%), para lograr un producto con 1% CO_2 . El gas de alimentación es más "húmedo" (en términos de hidrocarburos líquidos) que otros, pues contiene 22 gal./MMpc (butanos y gasolina natural), motivo que originó algunos cambios para minimizar pérdidas de estos componentes. El funcionamiento de la planta es similar a Terrell County.

La corriente de gas tratado se une a 22.5 MMpcd de gas procedente del campo San Arroyo, el cual contiene 2% CO_2 a 800 lb/pulg². Las dos corrientes, a flujo controlado, producen un vapor combinado con un máximo de inertes de 10% total. El sistema, en una gran parte, se diseñó para operación semiautomática, teniendo algunos problemas por temperaturas invernales y altitud, los cuales, al instalar la planta de solvente Fluor, fueron eliminados virtualmente.

(d) Wintershall A.G..- Esta planta, en el noroeste de Alemania Occidental, cerca de Barnstorf, fue la primera diseñada para

tratamiento de gas eliminando H_2S y CO_2 por solvente Fluor. La alimentación proviene de varias fuentes, con diferentes concentraciones de gases ácidos (un total de 28 MMpcd, a 1000 lb/pulg², - conteniendo 10-30% CO_2 y 5-15 H_2S). El producto, gas natural con 0.1% CO_2 y 0.8 gr H_2S /100 pcs, se vende a una firma de servicio eléctrico para generación de potencia, y el gas ácido va a una planta Claus de recuperación de azufre.

Como H_2S es varias veces más soluble que CO_2 en el solvente, no se requieren grandes modificaciones en la planta, y se efectúa el tratamiento con los requerimientos de circulación establecidos para eliminación de CO_2 , permaneciendo, además, el solvente químicamente estable en el medio con presencia de H_2S .

Licencia: Fluor Engineers & Constructors, Inc. (The Fluor Corporation, Ltd., Los Angeles, Calif., E.U.A.).

SULFINOL.

Desarrollado por Shell, el proceso Sulfinol ofrece un método económicamente atractivo para obtener un producto dulce de gas natural, de refinería y de síntesis, con alto contenido de componentes ácidos. Resulta una excelente selección por sus peculiares características que combina las ventajas de los procesos de absorción química y física: el solvente consiste de Sulfolano - (dióxido de tetrahidrotiofeno), un solvente físico, y DIPA (diiso propanolamina), un solvente químico. La concentración de cada uno depende del tipo de gas donde se aplique y la cantidad de gases ácidos que contenga la alimentación, aunque normalmente se utiliza una solución formada por 40% de Sulfolano, 40% de DIPA y 20% de agua.

El proceso elimina eficazmente H_2S , CO_2 , mercaptanos, CS_2 y COS (este último no degrada considerablemente la amina). Ofrece - bajas velocidades de circulación del solvente y bajos requerimientos de calor y servicios. Debido a sus propiedades físicas y químicas, Sulfinol acepta muy diferentes concentraciones de los gases ácidos en la alimentación (CO_2 puede variar de 1.1 a 28% y H_2S de 0 a 53%), ya que DIPA se combina con los componentes amargos en una reacción ácido-base no sensible a la presión, mientras Sulfolano agrega solubilidad física, que es proporcional a la presión; el resultado neto es un solvente con buena afinidad por dichos componentes a presión parcial baja a media y extremadamente afin a altas presiones parciales, por lo cual se considera más proceso de solvente físico que de solvente químico.

El absorbedor de Sulfinol tiene una gran capacidad de tratamiento, debida a la alta carga de gas ácido permitida por el solvente y a la habilidad de la columna para manejar mayores cantidades de líquido y gas. Asimismo, el regenerador observa una mayor facilidad de separación de todos los componentes ácidos, por las mismas características del solvente.

Otra característica del proceso es que puede trabajar a muy diferentes presiones de absorción, determinadas por la alimentación, y varían de unas cuantas pulgadas hasta 1000 lb/pulg² ó más. La temperatura del absorbedor varía de acuerdo a la presión de operación, mientras la circulación de solvente depende de la velocidad del gas de alimentación y del contenido de gas ácido. El regenerador trabaja normalmente a presiones cercanas a la atmosférica y a altas temperaturas, pero menores que las involucradas en solventes puramente químicos.

El flujo del proceso es muy simple y similar al convencional MEA ó DEA: el gas amargo se contacta a contracorriente con el

solvente regenerado en el absorbedor, al cual abandona una vez en dulce por el domo para uso posterior ó tratamiento adicional, alcanzando alta pureza. Si se opera a altas presiones, el solvente pasa a un tanque flash, donde se elimina una gran parte de los gases absorbidos, haciendo la separación un trabajo más fácil. De aquí el solvente puede pasar a un intercambiador de calor rico/pobre hacia la unidad regeneradora, donde se efectúa la separación usando un rehervidor calentado por vapor (normalmente a baja presión). El solvente regenerado se enfría y se recircula al absorbedor, y los gases ácidos son enfriados, regresando parte de ellos al regenerador como reflujo, separando el resto para procesamiento ó combustible.

El gas dulce producto llega fácilmente a especificaciones de línea: H_2S , menos de 0.25 gr/100 pcs

CO_2 , menos de 0.3% mol

mercaptanos, 0.2 gr/100 pcs (puede obtenerse menos de 0.2 ppm)

COS , 0.2 gr/100 pcs (se logra menos de 1 ppm)

CS_2 , menos de 1 ppm

contenido total de azufre, menos de 1 gr/100 pcs.

El proceso encuentra la mayor aplicabilidad en gases amargos donde la relación H_2S/CO_2 es de 1.1 ó mayor, y a presiones parciales mayores de 110 lb/pulg²; Sulfinol es atractivo con respecto a circulación de solvente y requerimientos de servicios de regeneración. Paracorrientes de gas ricas en CO_2 en la alimentación, con una presión parcial de CO_2 relativamente alta, Sulfinol tendrá baja circulación y requerimientos de vapor. Otra gran aplicación consiste en eliminar mercaptaños, COS y CS_2 de corrientes ya tratadas por otros medios.

Hay dos casos especiales: si el gas ácido en la alimentación

100% H_2S , la velocidad de circulación de solvente sería la menor, y cuando es 100% CO_2 la circulación sería la más alta.

El proceso ofrece grandes ventajas:

-alta carga de solvente (volumen de gas ácido/volumen de solvente) a altas presiones parciales de gas ácido, en especial H_2S , lo que da baja circulación de solvente.

-baja capacidad de calor del solvente, que unida a la característica anterior, da menores requerimientos de servicios en regeneración,

-degradación casi nula por efecto de CO_2 y H_2S , aunque CO_2 degrada DIPA a oxazolidona DIPA, que puede eliminarse fácilmente ó utilizarse, permitiendo su acumulación hasta 10% en contenido (es un buen solvente para gases ácidos); el sulfolano tiene un efecto inhibitor de degradación de amina,

-la corrosión no es un problema en Sulfinol y puede usarse acero al carbón para todo el equipo, a menos que H_2S esté ausente en cuyo caso se recomienda acero inoxidable para ciertas unidades,

-baja tendencia a espumamiento,

-el proceso llega fácilmente a especificaciones de línea,

-extremadamente bajas presiones de vapor de Sulfolano y DIPA a temperaturas normales de operación, lo que origina muy bajas pérdidas por evaporación,

-el solvente no tiende a jallar en los intercambiadores de calor, y tiene un efecto destacrustador sobre cualquier acero,

-por la más alta viscosidad de Sulfinol y los bajos niveles de corrosión, los equipos de transporte del solvente tienen una vida larga,

-al contrario que el agua, si el solvente se congela no se expande, por lo que desaparece el peligro de daños en cambiadores

y tuberías por efecto de las bajas temperaturas.

Se deben considerar ciertas desventajas:

-el solvente tiene cierta afinidad por hidrocarburos pesados, en especial aromáticos;

-el solvente es algo caro, y aunque las pérdidas son bajas, debe ser considerado;

-para usar el proceso, se deben pagar ciertos derechos a Shell, a cambio de asesoría en ingeniería y operación;

-cualquier derrame del solvente puede dañar la pintura de los equipos.

Instalaciones comerciales:

más de 100 unidades en operación, de las cuales aproximadamente el 70% es para tratamiento de gas natural.

Licencia: Shell Development Co., Houston, Tex., E.U.A., y

Shell International Research Mij. N.V., La Haya, Holanda.

A B S O R C I O N - C O N V E R S I O N
D I R E C T A . (ABSORCION EN MEDIO LIQUIDO).

Son procesos que deben ser aplicables para la recuperación de azufre de la mayoría de las corrientes de gas amargo, pareciendo ofrecer ventajas económicas sobre los medios convencionales en ciertas aplicaciones. El manejo de materiales debe ser cuidadoso, por la acción del azufre producido, ya que puede ser un problema significativo cuando se produce azufre elemental en grandes cantidades. Estos procesos sustituyen a sistemas compuestos de unidad-endulzadora y unidad recuperadora de azufre Claus, tomando ventaja sobre éstos al tener todo integrado en un sólo proceso.

FREEPORT.

Se efectúa una reacción catalizada en azufre fundido: SO_2 - (en cantidad estequiométricamente equivalente al H_2S contenido en alimentación) se mezcla con el gas natural amargo y a contracorriente se pone en contacto con azufre fundido caliente (al cual se han agregado aproximadamente 50 ppm de un catalizador de amina); H_2S y SO_2 reaccionan para formar azufre fundido y los otros gases salen sin afectarse. SO_2 se obtiene quemando en aire parte del azufre producido.

Licencia: Freeport Sulphur Co.

LACY KELLER.

También considerado dentro del grupo de Absorción-Oxidación, este proceso realiza el tratamiento de gases amargos con bajo contenido de H_2S , eliminando éste y mercaptanos, sin remover CO_2 , para producir azufre elemental con alto rendimiento y pureza.

Lacy-Keller fue desarrollado por Howard Keller, vicepresidente de Lacy Research & Development, Inc., hacia 1965, cuando se

trabajó la planta Long Beach para manejar 12-20 MMpcd. de gas procedente de los campos Wilmington y Long Beach, con un contenido de 17 gr S/100 pcs, obteniéndose 300 lb/d de azufre.

En el proceso se utiliza una solución no revelada, que se pone en contacto con el gas amargo en dos columnas de absorción, donde reacciona con H_2S y mercaptanos produciendo azufre coloidal, el cual se dispersa en la solución.

Del fondo de los contactores fluye a un banco de celdas de flotación electrolítica, donde se flocula el azufre, alcanza la superficie y se extrae como una gruesa capa de lodo hacia un filtro a vacío. La solución filtrada se bombea a un ciclo de regeneración que no requiere calor, de donde, a través de bombas de alta presión, regresa a los contactores en un sistema cerrado.

Los detalles de la técnica y las sustancias involucradas, así como el diseño de las celdas electrolíticas de flotación, permanecen como un secreto de la compañía Lacy.

El material de construcción en la planta Long Beach, para la mayoría de los equipos, es acero inoxidable, los contactores se recubren con resinas epóxicas, las válvulas son de acero inoxidable ó reforzadas con él y recubiertas con epxi.

La capacidad de la planta es medida por la cantidad de azufre a eliminar, más que por el volumen de gas a manejar. Se trata, dice Keller, de eliminar azufre y aumentar el volumen de gas procesado sin aumentar el tamaño de las celdas regeneradoras.

De acuerdo a Keller, la inversión inicial es igual que para una planta de amina para el mismo servicio; la diferencia está en los costos de operación: Lacy-Keller requiere sólo un poco más de la décima parte que el proceso de amina (referido a Girbotol MEA). Una ventaja adicional es el ahorro por retención de CO_2 como gas

de venta en la corriente principal, lo cual daría un rápido pago de la inversión inicial.

Licencia: Lacy Research & Development, Inc.

SULFONLY.

Se absorbe H_2S en una solución conteniendo Sulfolano (solvente), una sal ferrosa (catalizador), ácido piridin carboxílico (agente quelatante) y agua. H_2S reacciona con SO_2 en un equipo se parado para formar y recuperar azufre elemental, haciendo al proceso similar al Townsend. El SO_2 se genera quemando una porción del azufre producido.

Licencia: Shell Development; C.H. Deal Jr. et al, asignado por Shell Oil Co., pat. enero 1968.

TOWNSEND.

Se introdujo a la industria del gas natural hacia 1958, pero su desarrollo estuvo inactivo por algún tiempo, hasta que varios años después se construyó una planta piloto en Canadá, resultando alentador el trabajo ahí efectuado, ya que fue producido gas dulce a partir de una corriente conteniendo más de 3% mol de H_2S . Estudios de comparación de costos indicaron que la inversión requerida para una planta Townsend era considerablemente menor que la de un sistema convencional compuesto de una planta de amina, una planta de deshidratación y una planta Claus de recuperación de azufre. Townsend ofrece la ventaja adicional de recuperar un más alto porcentaje del azufre contenido en la alimentación, aumentando con ello su rentabilidad y disminuyendo el problema de la contaminación del aire. Como una regla general, cuando se considera tratamiento de gas natural amargo, las velocidades de circulación de la solución para el proceso Townsend son considerable

mente menor que para un diseño de planta de amina comparable.

El proceso utiliza una solución acuosa de trietilenglicol - (TEG), que previamente ha sido enriquecida de SO_2 , y la pone en contacto con el gas amargo, para simultáneamente endulzarlo, deshidratarlo y convertir H_2S a azufre elemental. Una parte de la producción de azufre se quemava SO_2 en un hervidor, para que el glicol lo absorba de los gases de combustión y así alimentarse al contactor-reactor. Existe la teoría de que el agua presente en la solución de TEG cataliza la reacción entre H_2S y SO_2 para formar el azufre elemental.

El azufre puede recuperarse del proceso como un producto líquido, por calentamiento y fundición de las partículas cristalinas, ó como un producto sólido por filtración y centrifugación. Se pueden usar diferentes variaciones del esquema original de acuerdo al tipo de gas y al destino que se requiera dar al producto.

Según el inventor del proceso, F.M. Townsend, éste puede usarse para tratamiento y recuperación de azufre de corrientes de gas natural conteniendo cualquier porcentaje de H_2S . Se presentan algunos problemas mecánicos, tales como el manejo de la corriente sulfurosa, la calidad del producto y una leve corrosión.

A B S O R C I O N - O X I D A C I O N
(ABSORCION EN MEDIO LIQUIDO-OXIDACION CON AIRE).

Más comúnmente usados en Europa para recuperación de azufre. Usualmente mejor recomendados para gases conteniendo de 1 a 1000 gr H_2S /100 pcs (aproximadamente 16 ppm-1.6% H_2S), y con una máxima producción de azufre de más ó menos 10-15 Ton. largas/día.

El esquema del proceso tipo envuelve absorción de H_2S en una solución ligeramente alcalina, conteniendo oxígeno ó agentes portadores del mismo. La regeneración de la solución es por oxidación con aire, y el H_2S es oxidado a azufre elemental.

El aire también actúa como un agente de flotación para el azufre, el cual es colectado en la superficie de la solución regenerada como una espuma. El lodo de azufre se filtra ó se centrifuga para producir una "torta sulfurosa", que puede ser recuperada como una pasta húmeda ó un polvo seco.

El tamaño de regenerador está en proporción directa de la cantidad de azufre producido, así que se requerirían grandes equipos para plantas tratando corrientes de gas que contengan grandes cantidades de H_2S , y por lo tanto, de azufre. La capacidad de carga de gas ácido de las soluciones usadas en algunos de estos procesos es relativamente baja. La baja carga de solución y/o los grandes equipos de regeneración son dos factores que hacen estos procesos no económicos para enluzamiento de grandes y muy amargas corrientes de gas. De cualquier modo, si el gas a enluzar contiene muy poco H_2S y la producción total de azufre es baja, deben considerarse los procesos de absorción-oxidación.

GIAMMARCO VETROCOKE (H_2S).

El área de aplicación del proceso es la eliminación continua de H_2S de gas natural ó de gases de síntesis. Se basa en la

absorción de H_2S en soluciones conteniendo una mezcla de arsenatos y arsenitos alcalinos, y presenta una gran flexibilidad, realizando absorción selectiva de H_2S ó eliminación simultánea de H_2S y CO_2 (caso un tanto especial), de acuerdo a la proporción de arsenito/arsenato y el pH de la solución usada. Pareciendo complejo - el mecanismo total de las reacciones involucradas, en realidad es muy sencillo y puede representarse por cuatro etapas principales, efectuadas simultánea ó consecutivamente:

1. H_2S se absorbe rápidamente por reacción con arsenito de sodio, dando lugar a tioarsenito de sodio (ecc. 8), el cual tiene una baja presión de vapor de H_2S y permite obtener un gas de alta pureza por el contacto a contracorriente;

2. El tioarsenito formado se convierte lentamente a monotioarsenato y arsenito por una "reacción de digestión" (ecc. 9), que ocurre en el absorbedor y en la subsecuente columna de oxidación. H_2S tiene una presión de vapor aún menor sobre el monotioarsenato, asegurando con ello un contenido mínimo de H_2S en el gas tratado (menos de 1 ppm), aún operando a altas temperaturas y bajas presiones. El monotioarsenato, siendo más soluble, conserva el azufre establemente en solución, de manera que no lo afecten O_2 y CO_2 . La combinación de monotioarsenato y arsenito y las condiciones de operación permiten aplicar el proceso a muy altos contenidos de CO_2 , minimizándose las reacciones laterales y acumulándose sólo trazas de tiosulfato en largos períodos de operación;

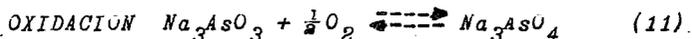
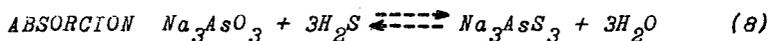
3. En la acidificación, el monotioarsenato se descompone a arsenito y azufre elemental (ecc. 10), bajando el pH de la solución, lo cual se puede lograr contactándola con CO_2 bajo presión (el carbonato contenido pasa a bicarbonato, bajando pH y separándose azufre);

4. Finalmente, al contactar la solución con aire, el arsénio

co trivalente reoxidará a pentavalente (ecc. 11), y azufre elemental flotará de la solución como espuma, conteniendo aproximadamente 10% de S y 90% de solución, que se filtra, se lava y se refiltra, llegando al producto final (azufre en pasta, con trazas de arsénico de menos de 1%).

Otra versión del proceso (soluciones con pH relativamente bajas) efectúa acidificación y oxidación de arsénico trivalente en forma simultánea, ya que el ácido arsénico es más fuerte que el arsenioso, originando disminución de pH y precipitación de azufre.

Reacciones:



Descripción del proceso.

El gas amargo se contacta a contracorriente con la solución pobre en un absorbedor, saliendo por el domo ya purificado. La solución rica del fondo de la columna pasa a un tanque de agitación ó "digestor", de donde va al acidificador después de enfriamiento y se contacta con una corriente de CO_2 ; el licor con azufre elemental es separado y filtrado, alimentando la solución en el domo del oxidador, donde se pone en contacto con una corriente de aire, eliminándose el resto del azufre, y se recircula la solución al absorbedor. La columna de oxidación trabaja a presión atmosférica y temperaturas alrededor de 40°C , y está abierta a la atmósfera en el domo. El azufre elemental obtenido se separa por medio de flotación de espuma, se filtra a vacío y se lava, lográndose una gran pureza y calidad en ambos productos.

La doble función del oxidador limita la posible variación -

en el flujo de aire a él mismo porque el proceso de flotación sería dañado y un flujo constante de solución al absorbedor sólo es posible a velocidades de aire constantes. No es práctico controlar la formación del arsenato sólo por la profundidad de la aereación de solución, así que se agrega una pequeña cantidad de catalizador para promover y controlar la formación de arsenato, - lo cual también reduce el tamaño del oxidador.

Al compararlo con otros procesos de tipo absorción-oxidación (Ferrox, Manchester, Thylox) y otros de tipo absorción química (K_3PO_4 , MEA 20%, DEA 20%), Giammarco Vetrocoke resultó un método más atractivo en tratamiento de gases para obtener un producto con muy bajo contenido de H_2S , debido a sus ventajosas características:

- la solución usada tiene una gran capacidad para H_2S ;
- la presión de vapor de H_2S sobre la solución es extremadamente baja;
- alta velocidad de absorción;
- amplio rango de temperaturas de operación (70 a 300°F), - así como presiones de alimentación (150 a 1100 lb/pulg²);
- mínimas reacciones laterales;
- ausencia de corrosión en cualquier punto del sistema (acero al carbón para todos los equipos);
- pérdidas de gas por absorción de metano en la solución muy bajas (menores a 0.15%);
- eliminación de ciertas impurezas (mercaptanos, CS_2 , COS) en un alto grado;
- no se reporta degradación de la solución;
- menor tamaño en la mayoría de los equipos;
- menores requerimientos de servicios;
- H_2S en gas tratado menor de 0.1 gr/100 pcs;

-recuperación de azufre en forma elemental con un alto grado de pureza;

-flexibilidad para manejar posibles variaciones y diferentes concentraciones de gas ácido.

A pesar de las enormes ventajas, el proceso tiene una limitación de cierto peso: el contenido de H_2S en el gas amargo de alimentación no debe exceder de 1.5% (aproximadamente 1000 gr H_2S /100 pcs).

Instalaciones comerciales:

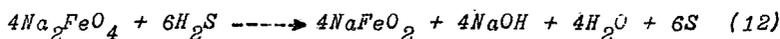
más de 35 unidades en operación.

Licencia: Vetrocoke-Azotati, colaborando The Power Gas Corp., Ltd.

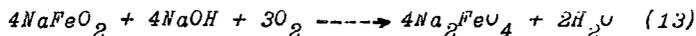
KONOX:

El proceso Konox elimina H_2S de corrientes como gas de coque, gas natural sustituto y gas natural, entre otros. Está basado en el proceso de óxido de fierro y utiliza un fuerte agente oxidante, siendo producido azufre elemental en la regeneración. Presenta grandes mejoras sobre otros procesos convencionales, como menores velocidades de circulación y contactores de menores dimensiones.

El agente oxidante usado es más fuerte que el permanganato de potasio y reacciona casi instantáneamente con H_2S , formando azufre elemental con tamaño de partícula de 1 a 4 micras (ecc. 12)

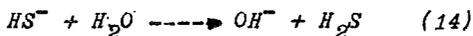


La regeneración se logra con aire para oxidar el compuesto a fierro hexavalente (ecc. 13).



Se notan varias ventajas en el proceso:

-la presión de vapor de H_2S sobre la solución es más baja, pues no contiene cantidades sustanciales de ión hidrosulfuro (HS^-), ya que éste reacciona con agua para formar H_2S (ecc. 14); además, se minimiza la reacción de formación de tiosulfato y sulfato, reduciéndose notablemente los requerimientos de reposición de solvente;



-la velocidad de circulación de la solución se minimiza por la reactividad del solvente con H_2S ;

1 mol de absorbente reacciona con 1.5 mol de H_2S ;

-la demanda de oxígeno es mínima por ser la solución un agente oxidante;

-la purga de solución no ocasiona problemas, por la ausencia de sales tóxicas, volátiles, de metales pesados.

La capacidad de absorción es aproximadamente 10 a 40 veces la de los solventes utilizados en procesos convencionales, lo que implica que la altura empacada de las torres sea sólo 1 a 2 metros para absorción completa.

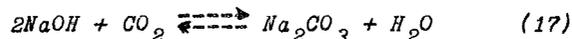
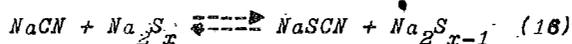
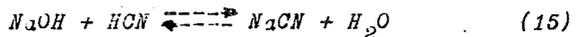
El proceso se inicia alimentando el gas amargo al absorbedor, donde se contacta con la solución, que al reaccionar y enriquecerse de H_2S , sale del fondo de la torre hacia el primero de tres compartimentos de un tanque "para succión de bombeo", derramándose gradualmente del primero al tercer compartimento. En el segundo se realiza una regeneración parcial introduciendo aire pobre en oxígeno procedente del regenerador. Al salir del tercer compartimento pasa por una bomba y se divide la corriente, alimentando una parte hacia la mitad del absorbedor; la otra parte se eleva al domo del regenerador para contacto con aire.

El solvente se regenera completamente y se utiliza para de

purar la corriente principal de gas en el domo del absorbador. El nivel de líquido se controla por el vertedero en el tanque. El azufre elemental se separa de la solución operando continuamente un sistema de filtrado.

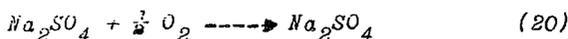
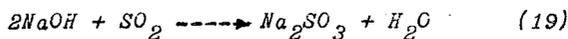
Además de la ausencia de tiosulfato como producto secundario, en el proceso no ocurre precipitación de hidróxido ó sulfuro de fierro, como en otros sistemas. Asimismo, la alta alcalinidad de la solución y la alta velocidad de oxidación $H_2S \rightarrow S$ elemental, originan que las partículas de azufre sean muy pequeñas y tomadas en suspensión y no como nata ó espuma, aumentando su tamaño con deficiencia en alcalinidad y concentración de ferrato.

Al ser afín la solución a otros componentes ácidos, pueden sucederse las reacciones:



Estando prácticamente ausente el ión HS^- y/o el ión $S^{=}$, $NaSCN$ no existirá y $NaCN$ se absorberá fácilmente, ya que es muy inestable. Si se absorbe HCN puede formar ferrocianuro férrico ($Fe_4/Fe(CN)_6/3$) de coloración azul, complejo que acelera la oxidación $H_2S - S$ elemental (proceso Staatsmijnen Otto).

Una desventaja de consideración es que SO_2 puede absorberse como sulfato causando mayor consumo químico:



Para obtener buena regeneración del absorbente, se necesita conservar la concentración de Fe^{+3} , por lo menos 1.2 veces la de Fe^{+6} .

Los beneficios obtenidos con el proceso Konox son:

- menores requerimientos de servicios y químicos de repuesto;
- menores velocidades de flujo de solvente y aire;
- menor consumo de potencia y reposición de solvente;
- la pureza del producto obtenido, dependiendo de la concentración de alimentación, es de 2 a 100 ppm H_2S y no hay gran limitación en la concentración de entrada, ya que el diseño original, que admite aproximadamente 2500-3000 ppm H_2S , puede modificarse - para tratar gases más amargos. Siendo la eliminación de H_2S mayor al 99% en todos los casos.

Información: Sankyo Process Services, Ltd., Kawasaki, Japón.

FERROX.

Ha sido utilizado para tratamiento de gas natural y gases de refinería en E.U.A. y ampliamente en Europa. Ferrox usa una solución diluida de Na_2CO_3 conteniendo óxido de hierro en suspensión, separándose azufre elemental como espuma de la torre oxidadora después de aereación. Existen pocas instalaciones comerciales, estando la mayoría en Europa.

PEROX.

Desarrollado en Alemania, es un proceso usado en la purificación de gas de hulla en Europa. El agente de endulzamiento es una solución acuosa de amoníaco con hidroquinona, siendo oxidada con aire. El azufre se recupera en forma de espuma del domo de la torre de regeneración.

STRETFORD.

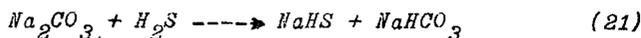
Originario de Gran Bretaña, el proceso Stretford compete económicamente con otros en la purificación de gas natural, gas de

de refinera y gases industriales, eliminando H_2S de corrientes amargas para producir azufre de muy alta pureza. Para gases conteniendo baja concentración inicial de H_2S pero alta para utilizarse como combustible, Stretford sería la mejor alternativa.

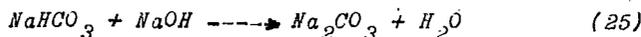
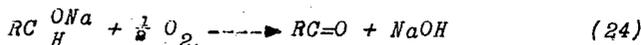
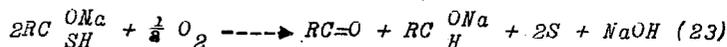
Es un proceso involucrando reacciones químicas que no dependen de la presión, pudiendo lograrse eliminación completa de H_2S igualmente a unas cuantas pulgadas de agua que a 1000 lb/pulg² y la temperatura de la ambiente a 120°F (48.9°C).

El proceso original utiliza una solución alcalina de las sales sódicas de ácidos antraquinona disulfónicos (A.D.A.), solubles en agua, no tóxicas, no corrosivas, químicamente estables y no degradables a las condiciones de operación. Se consideran cinco etapas:

- (1) Absorción de H_2S en el álcali. (ecc. 21)
- (2) Reducción de A.D.A. agregando azufre (en forma de hidrosulfuro) a un grupo carbonilo. (ecc. 22)
- (3) Liberación de azufre del A.D.A. reducido por interacción con oxígeno disuelto en el agua. (ecc. 23)
- (4) Reoxidación del A.D.A. reducido (ecc. 24)
- (5) Reoxidación de la solución alcalina dando oxígeno disuelto para la tercera etapa (ecc. 25)



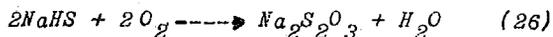
donde $RC=O$ = molécula de A.D.A.



Se opera normalmente a pH de 8.5 a 9.5, dando la alcalinidad por medio de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio (forma

dos en el proceso ó suministrados exteriormente). La mezcla comercial de las sales A.D.A. usada normalmente consiste de cantidades aproximadamente iguales de los isómeros 2:6 y 2:7.

El proceso trabajando así ocasiona la formación de tiosulfato en una de las reacciones laterales, lo cual disminuye la eficiencia de la obtención de azufre.



El tiosulfato es favorecido al aumentar el pH y la temperatura de la solución reactiva, así como por los grandes volúmenes de licor y los largos tiempos de residencia. Por ello se buscó la manera de acelerar la velocidad de reacción y reducir a un mínimo la formación de tiosulfato, lográndose con vanadato de sodio como aditivo, el cual reduce el tiempo de presencia en el licor del ión hidrosulfuro (HS^-), que rápidamente se convierte en azufre.

En este caso la solución contiene:

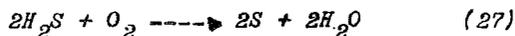
- A.D.A., que oxida vanadio de tetra a pentavalente;
- meta vanadato de sodio; al reaccionar con el ión hidrosulfuro, el vanadio se reduce a su forma trivalente, logrando precipitación de azufre;

- soda ash, que proporciona la alcalinidad; si está presente CO_2 en la corriente gaseosa, se forma una mezcla de carbonato y bicarbonato, asegurando un pH estable; si no hay CO_2 , se utiliza un agente amortiguador (buffer), como borato de sodio, por ejemplo;

- sales de Rochelle (tartrato de sodio y potasio), para prevenir pérdidas de vanadio por la formación de un complejo V-O_2 que precipita;

- un agente secuestrante soluble, que previene la precipitación de fierro metálico (puede ser Chel 242 PN, bellasol S.C.C. ó EDTA).

La reacción completa del proceso es oxidación atmosférica de H_2S a S:



y las etapas consideradas son:

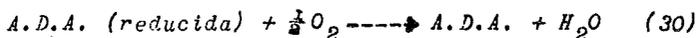
(a) reacción de vanadato de sodio con H_2S para formar azufre

$$4NaVO_3 + 2H_2S \longrightarrow Na_2V_4O_9 + 2NaOH + 2S + 2H_2O \quad (28)$$

(b) reoxidación de vanadato con A.D.A., que se reduce

$$Na_2V_4O_9 + 2NaOH + H_2O + 2A.D.A. \longrightarrow 4NaVO_3 + 2A.D.A.(\text{reducida}) \quad (29)$$

(c) reoxidación de A.D.A.



De las reacciones se deduce que la solución continúa regenerándose una y otra vez, por lo que se puede usar indefinidamente, con mínimas adiciones para reposición.

La modificación del vanadato no sólo aumenta la velocidad de reacción de HS^- a S manejando mayor contenido de nitrosulfuro en la solución, sino también hace trabajar el proceso a un menor pH y elimina la necesidad de equipo exterior de descarbonatación, originando un mejor control de la operación, un azufre de mucha mayor pureza y reducción de formación de tiosulfato a un mínimo.

El proceso se inicia alimentando el gas amargo al equipo de absorción, donde reacciona el H_2S con la solución Stretford activa, asegurando un gas dulce con no más de 1 ppm H_2S (se logran contenidos de menos de 0.2 ppm). La solución encuentra equilibrio con respecto al CO_2 presente y sólo se eliminan pequeñas cantidades, representando así una rpta económica de endulzamiento con muy poca pérdida. Después del paso por el absorbedor, la solución debe retenerse algún tiempo (aproximadamente 10 minutos) para completar la precipitación de azufre, Esta etapa se puede efec---

tuar en el fondo del absorbedor ó en un tanque separado, de donde se bombea a un oxidador para contactarla con una corriente de aire que la rocía. Aquí se completa la reacción entre hidrosulfuro (HS^-) y vanadio tomando 10 minutos como tiempo de residencia; de ahí que la capacidad de la solución Stretford para convertir H_2S a S es proporcional al contenido de vanadato en el licor. Por lo tanto, el parámetro a optimizar es la cantidad de vanadio, que en exceso resultaría poco económico y en defecto produciría formación de tiosulfato y pérdida de solución (por reacciones laterales y/o purga).

El azufre formado se divide finamente y flota hacia el domo del oxidador por el efecto del aire, formando una nata con gran contenido de S . Esta nata se lleva a un tanque de asentamiento, donde se acumula en un lodo que es alimentado a un filtro rotatorio a vacío. El filtrado se recircula al absorbedor y el azufre, en "torta" ó pasta, se lleva a un autoclave para fundirlo. La mezcla $S-H_2O$ es separada obteniendo un producto con pureza mínima de 99%, y tamaño de partícula de 0.5 a 25 micras.

El diseño generalizado para aplicación directa a endulzamiento de gas natural consiste de tres secciones:

1^a Absorción.- Se incluye un depurador de entrada, un absorbedor y un depurador de gas saliente (éste evita que la solución llegue a la corriente gaseosa que va a venta).

2^a Oxidación.- Aquí están contenidos un tanque flash de solución, sopladores de aire, un tanque de oxidación, bombas de circulación de solución y un tanque de agitación (la etapa flash previene contaminación y el agitador asegura homogeneidad y reacción total de la solución).

3^a Procesamiento de azufre.- Tanque de lodos (3 de



tación), bombas de alimentación a filtros, filtro a vacío. En el tanque de lodos el azufre se mantiene en suspensión con un agitador mecánico.

Este diseño puede modificarse, complicándolo, en caso de requerir productos con una concentración específica ó para tratamiento de gas a mayor presión ó conteniendo otro tipo de impurezas, ya que Stretford se desarrolló inicialmente como un proceso de desodorización y en la actualidad ha encontrado aplicación en muy diferentes tipos de gases.

Las limitaciones del proceso se convierten, en cierto modo, en desventajas:

-se ha afirmado que acepta concentración de H_2S hasta 25% en el gas amargo, pero datos de plantas en operación indican que H_2S presente en alimentación no rebasa 2%.

-la formación de tiosulfato, aunque mínima, es inevitable, lo que ocasiona pérdidas de solución,

-si está presente HCN en el gas amargo, formará tiocianato, haciendo necesario agregar Na_2CO_3 para mantener la alcalinidad requerida. Existe el peligro de que algo de HCN sea desechado por el aire en los regeneradores, constituyendo un riesgo a la salud,

-aunque el material de construcción puede ser acero al carbón, ha sido necesario utilizar acero inoxidable y recubrimientos de fibra de vidrio y resinas poliéster de alta resistencia para prevenir la corrosión debida a ciertas reacciones laterales y a la alcalinidad del proceso,

-ciertos depósitos de lodos requieren mano de obra para limpieza frecuente,

-a pesar de que beneficia ciertas corrientes al no eliminar CO_2 , el proceso no se favorece en gases que así lo requieran,

ya que se necesitaría una unidad adicional, con un aumento en la inversión,

-Stretford trabaja mejor con altas relaciones CO_2/H_2S .

Instalaciones comerciales:

más de 60 unidades en operación, con capacidades de 100 Mpcd a 90 MMpcd

Licencia: International Consultancy Services, British Gas Corp.; North Western Gas Board; J. F. Pritchard & Co.

Desarrollado por: The North Western Gas Board & The Clayton Aniline Co., Ltd., Manchester, Inglaterra; Black, Sivals & Bryson (Process Systems Div.)

Información y licencia especial: The Ralph M. Parsons Co.

TAKAHAY.

Desarrollado en Japón, el proceso Takahay es similar al Stretford, y utiliza una solución de carbonato de sodio y 1,4 naftoquinona 2 sulfonato de sodio. H_2S reacciona con Na_2CO_3 formando bisulfuro de sodio, que a su vez reacciona con el compuesto naftoquinona para obtener sulfonato dihidroxi naftaleno y precipitar azufre elemental. El sulfonato se oxida con aire para regresarlo a su forma naftoquinona original.

Instalaciones comerciales:

Nisson Engineering ha construido más de 45 plantas bajo patente de Tokyo Gas Co.

Licencia: Tokyo Gas Co. En el hemisferio occidental, Ford, Bacon & Davis ha obtenido licencia exclusiva y derechos de construcción.

THYLOX.

Hubo un tiempo en que Thylox fue el proceso de oxidación - más extensamente usado, pero en E.U.A. ha disminuído grandemente su aplicación como medio de tratamiento para corrientes de gas natural y de refinería. Actualmente tiene mayor aplicación en purificación de gases de horno de coque en plantas de acero norteamericanas y en Europa se utiliza ampliamente para tratar gases manufacturados. El sistema usa una solución de tioarsenato de sodio ó amonio como agente endulzante, recuperándose azufre elemental como espuma en una torre de oxidación por medio de aire.

C A M A S S O L I D A S .

En estos procesos se utilizan "lechos" ó "camas" de diversos materiales para adsorber los componentes ácidos de las corrientes de gases amargos y con ello realizar la purificación de los mismos. La regeneración puede efectuarse de acuerdo a diversas variantes de un esquema tipo: los gases ácidos y el agua son separados del "lecho" haciendo pasar una corriente de gas a altas temperaturas y con enfriamiento y depresurización del adsorbente.

De todos los procesos de adsorción en camas sólidas destacan dos que por su importancia y aplicabilidad han recibido gran aceptación entre los procesadores de gas natural, y por ello sólo se hablará de Haines y Mallas Moleculares.

H A I N E S .

Siendo prácticamente una variación de Mallas Moleculares, aplicado en la recuperación de azufre elemental, el proceso Haines surgió presentando importantes innovaciones en la etapa de regeneración, hecho que le dió grandes preferencias, por sus ahorros en costos iniciales y de operación. Desarrollado por Krell & Associates (Houston, Tex.), a través de su inventor, Harry Haines se utiliza para endulzamiento de gases y recuperación de azufre. Puede manejar corrientes con muy variados contenidos de H_2S (desde 1 gr/100 pcs hasta 35% vol.), logrando productos con una gran pureza (menos de 0.25 gr H_2S /100 pcs), eliminando además CO_2 (a menos de 2%) y H_2O (contenido final menor a 4 lb/MM pc).

Los ciclos de operación, relativamente cortos (45 a 180 minutos), son determinados por la concentración de gas ácido más que por velocidades lineales de superficie.

La operación realizada es adsorción, que en el proceso - Haines es efectuada por zeolitas sintéticas, particularmente aluminosilicatos de metales alcalinos (en especial el sodio), las - cuales catalizan, además, la reacción efectuada en la etapa de regeneración para producir azufre elemental y agua.

Estos adsorbentes requieren temperaturas de regeneración - de 600 a 700°F (315.6 a 371.1°C), mientras los desecantes convencionales utilizan 350 a 400°F (176.7 a 204.4°C), pero la capacidad de adsorción es prácticamente el doble para aluminosilicatos de metales alcalinos (AMA) bajo las mismas condiciones.

El proceso involucra varios ciclos en diferente número de equipos: adsorción, depresurización, regeneración catalítica, enfriamiento y represurización, y se usan intervalos de aproximadamente 30 minutos. Los ciclos de operación se suceden una y otra - vez utilizando una determinada cantidad de adsorbente, cuya vida útil puede llegar a más de 2 años.

Esquema general

El gas amargo se alimenta a una columna de adsorción empacada con zeolitas, y sale dulce rumbo a una segunda etapa de adsorción, la cual funciona como torre de enfriamiento y atrapa H_2S residual. El gas purificado pasa por un enfriador y se lleva a tubería para distribución y venta.

En la primera etapa de adsorción hay una depresurización - para que la regeneración se efectúe a relativamente bajas presiones.

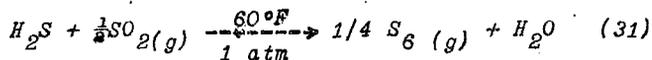
En el regenerador se alimentan SO_2 y O_2 , que reaccionan - con H_2S para formar azufre elemental (vapor) y vapor de agua. Estos vapores van acompañados de N_2 , pequeñas cantidades de H_2S no reaccionante y algo de SO_2 . Esta corriente se enfría en un conden

sador de azufre para producir S líquido, llevándose a la atmósfera los gases no condensados. El azufre líquido se bombea para almacenamiento, tomándose una tercera parte para alimentarla a un quemador, donde se produce SO_2 , el cual entra a un hervidor para generación de vapor, y de ahí a un enfriador que asegura el control de la temperatura. Este SO_2 es el alimentado al regenerador.

Al principio del período de regeneración, el adsorbente actúa como fuente de calor produciendo un aumento de temperatura a través de la torre, el cual es menor al obtenido en una planta Claus a las mismas condiciones. Este pequeño aumento de temperatura produce vapor de relativamente alta presión en el hervidor, que tiene una temperatura aproximadamente igual a la temperatura de salida de la torre de regeneración (600°F).

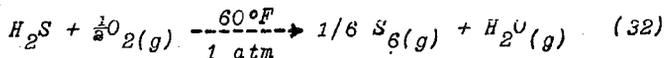
En la etapa de enfriamiento se purga la torre por un corto período con gas natural para eliminar H_2S , SO_2 y N_2 contenidos en los espacios de la cama de zeolitas (el gas de purga puede ser el mismo producto dulce obtenido en la adsorción, tomándose una parte de él para el servicio).

La reacción posible debida a la composición química de los adsorbentes AIA y su alto efecto catalizador sería la del proceso Claus Chame:



$$\Delta H = -53.5 \text{ BTU/pcs } H_2S$$

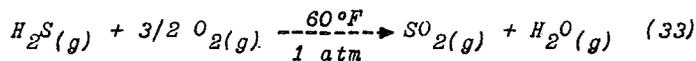
Se confirmó en varias pruebas de laboratorio, que reportaron el inicio de la reacción Claus a temperatura ambiente:



$$\Delta H = -232 \text{ BTU/pcs } H_2S$$

Sabiendo que estos adsorbentes promoverían la reacción en-

tre H_2S y SO_2 , se originó la regeneración química, usando los gases del quemador de azufre para producir en vapor condensable durante esta etapa, debiendo operarse a condiciones controladas para prevenir oxidación excesiva de H_2S :



$$\Delta H = -588 \text{ BTU/pcs } H_2S$$

Así, el calor requerido para la regeneración es suministrado principalmente por la reacción química. Calor adicional se puede obtener de la combustión parcial de H_2S al aumentar la concentración de oxígeno en los gases salientes del quemador. Se puede también agregar aire en exceso sin enfriar los gases del quemador bajo la temperatura de regeneración, notándose en este tipo de proceso que los requerimientos de enfriamiento son grandes, y esto produce una gran ventaja económica, ya que el agua necesaria es el único servicio requerido. Otro ahorro, ya mencionado, es que el proceso es un productor neto de vapor.

Económicamente, las plantas utilizando Haines disminuyen su inversión en 20 a 30% con respecto a las convencionales, y de acuerdo a la vida del adsorbente, los costos de operación son 30 a 40% menores.

Instalaciones comerciales:

varias plantas construidas por Maloney Crawford - Fank & Service Co., Ltd., Edmonton, Alta., en colaboración con J. C. Sprowle & Associates, Ltd., Calgary, Alta., ambas compañías canadienses.

Licencia: Krell & Associates, Houston, Tex., E.U.A.

MALLAS MOLECULARES.

El sistema de mallas (ó Redes) Moleculares ha encontrado amplia aceptación en diversas aplicaciones, basándose en operación simplificada, confiabilidad y características únicas del adsorbente utilizado, lo que ha conducido a instalarlo en unidades de procesamiento de gas natural para muy diversas operaciones de tratamiento y purificación.

Las "mallas moleculares" son aluminosilicatos metálicos - cristalinos - la fórmula química general del adsorbente es $M_{2/n} (Al_2O_3)_x (SiO_2)_y \cdot yH_2O$ - con una red tridimensional de sílica y alúmina tetraédrica, resultando una estructura con una forma similar a la de un panal, de cavidades con poros uniformes de 3 a 10 Angstroms de diámetro (dependiendo del tipo de malla molecular referido); los poros se forman por efecto del agua de cristalización presente en el material hidratado. Al adsorberse, las impurezas deben difundirse por los poros a la superficie interna de las cavidades, intensificándose la unión de adsorción por cargas altamente polares, asociadas con el cristal de red molecular. La gran superficie interna de estos materiales se aprovecha con máxima eficiencia por sus características singulares de selectividad basadas en tamaño y configuración molecular, así como en fuerzas polares.

Lo anterior origina un adsorbente que proporciona capacidades adsorptivas excepcionalmente altas, aún a bajas concentraciones de impurezas y temperaturas elevadas (la capacidad para composites de azufre es 8 veces la de carbón activado impregnado con cobre y 10 a 20 veces la de adsorbentes tipo gel).

Entre los adsorbentes utilizados comercialmente por el proceso, destacan cinco, que son divididos en tres grupos:

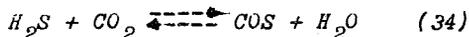
1- Mallas moleculares de baja conversión.- Zeolitas tipo A con cationes predominantemente cálcicos, como son las mallas 5A-I y 5A-II.

2- Mallas moleculares de conversión intermedia.- Zeolitas tipo A con cationes predominantemente sódicos, tales como 4A-I y 4A-II.

3- Mallas moleculares de alta conversión.- Zeolitas tipo X con cationes sódicos, como 13X-I.

La diferencia básica entre las mallas tipo A y las X es el tamaño de poro, y con ello, el tamaño de moléculas que se adsorben, ya que las tipo X (sobre todo la mencionada 13X) pueden adsorber grandes moléculas de compuestos de azufre e hidrocarburos.

Al referirnos a conversión debemos establecer que hay una reacción reversible envuelta en la adsorción:



y de acuerdo a la cantidad de H_2S convertido a COS es la clasificación de malla molecular, aunque la diferencia básicamente es debida a la capacidad de adsorción.

El proceso tiene un campo de aplicación muy amplio en la industria del gas natural (lo escrito entre paréntesis se refiere a las aplicaciones potenciales):

a) Producción.- Secado y endulzamiento de gas natural, secado de condensado de campo (endulzamiento de condensado y recuperación de n-parafinas).

b) Procesamiento.- Secado y endulzamiento de gas natural, secado de condensado, secado de aceite adsorbido, de gas LP, de C_4 y C_5^+ , endulzamiento de gas LP, de C_3 y C_4 , purificación de mezcla etano-propano (endulzamiento de gasolina natural, recuperación de H_2S en volumen, recuperación de n-parafinas, de C_2^+ , de \underline{a}

romáticos, conversión de H_2S a S).

c) Transmisión y almacenamiento.- Secado y endulzamiento de gas natural, secado y purificación de alimentación a planta de LNG, secado de alimentación a planta de helio (recuperación de helio).

La primera aplicación de redes moleculares fue la deshidratación de gases, por la alta capacidad para el agua y los bajos puntos de rocío logrados en el producto; con su uso se obtiene una más larga vida del adsorbente (comparado con otros agentes de secado), y se reducen las pérdidas de hidrocarburos líquidos. Posteriormente, el adsorbente fue utilizado para deshidratar hidrocarburos líquidos ligeros, reemplazando con éxito otros sistemas de menor capacidad.

Con el crecimiento del procesamiento criogénico de gas natural para la producción de LNG, recuperación de metano y gas de bajo BTU con alto contenido inerte, la eliminación de CO_2 se hizo necesaria para evitar problemas de congelamiento; y Mallas Moleculares ofrece un sistema sencillo de secado, eliminación de compuestos de azufre y CO_2 (a nivel de ppm), con gran efectividad. Para la eliminación de H_2S , mercaptanos y otros compuestos de azufre de corrientes líquidas conteniendo mezclas de hidrocarburos ligeros, el proceso es el medio más recomendable y ésa la aplicación más ampliamente usada en términos del número de unidades de tratamiento.

Cuando se utilizaron redes moleculares en endulzamiento de gas natural, se buscaban esquemas de tratamiento económicos y confiables. Debido a su alta capacidad adsorptiva para compuestos de azufre y a su habilidad para eliminarlos a niveles bajo detección analítica, el proceso se convirtió en la elección ideal, aunado a su capacidad única de eliminar selectivamente H_2S y mercaptanos de

gas natural conteniendo cantidades variables de CO_2 .

El azufre está presente en corrientes de gas natural en varias formas, tales como sulfuros, disulfuros, mercaptanos, etc., y todos estos compuestos pueden ser removidos por adsorbentes de malla molecular, pero H_2S , por ser el más polar, es también el más fuertemente adsorbido. Por orden de selectividad, los adsorbidos separados serían: agua, H_2S , otros compuestos de azufre, CO_2 e hidrocarburos; en la etapa de regeneración, el orden se invierte.

El proceso básico consiste de cuatro etapas desarrolladas en dos "cimas" adsorbentes, una de las cuales está en adsorción, mientras la otra efectúa regeneración; estas etapas son:

Adsorción- el gas amargo sube a través de la cama a temperatura ambiente y suficiente presión (normalmente 200 lb/pulg² ó más) para prevenir vaporización. Las impurezas y el agua son adsorbidas en las mallas moleculares dando un producto dulce y deshidratado, y la operación se efectúa continuamente hasta detener el flujo a un tiempo predeterminado, para evitar la salida de algún compuesto indeseable en la corriente purificada.

Eliminación de líquidos y depresurización- el líquido intersticial se renueva de la cama por medio de gas de alta presión ó drenado, y la presión se reduce a aproximadamente 100 lb/pulg², recuperándose los hidrocarburos adsorbidos.

Desorción- las impurezas y el agua se eliminan de la cama purjando con gas combustible de planta (que bien puede ser parte del producto dulce obtenido en la adsorción) a altas temperaturas (400 a 600°F, y algunas veces algo mayores).

Enfriamiento y represurización- el producto dulce pasa al fondo de la cama y el material vaporizado se recupera en el domo.

Al alcanzar temperatura y presión de adsorción la cama está lista para recirculación y un nuevo ciclo con otra parte de la alimentación siguiendo la secuencia. En ocasiones se realiza una purga con gas natural dulce frío (tomado del producto) para aumentar la eficiencia de desorción de los compuestos ácidos y agua, y recuperación de hidrocarburos.

En la regeneración debe introducirse suficiente calor a la cama para elevar la temperatura del sistema a un máximo, y con ello suministrar el calor de desorción para todos los componentes adsorbidos, y para evitar cualquier pérdida térmica. Normalmente la regeneración se efectúa a altas presiones, aproximándose a la presión del gas de alimentación, haciendo necesario usar gas de purga adicional para vencer limitaciones de transferencia de masa y alcanzar bajos residuos de azufre. El esquema de operación y el número de camas se elige normalmente por la velocidad de alimentación y la concentración de H_2S :

a) una operación en dos camas, estando una en adsorción y la otra en regeneración y enfriamiento, es práctica cuando la alimentación contiene baja concentración de H_2S (se justifican largos ciclos, para dar tiempo suficiente de calentar y enfriar una cama mientras la otra está en etapa de adsorción); en este caso, el volumen de gas tratado de alimentación por pie cúbico en regeneración es grande;

b) operación en tres camas -una en adsorción, la segunda en calentamiento y la última en enfriamiento- se desea cuando la concentración de H_2S es relativamente alta y se requieren ciclos cortos para minimizar la inversión;

c) cuando la cantidad de adsorbente red molecular requerido para un ciclo elegido es muy grande, la operación en cuatro ca

mas es la mejor opción -dos camas (en paralelo) en adsorción, la tercera siendo calentada y la cuarta en enfriamiento-, y así se tiene una mayor economía (frecuentemente es mejor construir cuatro unidades pequeñas que tres grandes), y el sistema puede diseñarse para menor caída de presión al dividir la alimentación en dos corrientes.

En todos los casos, el calentamiento a contracorriente se recomienda para minimizar la cantidad de gas de regeneración y reducir los efectos de agua residual, manteniendo el agua lejos de la sección de azufre de la cama.

Al aumentar el tiempo del ciclo, el tamaño total de cama aumenta en una cantidad desproporcionalmente más pequeña por los efectos de la transferencia de masa y disminuye la cantidad de gas de regeneración. Como esta cantidad es una proporción alta de la alimentación, una disminución en ella con la reducción correspondiente en el tamaño del calentador requerido puede compensar algunas veces un aumento en tamaño de cama.

Es necesario hacer notar que una variable importante es el efecto de la interferencia por coadsorción ocurrente en un sistema multicomponente, ya que tiende a reducir cargas de azufre por la presencia de CO_2 , hidrocarburos pesados y agua. Aunque las mallas moleculares adsorben preferentemente H_2S y mercaptanos sobre CO_2 , debido a la afinidad por éste se lleva a cabo un efecto competitivo, disminuyendo la eficiencia de adsorción; lo mismo sucede con la presencia de cantidades relativas de agua por la gran atracción entre la molécula polar H_2O y el cristal de red molecular. De cualquier modo, debe hacerse un análisis adecuado de los efectos de coadsorción constituyente por constituyente, para así obtener un mejor provecho de cada aplicación particular y evitar

problemas subsecuentes.

Las condiciones de operación de las plantas comerciales de endulzamiento de gas utilizando Mallas Moleculares podemos enumerarlas de acuerdo a los siguientes rangos:

Alimentación	1 a 350 MMpcd
Presión	200 a 1200 lb/pulg ²
Temperatura de adsorción	80 a 120°F (26.7 a 48.9°C)
Temperatura de regeneración	400 a 650°F (204.4 a 343.3°C)
Contenido de H ₂ S en alimentación	1 a 250 gr/100 pcs (&)
Contenido de CO ₂ en alimentación	1 a 50% mol #
Relación de gas ácido en alimentación (%CO ₂ /%H ₂ S)	30 a 1050
Contenido de H ₂ S en el producto	0.05 a 1 gr/100 pcs. (#)
Contenido de CO ₂ en el producto	0.2 a 1% mol (§)

& Se han tratado gases conteniendo hasta 5% mol, sin ningún problema y logrando las purezas requeridas.

Mallas tipo 13X logran purezas menores a 0.5 gr/100 pcs mientras que las tipo 5A obtienen 0.7 a 1.5 gr/100 pcs.

§ En aplicaciones donde el contenido de H₂S es muy pequeño, el producto puede contener menos de 100 ppm CO₂.

El proceso ofrece varias ventajas, que en realidad se consideran propiedades del mismo:

cargas de adsorción más altas (de diseño), mayor resistencia a falla e incrustación, más completa eliminación de impurezas, adsorción selectiva basada sólo en malla molecular, mínimo inventario de adsorbente, menor caída de presión, mayor flexibilidad de operación, bajas pérdidas por coadsorción, mayor vida útil del adsorbente y más confiable y uniforme funcionamiento. Una gran ventaja adicional es que la cantidad de adsorbente total requerida no aumenta linealmente con la concentración (ó presión

parcial) de H_2S en la alimentación, sobre todo a bajas concentraciones; así, podemos tener sólo el doble ó triple de adsorbente - cuando hay un aumento de 10 veces la concentración de H_2S .

La principal desventaja del proceso es el efecto de coadsorción, por la presencia de CO_2 y/o hidrocarburos (el efecto acumulativo de éstos puede ser mayor al de CO_2). Otra desventaja es el agua residual, que origina regeneración incompleta, coadsorción, mala adsorción del resto de los componentes y reducción sustancial en capacidad para H_2S . También se debe tomar en cuenta que la eficiencia de adsorción disminuye considerablemente con aumento en la concentración de H_2S , por lo que el proceso no sería económico al referirse a gases con altos contenidos de H_2S . Aunque los costos por expansión de unidades existentes son normalmente mucho menores, el proceso necesita la instalación de equipo adicional - cuando se requieren mayores purezas, ó recibir ayuda de otros procesos para llegar a algunas especificaciones.

Instalaciones comerciales:

alrededor de 200 unidades con una capacidad total - instalada de aproximadamente 3600-3800 MMpcd

Licencia: Union Carbide Corp., Linde Div.

CAPITULO II

FACTORES LIMITANTES

No

Capítulo II

FACTORES LIMITANTES.

* Como pudimos observar en el capítulo anterior, los procesos descritos tienen una determinada área de aplicación donde son capaces de ofrecer una mejor perspectiva y mayores ventajas, aún cuando puedan ser aplicables en diferentes tipos de corrientes gaseosas compitiendo con los demás sistemas.

Las alternativas que se toman en cuenta al querer tratar un determinado gas deberán ser realmente las más adecuadas, y es por eso que debemos hacer notar que cada proceso particular tiene, además de sus propias ventajas sobre uno ó más, ciertas fallas ó características que hacen su uso un tanto obstaculizado. Es decir, que tiene limitaciones en su aplicación, ya que ningún proceso es capaz de desarrollar un rango tan amplio de alternativas como para cubrir todos los casos que se le presenten en cuanto a la calidad de un gas, su composición, su presión y temperatura, así como la calidad del producto deseado ó el destino que se vaya a dar al gas ácido separado ó al producto purificado.

En este capítulo se ha tratado de obtener la mayor información posible en cuanto a los procesos de endulzamiento y sus deficiencias ó limitantes para tener una base más firme del criterio a desarrollar en una selección determinada ó en un análisis comparativo más ó menos certero, ya que de ningún modo será completo sin tener todo el conjunto de instrumentos necesarios para una adecuada decisión (limitaciones, alcances, ventajas, análisis económico, etc.).

Estos factores limitantes pueden ser solamente un pequeño

obstáculo en el uso de un proceso para una determinada corriente, pero fácil de librar, no siendo así en otros casos, en los cuales las limitaciones de un proceso podrían impedir su aplicación en un gran número de corrientes para las cuales quizás había sido desarrollado. Por lo tanto, es esencial analizar los procesos en cuanto a lo que impide que funcionen correctamente en una ó más áreas de aplicación en la extensa industria del procesamiento de gas natural.

Comenzaremos por revisar los factores que afectan la adecuada utilización de los procesos de absorción química, pasando posteriormente a los procesos de solvente físico, los de absorción-conversión directa, y así sucesivamente, tal como fueron presentados en el Capítulo I.

ABSORCIÓN QUÍMICA.

ALCANOLAMINAS

* Como regla general, las alcanolaminas tienen ciertos problemas de corrosión, causados por degradación de la solución, reacciones laterales, temperaturas elevadas ó falla del solvente, lo que hace necesario construir ciertos equipos en acero inoxidable ó algún otro material especial, razón por la cual normalmente son procesos con economías un tanto milas.)

La principal limitación del proceso Girbotol NEA es la presencia de COS en el gas de alimentación, ocasionando pérdidas de solvente, corrosión y espumamiento. También se ve afectado por la presencia de oxígeno, con el que forma ácidos orgánicos muy corrosivos que además neutralizan la amina produciendo pérdidas. La solución NEA ocasiona la inclusión de agentes promotores de espumamiento, problema grave que daña al sistema de muy diversas formas.

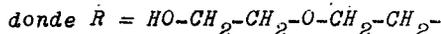
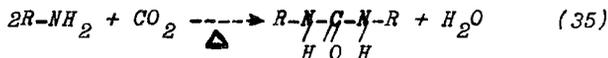
* Girbotol DEA degrada térmicamente en su punto de ebulli---

ción dando origen a ciertos productos indeseables. Aunque no se afecta grandemente por la presencia de COS en la alimentación, la solución puede llegar a degradarse, con los problemas ya descritos.

→ El proceso Adip tiene el inconveniente de no eliminar totalmente el CO_2 presente en el gas a tratar, así como COS y mercaptanos. No es recomendable para endulzar gases a presiones superiores a 700 lb/pulg^2 .

Econamina presenta tres factores limitantes de importancia:

→ (a) tendencia de la solución DGA a degradarse y formar productos de alto punto de ebullición, tal como N, N' bis (hidroxietil) urea (ecc. 35), llamado también BHEEU



→ (b) el proceso se prefiere utilizar en el tratamiento de gases con un contenido total de 2 a 8% vol. de gas ácido, ya que concentraciones menores a 1.5% permiten alta masa de gas comparada con la solución DGA para llevar el calor de reacción a la columna con la correspondiente falla en habilidad para producir un gas adecuadamente endulzado, y mayores concentraciones provocan un alto grado de corrosión

→ (c) la presión de operación deberá estar dentro del rango de 700 a 1200 lb/pulg^2 .

→ El sistema Glicol-ámina no elimina totalmente CO_2 , y en la alimentación no deberá haber más de 25% vol. de gas ácido total, correspondiendo un máximo de 10% vol. para CO_2 .

→ SNPA-DEA, proceso que puede considerarse una modificación del Girbotol DEA original, usando una concentración más alta de la solución DEA, tiene tres factores que limitan su uso:

✓ -la presión de operación debe ser superior a 500 lb/pulg² (el rango óptimo es de 600 a 1100 lb/pulg²),

✓ -el contenido mínimo de gases ácidos en la alimentación - debe ser de 10% vol. total ($H_2S + CO_2$),

✓ -la solución acarrea hidrocarburos líquidos.

SALES ALCALINAS

✓ Alkazid no elimina adecuadamente el CO_2 de la alimentación y la presencia de este componente ácido en altas concentraciones impide la eliminación correcta de H_2S y otros compuestos de azufre.

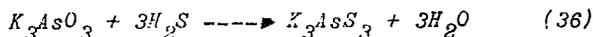
✓ Amoníaco cáustico debe trabajar a un mínimo de 300 lb/pulg² y no elimina H_2S , además de originarse productos de degradación con una pérdida de solvente superior a 4 lb/Mipec de gas.

✓ Los procesos que utilizan carbonato de potasio normalmente operan a altas presiones (300 lb/pulg² en adelante) y sus diferencias los hacen tener limitaciones distintas:

✓ Benfield tiene ciertos problemas de corrosión y sólo permite relaciones H_2S/CO_2 pequeñas.

✓ Catacarb funciona más correctamente dentro del rango de 300 a 500 lb/pulg², la relación H_2S/CO_2 debe ser baja y su aplicación se debe dirigir a corrientes gaseosas de alta presión parcial de gas ácido,

✓ Giammarco Vetrocoke (CO_2) requiere trabajar a muy alta presión (70 a 75 atm.), y el contenido de H_2S en la alimentación no debe exceder de pequeñas cantidades (un máximo de aproximadamente 10 ppm) pues reacciona irreversiblemente con la solución activada, según la siguiente ecuación:



HiPure se considera una innovación de Benfield, por lo que será comentado en el siguiente capítulo; a pesar de ello, cabe mencionar que los estudios realizados y los resultados obtenidos comercialmente permiten afirmar que si bien no es un sistema perfecto, ha dado grandes ventajas su uso y sus limitaciones no son de consideración.

SOLVENTES FISICOS.

La principal limitación del grupo es la afinidad por los hidrocarburos pesados (C_3+), lo cual hace perder al gas tratado algo de su valor combustible. Otro factor importante es la presión manejada por los procesos, la cual normalmente es alta, restringiendo así el uso de los solventes físicos a determinadas corrientes.

Particularizando, el proceso de acetona sólo elimina CO_2 y los compuestos de azufre salen con el producto, razón por la cual el sistema se ve limitado; otro factor que puede disminuir su aplicabilidad es la pureza del producto, que normalmente no es mayor a 100 ppm CO_2 , requiriendo un aumento en costos para especificaciones más estrictas.

Estasolvan trabaja mejor a presiones muy altas (800 a 1200 lb/pulg²), y sólo elimina H_2S y otros compuestos de azufre, dejando prácticamente todo el CO_2 entrante en el producto. Estasolvan, al igual que los demás solventes físicos, tiene gran afinidad por los hidrocarburos pesados, y esto podría no ser inconveniente si tales compuestos requieren separarse, ya que el solvente TBP es un excelente recuperador de hidrocarburos.

Purisol utiliza un solvente de alto punto de ebullición (MMP), que absorbe fácilmente hidrocarburos pesados, dificultando

la recuperación de azufre del gas ácido separado; además, la presión de operación para su correcto funcionamiento debe ser alta (800 a 1200 lb/pulg²).

Rectisol, usando metanol como solvente, requiere de refrigeración mecánica para bajar el gas alimentado a la temperatura de operación y evitar pérdidas en el gas residual.

Selextol trabaja mejor con gases "secos" ó pobres en términos de hidrocarburos líquidos; su operación debe ser a altas presiones (700 a 1300 lb/pulg²) y bajas temperaturas.

Solvente Fluor opera en el mismo rango de presión que Selextol y tiene afinidad por hidrocarburos pesados contenidos en la alimentación.

Sulfinol no tiene limitación de presión, ya que trabaja correctamente en un amplio rango (0 a 1000 lb/pulg²), pero tiene marcada afinidad por los hidrocarburos pesados, en especial los aromáticos. Aunque al tratar corrientes gaseosas ricas en CO₂ con una presión parcial del mismo relativamente alta, Sulfinol ofrece baja circulación de solvente y requerimientos de vapor disminuidos, la relación H₂S/CO₂ más aplicable deberá ser de 1.1 ó mayor en el gas amargo a tratar.

PROCESOS DE ABSORCIÓN-CONVERSIÓN DIRECTA.

Estos sistemas sólo eliminan H₂S del gas amargo, así como algunos otros compuestos de azufre para convertir directamente a azufre elemental, estando limitada su aplicación en tratamiento de gases que requieran remover CO₂.

Freeport, Sulfonyl y Townsend entregan un azufre de no muy alta calidad, y el gas tratado en ocasiones requiere un procesamiento adicional, ya que su pureza no siempre llega a especificaciones, aunque Townsend normalmente cumple con ellas.

Lacy Keller tiene tres limitantes:

no se eliminan compuestos no oxidables,

resulta no económico cuando la cantidad a eliminar de azufre sea mayor a una tonelada diaria,

no acepta grandes cantidades de gas amargo, aún con muy bajas concentraciones de H_2S .

PROCESOS DE ABSORCIÓN-OXIDACION.

✓ *Además de eliminar solamente H_2S de la alimentación, estos procesos no aceptan grandes concentraciones de gas ácido, ya que el máximo tolerado, salvo ciertos casos especiales, es de 1000 gr/100 pcs. En general, los materiales utilizados en los equipos son aceros inoxidables y recubrimientos especiales.*

Ferrox, Perox y Thylox han disminuido un tanto su actividad debido a ciertos problemas de corrosión y calidad del producto - sulfuroso, aunque entregan un gas de alta pureza. Además, requieren altas cargas de solución para desarrollar un tratamiento adecuado, sin contar con la necesidad de instalar grandes sistemas - de regeneración, lo cual encarece la purificación y la recuperación de azufre, siendo más notorio en estos tres sistemas que en los demás del mismo grupo, donde no está presente el tiosulfato.

La industria japonesa ha dado origen a dos importantes procesos dentro de este grupo: Konox y Takahax, que si bien ofrecen una mejor alternativa que los anteriores, también tienen algunas limitantes, como son la baja concentración permitida en la alimentación (referido a H_2S), Takahax forma ciertos productos secundarios indeseables y Konox requiere que la concentración de Fe^{+3} - sea conservada en un valor de por lo menos 1.2 veces la de Fe^{+2} - para obtener una regeneración adecuada, además de la desventaja - mencionada en el capítulo anterior por la presencia de SO_2 , el -

cual puede absorberse como sulfato, causando un mayor consumo químico (ecuaciones 19 y 20).

Aún cuando acepta tratar gases dentro de muy amplios rangos de temperatura y presión, Giammarco Vetrocoke (H_2S) trabaja mejor a 1100 lb/pulg². La máxima concentración permitida de H_2S en la alimentación es de 1.5% (casi 1000 gr/100 pcs), y no elimina de modo alguno CO_2 .

Stretford originalmente tenía factores limitantes de gran peso, ya que había una considerable formación de tiosulfato, el cual disminuía la eficiencia de obtención de azufre; posteriormente, se incluyó vanadato y algunos agentes en la solución, minimizando la presencia de tiosulfato sin poderlo hacer desaparecer por completo; tampoco es conveniente para el proceso, en ninguna de sus dos alternativas, la presencia de HCN, pues formará tiocianato, perjudicando también el buen funcionamiento del sistema. Otra limitación del proceso es que requiere, para prevenir corrosión, utilizar acero inoxidable y recubrimientos especiales. Aunque se afirma que acepta un contenido de hasta 25% H_2S en el gas amargo, la experiencia en plantas indica un máximo de 2% H_2S en alimentación, aunado a que Stretford trabaja mejor con corrientes de altas relaciones CO_2/H_2S .

CAMAS SÓLIDAS.

✓ Los procesos que realizan la operación de adsorción normalmente eliminan cualquier componente ácido, ya que detienen sus moléculas por un cierto tiempo y las liberan al regenerarse, pero sus características los hacen tener alguna selectividad por determinada impureza, \teniéndose así la limitante general del grupo.

✓ Haines tiene preferencia por H_2S e incluso es capaz de con

vertirlo a azufre elemental en forma líquida, pero ello lo hace no eliminar completamente CO_2 , lo cual limita un tanto su aplicación. La presencia de hidrocarburos pesados es otro inconveniente, ya que hace fallar a las zeolitas, impidiendo u obstaculizando la regeneración de la(s) cama(s), por lo que se toleran cantidades muy pequeñas en el sistema. Haines trabaja más correctamente a altas presiones (aproximadamente 800 lb/pulg²).

✓ Mallas moleculares opera a presiones superiores a 200 lb/pulg², no teniendo límite a mayores valores, y la temperatura del gas de entrada no influye, pues hay calentamientos y enfriamientos controlados para efectuar el servicio. A pesar de ello, el proceso tiene ciertos factores importantes que limitan su utilización:

✓ sólo acepta bajas concentraciones de H_2S en la alimentación, tomando en cuenta que la eficiencia de adsorción disminuye considerablemente al aumentar la concentración del mismo,

se prefieren altas relaciones $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ (mayores a 30), cuando se requiere una mayor pureza a la establecida, los costos por expansión ó adición de otro sistema suelen ser más altos que en cualquier otro sistema,

✓ es importante considerar el efecto de coadsorción por la presencia de hidrocarburos y/o CO_2 al eliminar los compuestos de azufre y H_2O .

C A P I T U L O I V I

I N N O V A C I O N E S T E C N O L O G I C A S

Capítulo III

INNOVACIONES TECNOLÓGICAS

Se han presentado una serie de factores que limitan de manera particular ó general la utilización de uno ó varios procesos de endulzamiento de gas para determinadas corrientes, tales como la presión de operación, la concentración de gas ácido en la alimentación, la cantidad de impurezas a eliminar, etc.

Cada sistema ha sido estudiado de acuerdo a su situación dentro del marco general del procesamiento de gas, con objeto de tratar de vencer sus limitaciones y ampliar sus ventajas. Para ello, se fueron desarrollando modificaciones a cada uno en particular por sus inventores ó sus procesadores, se fueron agregando inhibidores de efectos negativos en las soluciones, se utilizaron materiales de construcción más resistentes a la acción de sustancias corrosivas y se optimizaron los diseños para dar una operación más eficiente, un sistema más ventajoso y un conjunto de productos gas ácido-gas dulce más adecuado para el uso posterior de las corrientes. Todo el conjunto de mejoras hechas sobre los procesos originales para ampliar su campo de aplicación y con ello tratar de vencer los factores limitantes podemos llamarlo "innovaciones tecnológicas", las cuales llevan a los sistemas a superar la eficacia de los esquemas originales y eliminar ciertos problemas de operación y de diseño.

Como en el capítulo anterior, avanzaremos las innovaciones conforme pasemos a cada grupo y a cada proceso particular, por lo cual iniciamos con los procesos de absorción química:

ALCANOLAMINAS

Para solucionar los problemas ocasionados por la presencia de ciertos compuestos promotores de espuma, Girbotol MEA debe tener una unidad adicional de separación antes de realizar el tratamiento del gas para endulzamiento, con el objeto de separar hidrocarburos y otros agentes, aunque a costa de una mayor inversión y una operación más larga y complicada.

Otra solución para evitar los efectos negativos de las sales que reaccionan con MEA, como el tiosulfato, es mantener su concentración en un mínimo, utilizando alguna base neutralizadora, pero también a un costo adicional.

Para un mejor aprovechamiento del sistema y una minimización de la corrosión causada por las soluciones MEA, es conveniente y más ventajoso operar el proceso con una solución al 20% MEA y cargas moderadas, ayudando con ello al mejor funcionamiento de los equipos de separación, a costa de un cierto aumento en la velocidad de corrosión. Ahora bien, como el sistema MEA es de por sí un promotor de la corrosión, y su efecto se suma al de los productos de degradación y algunos originados durante el endulzamiento en reacciones laterales, se hace necesario utilizar materiales de construcción un tanto especiales, como son aceros inoxidable, recubrimientos de gran refuerzo, para tratar de solucionar tal inconveniente, ya que aunque se han realizado desarrollos para optimizar el diseño y el correcto funcionamiento del proceso en cuanto a la presencia del COS, es inevitable que pequeñas cantidades de solución degraden ó reaccionen lateralmente perjudicando los equipos y haciendo disminuir la eficiencia del sistema.

Girbotol MEA no ha logrado mantenerse a la par en la competencia con otros procesos, por los múltiples problemas que origina su manejo y los costos derivados de los mismos, razón por la cual no podemos afirmar que tengamos una buena elección si lo escogemos. Puede funcionar más ó menos adecuadamente, pero implicando una fuerte inversión y una atención constante a su funcionamiento.

→ DEA deberá mantenerse a temperaturas relativamente moderadas con respecto al sistema MEA, ya que, como se mencionó anteriormente, degrada en su punto de ebullición, por lo cual tendremos que atender cuidadosamente las condiciones de los intercambiadores y el regenerador, equipos que manejan altas temperaturas, controlando perfectamente cualquier cambio y las posibles variaciones en concentración, debido a que se afectaría directamente la eficiencia total de la planta. Una solución muy positiva es la de utilizar columnas empacadas con carbón mineral, que adsorben fácilmente ciertas impurezas y los productos de degradación (los más comunes son dietanol piperazina -ó DEP-, sales residuales y tiosulfatos), logrando una efectiva y fácil separación y con lo cual se tiene una recuperación de solución con menores pérdidas y un aumento en eficiencia de endulzamiento.

→ Adip no elimina la totalidad del CO_2 contenido en el gas de alimentación, por lo cual se adicionó, en serie, una unidad de amina para realizar la purificación completa (usando DEA, en caso de presencia de cantidades considerables de COS). Para tratar gases sobre 700 lb/pulg^2 se añadió un equipo de presión y calor compatible al tipo de corriente requerido.

✓ Debido a la tendencia de la solución DGA a degradarse, es necesario que el proceso Econamina utilice una unidad adicional para recuperar diglicolamina ó un equipo de reconversión - que invierta el sentido de las reacciones laterales (por ejemplo ecc.35, reversiblemente, nos producirá otra vez DGA).

Aunque DGA se ha utilizado satisfactoriamente en el tratamiento de corrientes conteniendo más de 15% gas ácido total, ha sido bajo condiciones de operación muy especiales, razón por la cual no ha sido posible aplicar Econamina en gases cuya concentración amarga salga del rango establecido para un funcionamiento con resultados positivos (2 a 8% gas ácido total).

La tercera limitación, presión alta de operación, tampoco ha tenido desarrollo de innovación para vencerla, por lo cual Econamina deberá usarse para corrientes gaseosas a más de 700 lb/pulg².

Glicol-amina está limitada en cuanto al contenido de CO₂ y gas ácido total, además de no eliminar totalmente aquél, por lo que su aplicación está reducida, a pesar de lo cual no se tienen noticias de ningún estudio ó desarrollo para ampliar su campo de acción.

→ El proceso SNPA-DEA, que realmente es una innovación tecnológica del Girbojol DEA original, utiliza una concentración más alta de dietanolamina, optimizando las condiciones de operación para evitar un aumento en la velocidad de corrosión ó un desajuste en la eficiencia de enluzamiento de la solución debida a falla ó degradación parcial (V. proceso en Cap. I).

A pesar de considerarse una mejora a un sistema, SNPA-DEA tiene a su vez limitantes, dos de las cuales no se han podido eliminar: una presión de operación necesariamente alta (más de 500 lb/pulg²), y un mínimo en la concentración aceptada de gas ácido

($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) de 10% vol.

El tercer factor limitante, el acarreo de hidrocarburos líquidos, es factiblemente solucionable, requiriéndose para ello el uso de una unidad de separación adicional colocada antes ó después del sistema SNPA-DEA (reclamador ó recuperador), así como la colocación de algunos filtros, ó bien, el aislamiento del domo del adsorbedor (se recupera con ello una gran cantidad de los hidrocarburos adsorbidos ó arrastrados), previéndose además una condensación indeseable en climas fríos, con el equipo de recuperación, que aumenta la inversión, prácticamente innecesario ó, aún más, eliminado.

SALES ALCALINAS.

Alkazid, siendo un proceso selectivo para H_2S (la solución Alkazid "H", que elimina CO_2 , ha sido un tanto problemática en su uso y aplicación, por lo cual en la actualidad prácticamente no se utiliza), no puede aplicarse para corrientes que requieran eliminación de ambos componentes ácidos, por lo cual no se considera innovación alguna, aunado a que la literatura no reporta ninguna información al respecto.

Amoníaco cáustico, aún cuando tiene una considerable actividad comercial, no ha podido vencer de modo alguno sus limitaciones, además de requerir un alto consumo de vapor.

El proceso Benfield trabaja correctamente a cualquier presión de operación, pero sólo admite relaciones pequeñas $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$, es decir, la presión parcial de H_2S debe tener un valor bastante menor a cualquier concentración de CO_2 , por lo que se presentan ciertos problemas para corrientes conteniendo una concentración relativamente sustancial de H_2S . Para manejar de una forma correcta estos gases, se presentó recientemente un nuevo

sistema que amplía grandemente el número de corrientes a tratar, por sus grandes ventajas sobre el Benfield original, la eliminación casi total de cualquier problema de corrosión, la purificación de alimentaciones amargas con muy diversas relaciones H_2S/CO_2 y la entrega de un producto cuya pureza es referida a niveles de unas cuantas partes por millón; el proceso de que hablamos es el denominado HiPure, que utiliza dos soluciones (una Benfield y la otra, también de K_2CO_3 , optimizada y con una concentración diferente) para hacer una purificación en serie, lográndose mejorar cualquier ventaja que pudiera ofrecer el Benfield original sobre otros sistemas, y venciendo prácticamente todas sus limitaciones.

HiPure ofrece una atractiva ventaja adicional: cuando se pone en marcha una planta de tratamiento de gas utilizando el proceso, siempre se obtienen mejores resultados en operación y pureza del producto (normalmente 1 ppm H_2S y menor a 0.1% CO_2 para cualquier concentración en la alimentación) que los estimados en el diseño original de cada planta.

Catacarb, a pesar de tener un gran campo de acción en la industria del procesamiento de gas natural, no ha recibido un adecuado apoyo en cuanto a innovaciones se refiere, ya que sigue funcionando de acuerdo a su operación inicial. A pesar de ello, sus limitaciones no son de demasiado peso:

el rango óptimo de operación (300-500 lb/pulg²) sólo quiere decir que la presión de alimentación no debe estar muy alejada de ese valor, pero se puede trabajar con leves desviaciones a 200 ó 1200 lb/pulg² (a esta presión se han dado resultados satisfactorios del tratamiento);

la relación H_2S/CO_2 en un mayor porcentaje de los casos es baja, por lo cual la limitación del uso de Catacarb se reduce;

cuando nos referimos a la presión parcial de gas ácido, es

esta la única limitación de verdadero peso en el uso de Catcarb, ya que debe tenerse en un valor relativamente alto.

Giammarco Vetrocòke (CO_2) está muy restringido en cuanto a presión de operación se refiere, ya que debe ser muy alta (alrededor de 1000 lb/pulg^2); no se ha realizado ningún trabajo (reportado en literatura) que indique alguna innovación para vencer este obstáculo.

Revisando el contenido máximo de H_2S en el gas de alimentación, G-V tiene una muy fuerte limitación, pues no debe exceder 10 ppm, por los efectos ya establecidos (ecc. 36). En caso de tener una concentración mayor, es necesario eliminarla por cualquier medio, ayudándose de un sistema de recuperación de azufre a partir de gas amargo (procesos de absorción-oxidación, de absorción-conversión directa, etc.), idea que desarrolló una innovación muy interesante, que combina las grandes ventajas de los dos procesos italianos G-V: la compañía Transwestern Pipeline utiliza un sistema que aprovecha la eliminación de ambos componentes ácidos (CO_2 y H_2S) alcanzando productos de alta pureza. El proceso resultante de la combinación es la integración, en una sola planta, de los dos sistemas descritos en el Capítulo I, y la descripción del mismo es muy sencilla, ya que el gas tratado en el absorbedor de H_2S se conduce al contactor para eliminación de CO_2 y en la etapa de acidificación (G-V H_2S), el dióxido de carbono requerido se obtiene del tanque flash (G-V CO_2), realizándose la completa purificación del gas amargo alimentándose una sola vez a etapas sucesivas.

Este arreglo permite obtener purezas del orden de 0.05% CO_2 y 0.25 gr $\text{H}_2\text{S}/100 \text{ pcs}$ en la gran mayoría de los casos. Estas ventajas han sido aprovechadas para complementar las deficiencias (si podemos llamarlas así) de los dos procesos, efectuando un total endulzamiento. Como ya mencionamos, Transwestern Pipeline, -

una muy fuerte empresa en la industria de tratamiento de gas, hace uso de esta particular combinación de procesos; una de sus plantas, ubicada en el campo Puckett (cerca de Fort Stockton, Tex., realiza la purificación de más de 180 MMpcd de gas natural conteniendo 28% CO_2 y 0.2% H_2S ; el tratamiento incluye eliminación de hidrocarburos líquidos (cuando es requerido para un cierto destino del producto), y agua sucesivamente (además, desde luego de H_2S y CO_2), para obtener un producto con menos de 2% CO_2 (se alcanza un valor más pequeño haciendo algunos ajustes leves a la planta), 0.25 gr $\text{H}_2\text{S}/100$ pcs y con un contenido menor a 6 lb $\text{H}_2\text{O}/\text{MMpc}$, siendo la presión de alimentación 1050 lb/pulg² y las temperaturas involucradas en un rango de 100 a 180°F (37.8 a 82.2°C).

SOLVENTES FISICOS.

Siendo el más reciente grupo de procesos de endulzamiento de gas en obtener un desarrollo completo, los sistemas de absorción física han tenido un gran impacto en la industria del gas natural, pero ello no ha sido razón para que hayan quedado sin atención en cuanto a las innovaciones a sus limitantes, lo que hace pensar en que tal vez sean la mejor alternativa de selección dentro de su amplio campo de aplicación. A excepción de Sulfinol, los procesos de solvente físico ofrecen ventajas en el tratamiento de corrientes de alta presión, siendo esto una fuerte limitación para gases con bajas presiones de alimentación, al depender este grupo de una diferencial en presión parcial para la purificación.

E. sistema original Acetona no acepta compuestos de azufre en la alimentación (particularmente H_2S y mercaptanos), pues no los elimina. Se tienen ciertos reportes, no muy informativos técnicamente, de que algunas modificaciones en el proceso per

miten la eliminación parcial ó total de H_2S y mercaptanos conjuntamente con CO_2 , por la solubilidad de aquéllos en acetona, pues tiene un valor más alto que CO_2 , pero no se encontraron datos precisos que ratifiquen tal información.

Estasolván, al contrario que Acetona, no elimina CO_2 y se concreta, eficiente y ventajosamente, en la eliminación completa de los compuestos de azufre contenidos en el gas a tratar. La deficiencia en la separación de CO_2 de TBP (elimina selectivamente H_2S en presencia de CO_2) puede corregirse usando una unidad de carbonato adjunta, a un mayor costo, por supuesto (podemos efectuar la combinación con Benfield, Catacarb ó cualquier otro).

La absorción de hidrocarburos pesados por la gran afinidad del solvente por ellos es el principal problema del proceso Purisol, cuando tal eliminación no es requerida, por lo que es necesario agregar una unidad de recuperación después de efectuada la separación en el regenerador, no olvidando que significa un considerable aumento en costos de operación y en inversión.

El proceso Sertisol no ha podido eliminar la necesidad del equipo de refrigeración mecánica para el gas de alimentación, debido al uso de un solvente de muy bajo punto de ebullición, y sólo se han hecho algunas pequeñas modificaciones que optimizan ciertas condiciones de operación.

Para evitar una disminución en la eficiencia de purificación del sistema Selexol, es necesario hacer uso de un equipo de separación de hidrocarburos líquidos a partir del gas amargo antes de alimentarse a la planta, ayudando con ello a disminuir la temperatura hasta las condiciones necesarias de operación, ya que el equipo de separación incluye un sistema de enfria

miento y condensación de hidrocarburos pesados.

Se han efectuado algunos nuevos diseños con variantes al proceso original, para cubrir ciertas limitantes en casos generales y particulares. He aquí algunos de ellos:

- inclusión de equipo de refrigeración, aprovechando las características del proceso, para disminuir el consumo de servicios;

- división de la corriente saliente del equipo flash de presión intermedia, llevando una parte a flasheo atmosférico para eliminación de H_2S hacia planta de azufre y la otra a un separador a 3 lb/pulg² con aire para eliminar gas de desecho y recircular solvente pobre;

- colocación de un intercambiador de calor y un tanque de agitación después del absorbedor para, respectivamente, enfriar una parte de la corriente gaseosa y recuperar metano del solvente rico (en la planta Pikes Peak, que elimina CO_2 en grandes cantidades, se optimiza el funcionamiento y el diseño de las variables de operación: tiempo de residencia en el tanque de agitación para burbujear y separar metano del solvente; tiempo de residencia y área de separación de vapor en los tanques flash para lograr equilibrio, recompresión y recirculación de todos los vapores producidos en la etapa flash de alta presión; operación de este equipo a la menor presión posible; provisión de máximo enfriamiento usando equipo de recuperación de potencia, y operación del absorbedor a la menor temperatura posible para minimizar la circulación del solvente);

- la planta Mitchell, que ha realizado la conversión de un sistema DEA de alta carga al proceso Selexol, incluye un separador y un intercambiador de calor antes de las torres de absorción para separar y enfriar el agua de la corriente gaseosa, un tanque

colector después de los absorbedores de cierto tiempo de residencia para separar metano, un pequeño soplador centrífugo que recircula el metano a los contactores controla indirectamente el nivel en los mismos, un enfriador mecánico del solvente rico para vencer el calor de bombeo de un nivel de control de temperatura del solvente pobre; se incorpora una unidad empacada de refrigeración que además suministra un exceso de refrigeración mecánica; fue optimizado el funcionamiento coordinado turbinas/flash, dando por resultado el mayor aprovechamiento de todas las corrientes (gas ácido, agua y gas purificado). La regeneración final se efectúa por flasheo a vacío, evitando precipitación y depósitos de azufre. Se agregó una pequeña etapa de deshidratación que elimina agua y algo de hidrocarburos de una corriente separada de solvente, y un rehervidor que es el único equipo que consume gas como combustible en toda la planta. Las turbinas hidráulicas tienen múltiples combinaciones impulsor/poquilla, permitiendo variaciones que dan máxima eficiencia a la planta (velocidades de flujo de gas y solvente);

-se ha desarrollado recientemente un segundo proceso Selectol, el cual emplea el dimetil éter de polietilenglicol (DMPEG) -mezclado con diisopropanolamina (DIPA), para aplicación en corrientes cuya presión parcial de gas ácido sea pequeña, ó en casos que se requieran alimentar a la planta a menores presiones (el rango manejado por este nuevo proceso podemos establecerlo de 0 a 1300 lb/pulg²), ofreciendo con ello una amplia cobertura y gran flexibilidad en el tratamiento de gases amargos.

Al igual que otros procesos de solvente físico, el sistema Solvente Fluor requiere una unidad de recuperación de hidrocarburos, debido a la gran afinidad del solvente por ellos.

Si se requiere en Fluor una muy baja concentración de CO_2 en el producto, puede agregarse separación de aire a la corriente del solvente después del tanque flash de baja presión, y podría ser continuado por una etapa flash a vacío del solvente para eliminar el oxígeno disuelto introducido en la etapa de separación de aire.

En la recirculación de hidrocarburos, la eficiencia puede ser mejorada alimentando la corriente en un punto bajo la entrada principal del gas, lo cual reducirá la velocidad de flujo del solvente requerido y con ello el costo por variación de altura del absorbedor. El gas hidrocarbonado puede también ponerse en contacto con una corriente de solvente por separado, lo cual originaría que se requiriese un compresor más pequeño, ya que la mayoría del CO_2 podría eliminarse antes de la compresión; en este caso también se reduciría el tamaño del absorbedor primario por la disminución de la velocidad de flujo líquido requerido y la cantidad de gas en el fondo del equipo, donde las velocidades son normalmente las más altas.

Sulfinol es el único proceso de este grupo que no tiene limitación en cuanto a la presión de la corriente manejada, debido a que combina las cualidades del sulfolano (solvente físico) con las de DIPA (solvente químico) para efectuar el tratamiento. Pero al tener afinidad por los hidrocarburos pesados, se requiere la utilización de una unidad de absorción de carbón (frecuentemente activado) para tratar la corriente de gas ácido antes de procesarla en una planta de azufre ó hacia uso en refrigeración (cuando el gas ácido es básicamente CO_2). A pesar de que el sistema ha sido aplicado con gran éxito para corrientes con muy variadas relaciones $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$, el valor de ésta, de acuerdo a experiencias prácticas en otros gases, debe tener un valor mínimo de

1.1, aún habiendo dado resultados muy atractivos en altos contenidos de CO_2 (esta limitación no es de mucho peso, ya que Sulfinol ofrece una selección con grandes ventajas, realizando variaciones en la concentración de los componentes del solvente utilizado, ya sea en la cantidad de DIPA, sulfolano ó agua, y el resultado será una innovación con muchas alternativas que deben analizarse particularmente).

PROCESOS DE ABSORCIÓN - CONVERSIÓN DIRECTA.

Por ser procesos de recuperación de azufre a partir del H_2S contenido en un gas amargo, no eliminan de ningún modo el CO_2 y sus limitaciones no son vencidas en este aspecto más que agregando al sistema una unidad que realice la eliminación del dióxido una vez efectuado el tratamiento para H_2S (bien puede ser una unidad de carbonato, de amina ó de solvente físico, de acuerdo a las características y condiciones del gas que se va a procesar).

Refiriéndonos a Freeport, Sulfonyl y Townsend, tenemos un producto sulfuroso de calidad buena, pero una corriente de gas dulce conteniendo ciertas impurezas (COS , CS_2 y mercaptanos, si están presentes) no totalmente eliminadas, por lo cual no son recomendables en presencia de tales compuestos, limitante no vencida. Townsend es, tal vez, el proceso que tiene mejores resultados en cualquier aspecto, incluso mejores que Lacy Keller.

Lacy Keller, por su limitada información a las publicaciones y literatura en general, no tiene posibilidad de determinar su desarrollo ó innovaciones, así que podemos afirmar que sus limitantes siguen como tales.

PROCESOS DE ABSORCIÓN-OXIDACION.

Al igual que los sistemas del grupo anterior, estos procesos fueron diseñados para realizar eliminación de H_2S de un gas amargo y recuperar azufre en forma elemental a partir del gas ácido separado, por lo cual no pueden remover el CO_2 contenido en la corriente de alimentación, pero pueden combinarse con una unidad de carbonato para tener integrado el tratamiento completo. Un ejemplo de tal combinación es la mencionada planta del campo Puckett, que realiza la eliminación total de gases ácidos en un sólo sistema, uniendo los dos procesos italianos Giammarco Vetrocoke con admirables resultados en eficiencia de endulzamiento y recuperación de azufre, superando por mucho los sistemas formados por una unidad de amina y una planta Claus en cuanto a operación, productos y economías.

Ferrox, Perox y Thylox han sido frenados en su aplicación por sus mencionadas limitantes, las cuales no han tenido forma de ser eliminadas ó disminuidas. Revisando los adelantos logrados en los procesos Konox y Takahax, se vió que el primero ha efectuado un control completo en la relación de concentraciones Fe^{+3}/Fe^{+2} obteniendo una regeneración completa, se ha optimizado el diseño y la concentración de la solución de tal modo que se anula el efecto negativo de la presencia de SO_2 y se ha aumentado la concentración permitida de H_2S en la alimentación para poder manejar gases un poco más amargos; Takahax se vió afectado positivamente al minimizar la formación de productos indeseables, pero no puede purificar gases con más de 1% H_2S .

Giammarco Vetrocoke, como se vió en G-V (CO_2), toma ventaja de la combinación y unión de los dos sistemas para eliminar totalmente ambos gases ácidos. Se ha modificado un poco el

diseño original para aumentar el rango de presión sin disminuir su eficiencia, a 150-1100 lb/pulg², pero la máxima concentración permitida en la alimentación sigue siendo de 1.5% H₂S.

De las limitaciones de Stretford, sólo ha sido posible dominar dos: el contenido máximo de H₂S en la alimentación para una operación eficiente se aumentó a 4%, disminuyendo también el rango de altas relaciones CO₂/H₂S, y la presencia de HCN, aún un tanto perjudicial para una operación adecuada, ha sido controlada, ya que se ha minimizado la formación de tiocianato.

CAMAS SOLIDAS.

Los dos procesos revisados en el primer capítulo y señalados en sus limitaciones en el segundo, coinciden en un factor determinante para su aplicación: la presencia de hidrocarburos líquidos. Para vencerlo es necesario agregar una unidad de separación antes de alimentar al sistema y con ello minimizar las pérdidas por la importancia de recuperar un máximo de compuestos combustibles y de alto valor en la petroquímica básica.

Particularizando, Haines ha vencido parcialmente la presencia de cantidades relativamente altas de CO₂, ya que en su diseño original se han modificado un poco las condiciones de operación y se ha optimizado el manejo de las corrientes, logrando una eliminación casi total del dióxido. En una reciente versión del proceso, además de obtenerse un gas prácticamente dulce, un producto sulfuroso altamente puro y grandes ahorros en consumo de servicios, se ha integrado, en una cama adicional, la etapa de adsorción y separación de hidrocarburos líquidos y con ello se ha reducido a un mínimo la inversión adicional. La única limitación que sigue vigente es la eficiencia máxima del proceso a una presión alrededor de 800 lb/pulg².

Mallas moleculares tiene, al igual que Haines, algunas innovaciones que la han hecho ser más competitivo en sus áreas de aplicación y, aún más, extenderse hacia otras que estaban algo vedadas para su funcionamiento:

la concentración de H_2S en la alimentación puede aumentarse ligeramente teniendo una cama adicional, exclusiva para su adsorción y la de otros compuestos de azufre, con un costo adicional que se justifica por la posibilidad de ampliar el número de corrientes amargas tratadas por este medio;

las altas relaciones requeridas por el sistema en cuanto a CO_2/H_2S se refiere han logrado disminuirse del límite inferior aceptado por el proceso, pero siguen siendo relativamente altas;

el efecto de coadsorción y los altos costos por expansión (cuando ésta es necesaria), son dos limitaciones que siguen como tales, ya que no han podido ser superadas de modo alguno;

una innovación interesante al proceso es la recuperación de azufre a partir del H_2S contenido en el gas amargo de alimentación, pero más que para endulzamiento de gas natural se ha aplicado en la purificación de combustible gasificado. Está envuelta la gasificación de combustible produciendo azufre por combustión parcial con aire, y se convierte a H_2S , el cual se elimina de la corriente gaseosa por reacción catalítica con SO_2 inyectado para formar azufre elemental.

Dentro de este capítulo podríamos mencionar una innovación que consideramos atractiva e importante:

La protección del medio ambiente ha originado ciertos reglamentos y restricciones para todo tipo de emisiones a la atmósfera. Uno de ellos es el referido a los gases desprendidos en las plantas de tratamiento de gas amargo, debido al contenido de H_2S

y otros compuestos de azufre en la corriente venteada al exterior, por lo cual Intratex Gas Co. diseñó una planta que combine varios procesos de endulzamiento de gas en serie, a partir de dos corrientes de diferente procedencia y concentración de gases ácidos, una de Fusselman con 325 MMpcd de gas natural conteniendo 5% CO_2 y 225 gr H_2S /100 pcs, y la otra de Ellenberger de 100 MMpcd con 50% CO_2 y 250 gr H_2S /100 pcs, también gas natural. La planta, denominada Intratex, está localizada cerca de Pecos, Texas, e involucra la aplicación de Mallas Moleculares, Solvente Fluor, Sulfinol y DEA.

Básicamente, se tienen dos trenes de adsorción usando malla molecular para eliminar H_2S , uno de los cuales es seguido por una unidad de solvente Fluor para recuperar CO_2 de la corriente Ellenberger. La unidad Sulfinol, conectada en serie a mallas moleculares, recupera H_2S de las corrientes de regeneración de la unidad de adsorción. Así, CO_2 concentrado se desprende en la chimenea mientras las relaciones $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ son conservadas a niveles recomendables para usarse en la unidad Claus modificada (también parte de la planta Intratex). Se incluye además una unidad de glicol para depurar el gas producto procedente de Sulfinol, pues esa corriente está saturada de agua. El segundo tren de adsorción corresponde al gas de Fusselman y el producto dulce de esta sección se utiliza para regenerar las dos unidades de malla molecular.

Como las concentraciones de alimentación son tan diferentes, debe ponerse especial atención en la etapa de conexión, por lo cual las variables involucradas de una u otra manera serán correctamente controladas.

Al requerirse una expansión para la corriente Fusselman, se tomó una unidad DEA en paralelo con mallas moleculares, alimentándose 125 MMpcd para obtener un producto dulce a línea de 115

MMpcd, incinerando la corriente concentrada $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$.

De esta manera se satisfizo la necesidad de manejar selectivamente los dos principales componentes acídicos del gas natural: CO_2 es desechado a la atmósfera y H_2S se procesa convirtiéndolo a azufre elemental. La otra gran ventaja de esta peculiar innovación de mezcla de procesos es la de entregar, en todas las corrientes de salida, productos de alta pureza y con una composición perfectamente seleccionada dependiendo de su utilización posterior.

Aún cuando las innovaciones realizadas a los procesos de endulzamiento de gas natural logran disminuir de una u otra manera los efectos de sus factores limitantes, cada sistema tiene una determinada área de aplicación donde funcionan más eficientemente no existiendo hasta ahora alguno que sea capaz de cubrir la adecuada purificación de la totalidad de corrientes gaseosas entregando productos dentro de especificaciones. Una vez conocidos los sistemas, establecidas sus limitaciones y presentadas sus innovaciones, llegamos a la selección del proceso más adecuado para el tratamiento de un determinado gas, y para ello es necesario establecer claramente la naturaleza del gas amargo (composición, presión, etc.), la pureza requerida del producto (en función de su uso posterior) y el destino del gas ácido separado (otro concepto importante es la naturaleza del medio de separación, el cual va ligado algunas veces a las facilidades de suministro).

El primer criterio y tal vez el más importante para seleccionar un proceso entre varios, ó un grupo de ellos entre todos, es la presión parcial. La economía de un sistema está grandemente influenciada por la presión parcial de los gases ácidos en la ali

mentación y su valor correspondiente en la corriente de gas producto. Por ejemplo, si la presión parcial de gas ácido en la alimentación es muy baja, podemos eliminar de nuestro análisis todos los solventes físicos, así como cuando la presión parcial de gas ácido tenga un valor muy pequeño en el producto, a menos que la presión total en ambos casos sea suficientemente alta.

Cuando se ha decidido si un solvente químico ó físico, ó una combinación de ambos en serie ó en paralelo, va a usarse en un sistema determinado, las diferencias en propiedades dentro del grupo seleccionado pueden eliminar otros procesos antes de efectuarse una comparación más detallada. La pureza del producto puede ayudar a eliminar algunos sistemas: las aminas frecuentemente reducen concentraciones de gases ácidos a sólo unas cuantas partes por millón (ppm) en el rango de bajas presiones, pero las soluciones de carbonato de potasio pueden ser económicas sólo a niveles de aproximadamente 100-1000 ppm. Las reacciones laterales entre el solvente y un constituyente menor en la alimentación pueden también orientar hacia uno ó más procesos no químicos.

Se analizarán algunos casos generales que cubren prácticamente toda la industria del procesamiento de gas natural para eliminación de gases ácidos:

- a) eliminación de CO_2 , en ausencia de H_2S ;
- b) eliminación de H_2S , en ausencia de CO_2 ;
- c) eliminación simultánea de H_2S y CO_2 ;
- d) eliminación selectiva de H_2S ;
- e) presencia de otras impurezas.

a) Eliminación de dióxido de carbono, estando ausente ácido sulfhídrico.

Esta dificultad es encontrada a menudo en purificación de gas en síntesis de amoníaco, en tratamiento de gas natu-

ral y en plantas de hidrógeno y de gases de síntesis, así como en unidades de obtención de metanol. Las composiciones de gas ácido (CO_2) en la alimentación varían desde 3 a 4% hasta 65%, y las presiones de operación del absorbedor de unas cuantas pulgadas de agua a más de 1000 lb/pulg²; así, las presiones parciales de CO_2 pueden estar en un rango de 1 a 650 lb/pulg² ó aún más altas. Las especificaciones del producto están indicadas de 0.1 a 3% CO_2 .

Para el tratamiento de gases con una baja presión parcial de CO_2 (10 a 15 lb/pulg²), los procesos de amina son los más recomendables. Sobre este rango y bajo una presión parcial de gas ácido de 75 a 100 lb/pulg², los sistemas que utilizan soluciones de carbonato de potasio deben ser consideradas, así como el de amoníaco cáustico (con ciertas reservas por sus altas velocidades de corrosión). Para niveles más altos, los procesos de solvente físico son los que ofrecen mejores ventajas, particularmente Acetona y Solvente Fluor; Giammarco Vetrocoke (CO_2) puede lograr un buen tratamiento en este rango, ya que trabaja mejor a altas presiones. Lo anterior se establece asumiendo que todos los procesos son capaces de producir un contenido de CO_2 totalmente dentro de especificaciones en el gas producto.

Los procesos de amina reducirán el contenido de CO_2 de una corriente gaseosa hasta una presión parcial de aproximadamente 0.005 lb/pulg² (15 ppm a una presión total de 300 lb/pulg²). Los procesos de carbonato de potasio pueden reducir la presión parcial de CO_2 en el producto a 0.2-0.25 lb/pulg² (300 a 400 ppm a 600 lb/pulg²); y los solventes físicos producen gases con una presión parcial de CO_2 de 1 a 3 lb/pulg².

Como ya se mencionó, los procesos de solvente físico tienen la desventaja de que pueden eliminar algunos de los hidrocar-

buros C_3+ del gas de alimentación y sacarlos con el CO_2 separado, lo que haría que, en un momento dado, se tuviera una mayor preferencia por los procesos de carbonato, sobre todo Gianmarco Vetro-coke.

Para tratar una corriente conteniendo altas presiones parciales de CO_2 a la entrada, y producir un gas con muy baja presión parcial (concentración), es frecuentemente económico realizar una combinación de un proceso de solvente físico y una planta de amina, normalmente en serie.

Sulfinol, que utiliza un solvente físico combinado con una amina (solvente químico), sería una correcta selección en cualquiera de los tres casos, pues la mezcla de ambos solventes da como resultado un producto de alta pureza y costos de tratamiento más bajos, así como flexibilidad en el manejo de la presión.

b) Eliminación de ácido sulfúrico, en ausencia de dióxido de carbono.

Esta aplicación es usualmente necesaria en la purificación de gases de horno de coque, gas de refinería ó en tratamiento de gas natural. En estas corrientes la composición de gas ácido (H_2S) en el gas de alimentación puede variar de cantidades tan pequeñas como 1 a 2 gr/100 pcs a tan altas como 35%. Las presiones de operación del absorbedor van de algunas pulgadas de agua hasta más de 1000 lb/pulg². En este caso, las especificaciones del gas producto requieren 0.1 a 1 gr H_2S /100 pcs, y la selección del proceso de eliminación de gas ácido debe considerar la disposición final del H_2S separado, pues si no es convertido a azufre, como sucede en varios procesos de endulzamiento, debe tener una adecuada composición para ser alimentado a una planta de recuperación de azufre (Claus ó algún otro proceso).

Cuando H_2S debe convertirse a azufre elemental en una sola unidad, pueden considerarse como una buena elección los procesos Stretford y Gianmarco Vetrocoke (H_2S), que son preferidos para gases de alimentación conteniendo bajas concentraciones de H_2S . En este caso se recomiendan también los procesos de absorción-conversión directa y el resto de absorción-oxidación (Konox, Takahax, - Freeport, etc.), pues eliminan el gas ácido a muy bajas presiones parciales, produciendo gas dulce dentro de especificaciones, y azufre de muy alta pureza. El proceso adecuado en este rango debería ser seleccionado de acuerdo a la forma en que se quiera obtener el azufre producto y sus restricciones de pureza.

Para presiones parciales intermedias y altas, Haines es la mejor elección, pues elimina altos volúmenes de H_2S a bajo costo, produciendo azufre elemental, teniendo autosuficiencia en requerimientos de reactivos y servicios.

Cuando se necesita alimentar el gas ácido separado a una planta de recuperación catalítica de azufre (Claus), los procesos de aminas y los de solventes físicos entregan un producto ácido en concentraciones recomendables para ella, sobre todo a bajas presiones parciales de H_2S , nivel dentro del cual Mallas Moleculares ofrecen ciertas ventajas (referido al proceso original de aluminosilicatos metálicos). Los procesos de amina son más competitivos para eliminación de H_2S a presiones parciales de más ó menos 10 lb/pulg².

Si se agrega una planta de recuperación de azufre a una de amina, los requerimientos de inversión aumentan, por lo que el rango competitivo de los procesos que entregan azufre elemental como uno de los productos, aumenta. Aunque no se ha establecido adecuadamente el punto de desvío, estos sistemas (principalmente Stretford y Gianmarco Vetrocoke) deben compararse con la combina-

ción de una planta de amina y una unidad tipo Claus de recuperación de azufre.

Cuando nos referimos a plantas más grandes, las combinaciones amina-Claus se ven altamente favorecidas (en un rango de presiones parciales medias a bajas), aunque en este caso deben compararse al proceso Haines para un análisis más completo.

Sobre una presión parcial de alimentación de H_2S de 60 lb/pulg² destacan muy favorablemente los procesos de solvente físico (particularmente Estasolvan), aunque las unidades convencionales de este tipo normalmente no pueden reducir la concentración de H_2S en el gas producto para llegar a las especificaciones de línea requeridas de 0.25 gr/100 pcs, haciendo necesario en estos casos utilizar una unidad de amina después de ellos, siendo una excepción el proceso Selextel. De cualquier modo, se asume que los procesos de endulzamiento son seguidos por una unidad de recuperación de azufre, por lo cual debe considerarse importante la subsecuente comparación con una unidad de adsorción Haines.

c) Eliminación simultánea de CO_2 y H_2S .

La eliminación de los dos componentes ácidos más importantes en una corriente gaseosa es el problema de tratamiento más comúnmente encontrado en gas natural, gas de refinera y en ciertos gases de síntesis, y una mayoría de los procesos previamente mencionados (Cap. I) pueden realizarlo sin dificultad: aminas, procesos de carbonato, solventes físicos, camas sólidas, pueden eliminar H_2S y CO_2 en el mismo sistema de separación (absorbedor, reactor, lecho, adsorbedor, etc.), y extraerlos juntos en aproximadamente la misma relación en que estaban presentes en la corriente de alimentación. En algunos diseños, las configuraciones pueden ser cambiadas para eliminar estos componentes en una

forma completa. Si la concentración de H_2S en la salida es 15% ó mayor (referido a la corriente de gases ácidos) este gas puede usarse sin problema como alimentación a una planta recuperadora de azufre (Claus); por otro lado, si el contenido de CO_2 es suficientemente alto, la corriente ácida es adecuada para utilizarse en refrigeración ó separar CO_2 para aplicación posterior (gas inerte en globos, en sodas, etc.), ó ventarse a la atmósfera (cuando el contenido de H_2S es permitido por los reglamentos locales para la prevención de la contaminación ambiental).

Para los rangos de menor presión parcial de gas ácido total en la alimentación, deben considerarse sólidamente los sistemas de aminas ó Sulfinol, sin descartar Mallas moleculares, las cuales logran productos de muy alta pureza (sobre todo cuando se tienen altas relaciones CO_2/H_2S). En los rangos de presiones medias, los sistemas de carbonato de potasio pueden incluirse como candidatos, pero debiendo tomar en cuenta el efecto de la relación CO_2/H_2S en la selección preliminar del proceso: si la relación es alta los sistemas de carbonato son fuertemente competitivos, y si es baja, la unidad Sulfinol es la mejor elección.

Para presiones parciales altas, debemos considerar las aminas de alta concentración (Ecoramina y SNPA-DEA), el proceso Hifure, y los solventes físicos. De cualquier modo, las áreas límite entre procesos dependen, en algún grado, de la relación CO_2/H_2S en el gas de alimentación (en mayor forma son de importancia para los solventes físicos). Se debe observar que la presencia de los hidrocarburos C_3+ elevará la presión parcial de gases ácidos a la cual los solventes físicos son competitivos, es decir, disminuirá la eficiencia de tales procesos, así como la calidad del producto,

pues los hidrocarburos líquidos serán absorbidos con los componentes ácidos, disminuyendo el valor de la corriente ácida y aumentando el costo de tratamiento para eliminarlos antes ó después del endulzamiento.

d) Eliminación selectiva de H_2S , en presencia de CO_2 .

En el tratamiento de corrientes de gas natural y de síntesis, es frecuentemente deseable eliminar H_2S a bajos niveles residuales sin eliminar CO_2 ; en otras aplicaciones puede requerirse separar H_2S de CO_2 . En ambos casos, la selección económica deberá ser un proceso selectivo para H_2S .

Dentro de todos los procesos de eliminación de gases ácidos que están disponibles en la actualidad, solamente unos cuantos son lo suficientemente selectivos para este propósito, como es el caso de los procesos de absorción-oxidación ó los de absorción-conversión directa, entre los que hasta hace poco destacaba el sistema Thylox, que fue probablemente el más extensamente usado. La mayoría de ellos tienen baja capacidad de solución, así como facilidad de contaminación por productos indeseables de reacciones laterales. Un resgo común presente en dichos procesos es que el tamaño de la unidad regeneradora está dado en proporción directa al peso de azufre producido, por lo cual sólo son recomendables para bajas concentraciones de H_2S en la alimentación ó para corrientes muy pequeñas en cuanto a la cantidad de gas amargo a tratar. A estos niveles de baja presión parcial de gas ácido, destacan actualmente Stretford y Giammarco Vetrocoke, que pueden reducir el contenido de H_2S de las corrientes tratadas a muy bajos valores, aunque con ciertas desventajas: el primero está limitado en cuanto a la cantidad de CO_2 tolerado en la alimentación y requiere altas velocidades de circulación líquida (sobre todo si

se aplica el esquema original, en el cual no se agrega el vanadato), mientras que G-V necesita grandes regeneradores y contiene arsénico, elemento que muchos operadores no desean utilizar.

En este rango también es considerable el proceso Alkaxid, el cual, en una de sus variaciones, es selectivo para H_2S en presencia de CO_2 , básicamente a bajas relaciones H_2S/CO_2 (ó altas relaciones CO_2/H_2S), al igual que los sistemas de aminas terciarias (TEA y MDEA), los cuales no tienen mucha aceptación comercial por las dificultades que presenta su regeneración y manejo.

En el rango de presión parcial media de H_2S , el proceso Aip es usualmente más competitivo, y, menos importantes, Glicolamina y Estasolvan, que reducen el contenido de gas ácido normalmente a niveles de ppm. Cabe mencionar al proceso Alkaxid "DIK" - en este rango, pues puede tener grandes ventajas sobre los demás.

Las áreas de más alta presión utilizan procesos selectivos de solvente físico, tales como Rectisol y Selexol, con grandes ventajas sobre el resto, pues presentan sistemas económicos de reducción en contenido de H_2S y dan productos de muy alta pureza, ocupando amplios rangos de presión parcial en los valores más altos.

e) Presencia de otras impurezas.

Para cualquier selección en los casos anteriores, los esquemas de proceso deben ser revisados minuciosamente, debido a la presencia de ciertas impurezas "menores" en el gas, de alimentación, tales como NH_3 , CO_2 , CS_2 , SO_2 , SO_3 , $R-SH$, e hidrocarburos líquidos. Aunque influyen grandemente en la selección de un proceso particular, es más la presencia de estas impurezas que su presión parcial la que origina detenerse a realizar un análisis especial y específico de ellas antes de tomar cualquier decisión:

Si se utiliza MEA (monoetanolamina), impurezas como HCN, SO_2 , SO_3 , CS_2 , y especialmente COS, pueden reaccionar con ella y desactivar parcialmente la solución, degradándola y ocasionando corrosión y pérdidas considerables. Durante la regeneración, una parte de COS y CS_2 se libera de la solución MEA, regresándola a su estado original. MEA combinada con HCN, SO_2 y/o SO_3 , junto con una parte de la aún mezclada con COS y CS_2 pueden recuperarse a su estado activo tratándolas con carbonato de sodio ó sosa cáustica en un reclamador (unidad de recuperación); así, la pérdida permanente de MEA será causada sólo por el efecto de una parte de COS y CS_2 presentes en el gas a ser tratado.

En caso de que el gas amargo contenga cantidades apreciables de COS y CS_2 , DEA sería una elección correcta y económica, ya que no se ve afectada por estas impurezas, teniendo validez, desde luego, cuando el sistema seleccionado es un proceso de amina.

Para los procesos de carbonato de potasio no es dañina la presencia de COS ó CS_2 , pues son parcialmente hidrolizadas a CO_2 y H_2S , y se absorben en esta forma; las porciones no hidrolizadas pasan a través del sistema con la corriente producto y no afectan el rendimiento. HCN es casi completamente absorbido y eliminado de la solución en compañía de CO_2 y H_2S .

SO_2 y SO_3 reaccionan irreversiblemente con soluciones de carbonato de potasio, y si están presentes en cantidades significativas, los costos para realizar un prelavado y separarlos del gas de alimentación deberán ser comparados con los originados por las posibles pérdidas de solución para evaluar las alternativas.

Generalmente, las impurezas mencionadas no tienen efecto -

alguno en la utilización de un solvente físico, ya que son absorbidas fácilmente al eliminar H_2S y/o CO_2 , pero si hay hidrocarburos C_3^+ en la alimentación, no son aplicables del todo los solventes físicos, debido a su gran afinidad por ellos; lo que hace que el gas producto pierda valor combustible de una u otra forma, y si el gas ácido separado se destina a una planta de recuperación de azufre, ésta presentaría dificultades ó el gas no sería útil a ella. Los solventes físicos no presentan señas de degradación ó pérdidas por efecto de absorción de otras impurezas, por lo cual son sumamente atractivos en su presencia.

Los procesos de oxidación y conversión directa pueden eliminar mercaptanos y otros compuestos de azufre del mismo modo que lo hacen con H_2S , y obtener de las reacciones laterales con ellos directamente azufre elemental, aumentando el rendimiento del proceso y la pureza del producto.

Los sistemas de camas sólidas tienen cierta preferencia -- por adsorber los compuestos sulfurosos, razón que les brinda apoyo como una buena selección en esta aplicación.

La presencia de mercaptanos en bajas concentraciones y como único constituyente ácido favorece grandemente a los procesos -- derox y Perco, que son especialmente selectivos a ellos, convirtiéndolos a disulfuros fácilmente separables.

CAPITULO IV

110

ANALISIS ECONOMICO

~~Capítulo IV~~
~~ANÁLISIS ECONÓMICO~~

Una vez conocidos los procesos de endulzamiento de gas, establecidas sus limitaciones e innovaciones, y formulado el criterio de la presión parcial, no podemos omitir un aspecto esencial en la definición y la adecuada selección de uno ó varios sistemas: su economía.

La economía de un proceso debe ser medida considerando todas y cada una de las variables que intervienen en el mismo, ya que directa ó indirectamente se reflejan en costos, y la decisión por un sistema determinado puede depender de un factor que no se le dió la importancia adecuada.

Cualquier variable que pueda afectar la eficiencia de una planta deberá ser controlada cuidadosamente y evaluarse en el completo análisis de un caso particular para dar como resultado la optimización en una selección de procesos.

Las ventajas económicas que un proceso pueda ofrecer con respecto a otro en un caso analizado, no implican necesariamente que dicho proceso sea siempre el más adecuado ó la elección recomendada, pues cada tipo de corriente gaseosa deberá ser analizado individualmente debido a que la experiencia reportada en publicaciones y literatura indica que un sistema óptimo para realizar la purificación de un gas puede resultar la peor selección para efectuar el tratamiento de otro diferente; esto es, cada proceso tiene su particular y competitiva área de aplicación, así como ventajas y desventajas dentro y fuera de la misma.

Debido a que las firmas que representan a los procesos reportan escasos datos que permiten conocerlos sólo de manera superficial, se han logrado recopilar informes limitados de sus economías, pero suficientes para mostrar el panorama real que ofrece la industria del endulzamiento de gas natural.

Primera, se tiene una de las variables económicas más importantes, la inversión de la planta, la cual permite establecer, de manera general, un punto de partida en la comparación de varios sistemas, aún cuando no sea el factor determinante en una selección.

TABLA 8. Inversión de planta en la purificación de diversas corrientes gaseosas.

Proceso, tipo de corriente (&)	Alimentación MM pcd	Concentración gases ácidos		Inversión millones de dólares EUA	
		Gas Entrada	Producto		
Adip, GN	44	CO ₂	0.3%	0.1%	2.4
		H ₂ S	15.6%	100 ppm	
Catacarb, SNG	200	CO ₂	33%	0.3%	7.65
G-V (CO ₂), SNG	64	CO ₂	48%	1% (máx.)	3.6
G-V (H ₂ S), GN	100	H ₂ S	600 ppm	0.5 ppm	1.45
Haines, GN	8	H ₂ S	15%	0.25 gr/100 pcs	1.425
SNPA-DEA, GN	220	CO ₂	6.39%	0.3%	19 - 20
		H ₂ S	24.73%	0.25 gr/100 pcs	
Purisol, SNG	100	CO ₂	20-35%	0.1%	6 - 7.2
Stertford, GN	15	CO ₂	6%	6.02% (#)	1.43-1.67
		H ₂ S	0.32%	0.25 gr/100 pcs	

(&) GN, gas natural; SNG, gas de síntesis (ó gas natural sustituto)

(#) CO₂ no es eliminado, permanece en el gas tratado.

(Nota importante: Debe aclararse que todos los costos referidos a inversión, tratamiento, etc., que se mencionan en el presente trabajo, se han basado en precios a octubre de 1979, habiendo hecho las correcciones correspondientes de acuerdo a los índices de Nelson - The Oil & Gas Journal - y a los índices de Marshall & Stevens - Chemical Engineering - ahora denominados de Marshall & Swift).

En la tabla 8 se consideraron ocho corrientes gaseosas diferentes y la inversión de cada planta varía de acuerdo a la cantidad de gas a tratar, la concentración de gases ácidos en la alimentación y la pureza del producto, pero en ningún caso la variación es proporcional con respecto a una de las variables, por lo cual no es posible afirmar que un proceso sea más económico que otro. Ahora bien, en caso de comparar dos ó más sistemas diferentes aplicados a una misma corriente y bajo las mismas condiciones, sí se tendrá un análisis adecuado para ese caso particular, debiendo repetir la operación al hacer referencia a otra corriente.

Otra variable importante y con seguridad un mejor indicativo de la economía de un proceso es el "costo de tratamiento", que incluye costos directos (combustible, agua de enfriamiento y de proceso-, vapor, electricidad, pérdidas químicas, mano de obra de operación, mantenimiento, gastos generales), costos indirectos (depreciación, impuestos, seguros, intereses) así como ganancias y regalías (generalmente incluidas en la inversión inicial).

Para presentar el costo de tratamiento, se muestran dos corrientes:

a) Gas natural de síntesis (SNG) tratado por el proceso de Acetona; la alimentación es de 44 MMpcd a 370 lb/pulg² conteniendo 23.4% vol. de CO₂ y el producto es un gas con un máximo de 100 ppm CO₂. La inversión de esta planta asciende a más

o menos \$1.8 MM dólares EUA, y el costo de tratamiento es de \$0.138 dólar EUA/Mpc (indica por cada mil pies cúbicos de gas alimentado).

b) *Pikes Peak (Lone Star Gas Co., Dallas, Texas, EUA)*
 Planta que realiza la purificación de 100 MMpcd de gas natural a 1000 lb/pulg² y 65-120°F, con un contenido de gases ácidos de 44% mol CO₂ y 60 ppm H₂S; el producto tiene una pureza de 2.8% mol CO₂ y 5.4 ppm H₂S. La inversión de esta planta fue de \$7 MM dólares EUA, y el costo de tratamiento es de \$0.0634 dólares EUA/Mpc, el cual aumenta a \$0.11 dólar EUA/Mpc si se consideran combustible extra y pérdidas de metano. Esta planta ha ce uso del proceso *Selerox*, sistema de solvente físico.

Observando los casos anteriores podríamos afirmar que *Selerox* es más económico que Acetona aún considerando las diferencias en tipo y cantidad de gas alimentado, con mayor certeza que si nos ubicáramos únicamente en la pureza del producto y la inversión inicial, pues el costo de tratamiento (ó de procesado) reúne una gran cantidad de variables que la inversión no considera, determinando mayormente las ventajas económicas de un sistema.

Si reunimos inversión y costo de tratamiento, se tendrá el criterio correcto de la economía de un proceso con respecto a otro(s) en el manejo de una corriente gaseosa determinada. Para ello se han tomado tres casos de endulzamiento de gas realizados por diferentes procesos, obteniéndose así el más económico para cada uno:

1.- 90 MMpcd de gas natural, conteniendo 28% vol. CO₂ y 2 gr H₂S/100 pcs, son tratados por cuatro diferentes procesos

(Giammarco Vetrocoke -separación por aire-, Giammarco Vetrocoke -separación por vapor-, Carbonato de Potasio Caliente y MEA acuosa -solución al 20%-). El producto es un gas dulce con 10 ppm a 2% vol. CO_2 , dependiendo del proceso usado (ver Tabla C en Apéndice), y 0.25 gr H_2S /100 pcs en todos los casos:

TABLA 9. Economías de tratamientos de gas natural

	G-V (aire)	G-V (vapor)	Carbonato caliente	MEA acuosa (sol'n 20%)
Inversión de planta (dólares EUA)	4'985,000	3'955,000	6'345,000	7'300,000
Costos de operación (dólares EUA/año)				
Costos directos + Costos indirectos =	1'655,000 690,000	2'645,000 545,000	4'760,000 875,000	5'940,000 1'010,000
Total costos op.'n	2'345,000	3'190,000	5'635,000	6'950,000
Utilidad bruta (25% inversión) ^{1o}	1'246,250	988,750	1'586,250	1'825,000
Gran total, (dólares EUA/año)	3'591,250	4'178,750	7'221,250	8'775,000
Costo de tratamiento (dólares EUA/Mpc)	0.111	0.129	0.223	0.271

+ Incluye vapor, electricidad, agua (enfriamiento y proceso), pérdidas de gas, pérdidas químicas, mano de obra, mantenimiento).

= Depreciación, impuestos y seguros.

^{1o} Antes de impuestos

En este caso, el proceso Giammarco Vetrocoke (CO_2), en las dos alternativas, ofrece grandes ventajas económicas sobre Carbonato y MEA, pues la inversión y el costo de tratamiento son menores, dándole, sin duda, la elección económica. Si se tienen corrientes gaseosas parecidas a la anterior, la tabla 9 proporcionará una idea aproximada de las economías correspondientes, como un análisis preliminar de la selección.

2.- Una corriente de 200 MMpcd de gas natural, con 6% vol. CO_2 , 10 gr $\text{H}_2\text{S}/100$ pcs y 7 lb $\text{H}_2\text{O}/\text{MMpc}$, es tratada para eliminación de gases ácidos y deshidratación, para dar un producto con 0.3% vol. CO_2 , menos de 0.25 gr $\text{H}_2\text{S}/100$ pcs y 3 lb $\text{H}_2\text{O}/\text{MMpc}$. En este ejemplo, se comparan dos sistemas: uno combinando Mallas Moleculares con Amina y otro de Amina de mayor tamaño para realizar el tratamiento completo. Como puede verse es analizado un proceso sencillo frente a una "mezcla" de procesos, la cual en ocasiones es necesaria para obtener un mejor resultado.

TABLA 10. Comparación de dos procesos de endulzamiento y deshidratación de gas natural.

	Red Molecular + Amina	Amina
<u>Inversión inicial (incluyendo químicos), Dólares EUA.</u>		
Unidad de amina	3'450,000	5'520,000
Unidad red molecular	<u>1'085,000</u>	<u> </u>
	4'535,000	5'520,000
<u>Costos de operación, Dólares EUA/año</u>		
Servicios	1'193,000	1'823,000
Varios	253,000	356,000
Costos fijos	<u>656,000</u>	<u>837,000</u>
T o t a l	2'102,000	3'016,000
<u>Costo de tratamiento, Dólares EUA/ápc</u>	0.029	0.042

Aquí la selección sería indudablemente por la unidad de Malla Molecular combinada con Amina, debido a su ventajosa posición en inversión y costos de tratamiento. Esta planta, considerando que en la mayoría de las instalaciones que usan 4000 lb. de malla incluyen todo el equipo requerido para una unidad regenerativa de cama doble con un costo aproximado de \$53,250 (dólar.s EUA), haría uso de un total de más ó menos 81,500 lb. de malla, a razón de casi 2,500 pies cúbicos diarios de gas alimentado por cada libra de malla instalada.

3.- 110 MMpcd de gas natural a 800 lb/pulg² conteniendo 53.2% vol. CO₂, con un punto de rocío de 70°F se purifican y deshidratan por tres procesos (Solvente Fluor, Giammarco Vetro coke -separación por aire-, y Carbonato de potasio caliente), y producen un gas dulce con no más de 2% vol. CO₂ y un punto de rocío de 32°F máx.

TABLA 11. Comparación económica de procesos de eliminación de CO₂

	Solvente Fluor	G - V (sep. aire)	Carbonato caliente
Inversión, dólares EUA //	5'315,000	9'450,000	11'150,000
Costos de operación, dólares EUA/año			
Costos directos			
Combustible	525,000	365,000	2'375,000
Agua de proceso	1,800	8,900	3,600
Pérdidas químicas	31,900	17,800	10,700
Mano de obra de operación	168,000	168,000	168,000
Mantenimiento	252,000	378,000	416,200
Generales de planta	150,300	179,300	189,000
Total costos directos	1'129,000	1'117,000	3'162,500
Costos indirectos			
Depreciación	581,500	945,000	1'115,000
Seguros e impuestos	145,375	236,250	278,750
Intereses	174,450	283,500	334,500
Total costos indirectos	901,325	1'464,750	1'728,250
Total costos de operación	2'030,325	2'581,750	4'890,750
Costo de tratamiento, dólares EUA/Mpc	0.0513	0.0652	0.1235

ii Incluye regalías y carga química inicial

Indudablemente seleccionaríamos al proceso Solvente Fluor, que para esta corriente ofrece la mejor alternativa económica.

Haciendo una rápida comparación con la Tabla 9, observamos que difieren los datos de inversión y costo de tratamiento para los procesos Giammarco Vetrocoke y Carbonato Caliente, pero también son diferentes la cantidad y la calidad del gas alimentado, así como las variables económicas consideradas (en la Tabla 9 se incluye la utilidad bruta, lo cual aumenta considerablemente el costo anual de tratamiento; si se agrega a la Tabla 11 en la misma proporción, los costos de tratamiento serían 0.088, 0.1248 y 0.1939 para Fluor, G-V y Carbonato, respectivamente, y los datos de ambas tablas serían bastante parecidos).

Se considera un cuarto caso, que ilustra las ventajas del proceso Selexol frente a MEA (sol'n 20%) y Carbonato de Potasio, en el tratamiento de una corriente de 110 MMpcd de gas natural a 1000 lb/pulg² con 30% mol CO₂ y 20 gr H₂S/100 pcs:

TABLA 12. Comparación de solventes en una planta de tratamiento de gas natural (expresado en porcentaje de costos con base en planta MEA).

	MEA acuosa	Carbonato caliente	Selexol
Producto			
H ₂ S, gr/100 pcs	0.25	1	0.25
CO ₂ , % mol	25 ppm	2	0.3 - 2
Costos anuales de operación, %			
Costos directos †	100	75	40
Vapor	100	70	10
Electricidad	100	95	20
Agua (enfriamiento y proceso)	100	95	25
Costos indirectos	100	80	75
Total costos de operación	100	75	50

† Incluye pérdidas, mano de obra, mantenimiento, etc., así como los términos agregados después.

Dentro del análisis económico de los diferentes procesos, se ha creído pertinente mencionar dos conceptos, que pueden tomarse erróneamente como criterio válido para definir la economía de un sistema determinado:

(A) The Benfield Corp. afirma que su proceso original, Benfield, requiere de una inversión capital, para plantas grandes, de \$179 dól.s EUA/Mpcsd $CO_2 + H_2S$ eliminado; es decir que, si por ejemplo, una planta Benfield necesita realizar el tratamiento de una corriente de 100 MMpcd conteniendo 30% vol. $CO_2 + H_2S$ para producir un gas dulce con no más de 0.3% vol. gas ácido total, costaría aproximadamente \$5.3 MM dól.s EUA.

Si lo consideramos, este criterio no sería válido para casos en que se requiera eliminar pequeñas cantidades de gas ácido, ya que resultaría una inversión mucho menor que la necesaria para sistemas de recuperación de azufre, eliminación de componentes ácidos residuales, tratamiento de corrientes con muy bajas concentraciones de gas ácido, etc., aún si nos referimos a plantas muy grandes.

(B) Howard Keller, de Lacy Research & Development, indica que su proceso Lacy-Keller para recuperación de azufre requiere, para reposición química, solamente \$13 dól.s EUA diarios, mientras una unidad de amina necesita, para el mismo servicio, de \$125 dól.s EUA/día, y, por lo tanto, su sistema es más económico.

En este caso, se debe recordar que la reposición química es sólo una de muchas variables económicas que se consideran en la evaluación comparativa de los óptimos procesos, por lo que no es una razón de suficiente peso para hacer destacar un proceso sobre otro.

En las páginas anteriores se ha presentado una serie de informes recopilados en lo que se refiere a la economía de diferentes procesos de endulzamiento de gas, para dar una idea de las variables más importantes que intervienen en el análisis comparativo de diversos sistemas para el tratamiento de una corriente gaseosa determinada. Como se ha insistido, cada caso deberá ser considerado individualmente al efectuar la selección de un proceso dentro de un grupo definido de acuerdo a las características del gas de alimentación, las condiciones de manejo y operación del mismo, la pureza del producto requerido, el destino que se va a dar a las corrientes de salida, las propiedades de los medios de separación, los riesgos potenciales, la facilidad de suministro de los componentes involucrados, etc.

Así, se tendrán los argumentos necesarios para defender la selección de un solvente físico, uno de camas sólidas, de absorción-oxidación, ó cualquier otro, aún dentro de un mismo grupo para un gas particular, habiendo conjuntado las propiedades y ventajas de un proceso para un tratamiento con su superioridad económica, resultando el sistema óptimo para tal fin.

En el análisis económico, aún con la falta de información de otros sistemas, se ve destacar a algunos procesos, como es el caso de Selexol, SNPA-DEA, Giammarco Vetrocoke, Mallas Moleculares, Solvente Fluor, que coinciden con la información contenida en la parte que habla del criterio de la Presión Parcial, por lo cual se puede afirmar que las recomendaciones para los procesadores serían a favor de tales sistemas, no olvidando otros como Sulfinol, HiPure, Konox y Stretford, cada uno dentro de su mejor área de aplicación.

SITUACION DE LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DE GAS
EN NUESTRO PAIS. No

Desde que fue encontrado por primera vez en México, en el año de 1901, el petróleo y su industria han tenido un crecimiento cada día mayor, sobre todo en los últimos años, debido al descubrimiento de los nuevos yacimientos y la firmeza de nuestras reservas probadas, lo que ha venido a darle a nuestro país un gran respaldo económico. Paralelamente con el petróleo, el gas natural tiene un auge creciente por su importante aplicación como fuente de energía y materia prima básica en nuestra industria petroquímica, razón que justifica ampliamente la necesidad de haber fomentado el apoyo a la industria del procesamiento de gas para darle una correcta proporción en su contenido, de acuerdo a sus características y propiedades originadas por la particularidad del suelo mexicano, y así obtener un producto de alta pureza acorde a las necesidades de nuestro mercado, nuestra industria, nuestro comercio, nuestras zonas habitacionales, ya que el gas y el petróleo deben ser utilizados para satisfacer nuestras necesidades antes que las de otros.

Como analizamos en páginas anteriores, es necesario eliminar ciertas impurezas existentes en la corriente gaseosa encontrada en un yacimiento, dando origen esta necesidad a una serie de unidades procesadoras que eliminan consecutivamente el agua, los gases ácidos y los hidrocarburos pesados, así como otros compuestos que pueden resultar indeseables de acuerdo al uso posterior del gas a tratar.

En México, la industria del procesamiento de gas en cuanto a endulzamiento se refiere, está limitada a solamente un sistema (Girbotol DEA, y en algunos casos, aún con MEA), que si bien ofrece grandes beneficios hacia todas las corrientes involucradas (pureza, facilidad de suministro, sencillez en el manejo, operación simple), presenta serios problemas y algunas grandes desventajas que lo hacen tener una menor competitividad en nuestros días con respecto a otros procesos en el resto del mundo, que han adquirido gran aceptación. Debe aclararse que lo anterior no es indicativo de que Girbotol sea un método inadecuado ó ineficiente, ya que los avances tecnológicos y las modificaciones realizadas lo han mantenido dentro de nuestra actualidad; simplemente se considera que hay varias alternativas para procesar cada corriente en particular (objetivo del presente trabajo), siendo recomendable analizar todas y cada una de ellas para efectuar una selección tanto ó más correcta.

Otros procesos tienen actividad en nuestro país, pero ninguno de ellos es aplicado en endulzamiento de gas natural:

Fertimex (antes Guanos y Fertilizantes de México) tiene en operación una planta Catacarb en Cuautitlán, Edo. de México, para obtener más de 100 Ton. de CO_2 diariamente;

existen varias plantas utilizando el sistema Benfield en diversas aplicaciones (amoníaco, refrigeración y otras).

Las plantas Girbotol (usando casi en su totalidad DEA) instaladas en la República Mexicana procesan más de 2000 MMpcd de gas amargo procedentes de diferentes campos, existiendo progestos para aumentar considerablemente tal capacidad:

En el complejo Cactus, Reforma, están en operac--ción nueve plantas de endulzamiento de gas (seguidas por unida--des de recuperación de azufre), dos de ellas con una capacidad de diseño de 100 MMpcd cada una, y las otras siete procesando 200 MMpcd (diseño) cada una, para un total de 1600 MMpcd. Es--tos datos fueron calculados en base a un contenido inicial de 5% mol de gas ácido (2.5% mol de H_2S), pero esa composición ha sufrido una variación, disminuyendo a 3.62% mol gas ácido (correspondiendo 2.15% mol al CO_2 y 1.47% mol al H_2S), por lo -cual la capacidad actual del complejo en endulzamiento de gas es mayor a 1920 MMpcd de alimentación amarga (las plantas de -100 MMpcd procesan ahora algo más de 120 MMpcd y el resto una cantidad superior a 240 MMpcd), y se piensa que, si la canti--dad de gas ácido contenida disminuye más, podría esperarse una capacidad muy superior a los 2200 MMpcd. Las plantas de endulzamiento fueron diseñadas por la firma BS&B, correspondiendo la fabricación a Metalver, y la instalación a ICA.

En Poza Rica existe una planta procesando 100 MMpcd procedentes de las refinerías de Azcapotzalco, Salamanca y Tampico.

Reynosa, Ciudad Pemex y La Venta procesan, entre las tres, 200 MMpcd de gas amargo.

Total: Trece plantas en operación, realizando el tratamiento de 2220 MMpcd de gas natural amargo, para producir

un gas dulce dentro de especificaciones de línea (0.3% mol de CO_2 y 0.25 gr H_2S /100 pcs), y entregando el producto ácido a unidades de recuperación de azufre.

Además, tenemos dos plantas que se encuentran en etapa de arranque, dos más bajo construcción y tres en fase de diseño, con una capacidad total de más de 1200 MMpcd, que auna los a las plantas en operación, totalizan más de 2400 MMpcd de gas amargo a tratar por Girbotol en México. Las recientes descubrimientos de pozos petroleros y yacimientos de gas pudieran modificar esta cifra, lo cual presenta un panorama halagador en nuestro país.

Plantas criogénicas.- En operación: Pajaritos, Veracruz (100 MMpcd), La Venta, Tab. (100 MMpcd), Cd. Pemex (100 MMpcd) y Cactus, Reforma (dos paquetes de 100 MMpcd cada uno, montados sobre patines). En construcción se encuentra una instalación de 500 MMpcd en Cactus, Reforma (planta de turboexpansión para maximizar la producción de metano). Total 1000 MMpcd que aeben sumarse a proyectos por aproximadamente 1000 MMpcd.

(Datos proporcionados -la mayoría de ellos- por PEMEX, Superintendencia General de Seguridad Industrial Zona Sur, Coatzacoalcos, Ver., agosto de 1979).

C A P I T U L O V

C O N C L U S I O N E S .

Capítulo V

CONCLUSIONES.

1- Existen muchas alternativas que resultan sumamente atractivas para realizar el tratamiento de corrientes gaseosas hidrocarbonadas conteniendo muy diferentes concentraciones de gases ácidos -básicamente H_2S y CO_2 , y en segundo término COS , CS_2 y mercaptanos- y eliminarlos hasta llegar a especificaciones de línea de acuerdo a las necesidades de utilización del gas dulce producto. Estos procesos, de endulzamiento de gas natural, son originarios de Estados Unidos, Japón y varios países europeos, pero tienen completa aplicabilidad en la purificación de gases de cualquier región, según su composición.

2- Para seleccionar el proceso óptimo que efectuará el tratamiento de un determinado gas amargo, deben considerarse diversos criterios. De manera preliminar, y para iniciar una evaluación, es necesario basarse en:

a) la naturaleza del gas a tratar, principalmente su contenido de gases ácidos, su presión y temperatura;

b) la naturaleza del medio de separación, que en algunas ocasiones está directamente relacionado a las facilidades de suministro;

c) la pureza del gas dulce producto, que puede depender de su uso posterior;

d) la composición de la corriente de gas ácido se

parado, en función de la posible recuperación de azufre u obtención de CO_2 .

3- Una vez hecha la selección preliminar, debe -
puntualizarse en el criterio de la presión parcial, para que -
conduzca a la obtención de las alternativas más adecuadas sus--
ceptibles a la subsecuente comparación económica.

El análisis debe hacerse tomando en cuenta todas y cada una de las características, ventajas, limitantes e innovaciones de los procesos involucrados; de no ser así, la información obtenida requerirá de un nuevo proceso de selección, duplicando - el trabajo realizado, que frecuentemente origina fuertes costos.

4- La evaluación económica debe efectuarse consi-
derando todas las variables que directa ó indirectamente afec--
ten los costos de operación y la inversión inicial.

Para los fines del presente trabajo, la recopilación de datos bibliográficos no ha originado una detallada información económica, pero al evaluar un caso real ya especificado y bien definido, es necesario solicitar literatura completa y datos - sobre detalles y costos de transferencia de tecnología a los - respectivos licenciadores de cada proceso, así como cotizacio- nes e información técnica completa a fabricantes y distribuido- res nacionales y/o extranjeros si referirse a materiales y e--
quipo.

5- Además de la información técnica y comercial proporcionada por licenciadores y firmas interesadas, deben a-
nalizarse algunos factores difícilmente cuantificables que po-

drían afectar la evaluación y una decisión final: experiencia de las compañías licenciadoras en instalaciones localizadas dentro ó fuera de su país de origen, detección de problemas de arranque y operación, duración del proyecto (desde factibilidad y planeación hasta el arranque de la planta), problemas de adecuación del sistema al medio nacional, comparación con plantas similares, etc.

6- A pesar de las innovaciones tecnológicas aplicadas para vencer los factores limitantes, cada sistema tiene su propio campo de acción, de acuerdo a las características del gas amargo a procesar y las posibilidades del medio de separación, por lo cual muy difícilmente será encontrado un proceso que pueda endulzar correctamente todos los tipos de corrientes gaseosas conocidas y entregar productos totalmente dentro de especificaciones (gas dulce y gases ácidos separados) requeridas; es decir, aún no se desarrolla el "proceso ideal" que tenga la solución óptima en todos los casos.

7- Analizando todo lo anterior, se visualiza claramente que México debe considerar la posibilidad de utilizar para nuestros gases diferentes procesos de purificación que entreguen un producto adecuadamente endulzado de acuerdo a nuestras necesidades de aprovechamiento nacional y de exportación, para lo cual es necesario e ineludible solicitar la tecnología existente y con ella desarrollar la propia para así afrontar los serios problemas que en la actualidad se presentan por no avanzar adecuadamente a nuestras posibilidades al ritmo de las grandes potencias, pudiendo tener un fuerte crecimiento económico e industrial, al menos con nuestro gas natural

A P E N D I C E .

A P E N D I C E .

TABLA A. Rangos normales de operación para algunos procesos de eliminación de CO_2 .

	Acetona	Giammarco Vetrocoke	Carbonato caliente	Amina	Solvente Fluor
Alcali	--	Na ó K	K	amina	carbonato propileno
Concentración, %	--	2-35	15-30	10-20	98-100
CO_2 absorbido, pies ³ /gal.	5-20	1-4.8	1.5-4	2.5-4.5	5-15
pies ³ CO_2 /lb vapor	15-20	3-10	4-8	2.5-5.5	--
Temperatura del absorbedor, °F	0-70	130-200	230-240	110-130	130
Presión máxima en el regenerador lb/pulg ²	10	90-110	15-30	10-15	vacio parcial [⊕]
CO_2 mínimo, % vol.	--	0.03-0.05	0.1-0.5	--	0.5-2
ppm vol.	100	--	--	10-25	--

⊕ recirc. 150.

TABLA B. Datos típicos de operación en procesos de eliminación de CO_2

Presión en el absorbedor 1000 lb/pulg²
 Temperatura del gas alimentado 100 °F
 Concentración CO_2 alimentado 28% vol.

G-V (aire) G-V (vapor) Carbonato MEA acuoso
 caliente (sol. 20%)

Producto % vol. CO_2	0.1	0.5	2.0	10-25 ppm
Capacidad rela- tiva de solución	1.0	0.7	0.75	0.65
Consumo relativo de vapor	1.0	0.25	1.9	3.0

TABLA C. Datos típicos de operación en planta Monument
(Monument, N.M., E.U.A., El Paso Natural Gas Co.)

	MEA-DEG	DGA (Econamina)
Volumen de gas, MMpcsd	121.2	121.3
Flujo de solución, GPM	714	556
Vapor del regenerador, lb/hr	50,700	40,100
Carga de gas ácido, pcs/gal	4.0	5.5
H ₂ S residual, gr/100 pcs	0.25	0.25
CO ₂ residual, % mol	0.01	0.01
Reposición torre enfr., GPM	86.57	54.43
Reposición agua hervidor, GPM	7.76	5.17
Combustible hervidor, MMpcd	2.44	1.68
Reposición solución, gal/año	DEG 7,600 MEA 13,756	DGA 15,685

Tratamiento de una corriente gaseosa que contiene 1.5-4% mol de CO₂ y 0.5-1.5% mol de H₂S.

TABLA D. Comparación de procesos de eliminación de H₂S. Datos típicos de operación.

	G-V (H ₂ S)	Thylox	Ferrox	Manchester	K ₃ PO ₄	MEA (20%)	DEA (20%)
Pres., lb/pulj ³	atm.	atm.	atm.	atm.	400	65	65
Temp. gas alimentado, °F	100-300	100	100	100	100	100	100
H ₂ S en alm., gr/100 pcs	300-500	300-500	300-500	500-1000	450	2,000	2,000
H ₂ S en producto gr/100 pcs	0.1 <u>a</u>	10 <u>b</u>	5	0.25 <u>c</u>	5-10	1-5	10-20
Capacidad de solución, gr/gal	600	40	70	10	470	2100 <u>d</u>	1200 <u>d</u>

a Absorción en una etapa

b Absorción en una etapa; con dos etapas se logra obtener 0.25 gr/100 pcs

c Absorción en seis etapas, con solución fresca en cada una

d Se aplica sólo cuando el único componente ácido es H_2S , y disminuye al aumentar la concentración de CO_2 , proporcionalmente con la relación CO_2/H_2S en la alimentación.

TABLA E. Datos de operación para varios procesos de eliminación de H_2S .

	Stretford	Perox	Ferrox	G-V	Takahar	Konox
Flujo de gas, pies ³ /min	4,165	4,882	6,882	6,941	5,588	5,294
H_2S alimentado, gr/100 pcs	300	290	480	260-320	105-160	250
H_2S producto, gr/100 pcs	0.43	0.43	6.0	0.13	1.3	0.13
Flujo de aire, pies ³ /min	---	187	2,059	265	206	188
Vol. de solución, gal/min	2,003	1,320	---	---	1,320	278
Alcali repuesto, lb/lb H_2S	0.15	0.34	0.61	0.1	0.3	0.1
Pot. eléctrica, kWh/lb H_2S	0.913	0.377	0.336	0.272	---	0.286

TABLA F. Datos típicos de operación en el absorbedor para los servicios MEA y Sulfinol.

	MEA acuosa	Sulfinol
Composición del gas de alimentación,		
H_2S , % vol	1.6	1.6
CO_2 , % vol	6.9	6.9
Cantidad de gas alimentado, MMpcd	22.0	32.0
Volumen de solvente, gal/min	232.0	325.0
Carga de solvente, pies ³ gas ác./gal vol. gas ácido/vol. solvente	4.5	6.0
	33.5	45.0
Producto, gr. H_2S /100 pcs	1.0	0.25
% vol. CO_2	0.5	0.3

TABLA G. Degradación de amina en varias plantas;
lb amina/MMpc CO₂

Fuente de datos	Contenido de COS	MEA acuosa	Sulfinol
Person, Texas; planta comercial	7 ppm	60	7.5
Texas Este; planta comercial	86 ppm	250	--
planta piloto	86 ppm	250	35
Canadá, planta piloto	160 ppm	275-300	35

TABLA H. Requerimientos de calor para procesos MEA y Sulfinol; MM BTU/MM pcs gas tratado

Servicio	MEA acuosa	Sulfinol
Enfriador de solvente pobre	11.1	7.5
Intercambiador pobre / rico	9.1	6.7
Rehervidor del regenerador	<u>21.5</u>	<u>10.1</u>
Total	41.7	24.3

TABLA I. Comparación de los procesos HiPure y Benfield.

	Benfield	HiPure
Presión, lb/pulg ²	420	420
CO ₂ alimentación, % vol.	33.7	33.7
CO ₂ producto, ppm vol.	1,000	40
Calor de regeneración, BTU/mol CO ₂	35,000	27,250
Circulación total, gal./mol CO ₂	88	92
Costos de servicios, dólares EUA/mol CO ₂		
Calor de regeneración	\$0.05865	\$0.04572
Potencia eléctrica	\$0.00847	\$0.00888
Total	\$0.06712	\$0.05460
Inversión relativa	100	105 a 110

TABLA J. MATERIALES DE CONSTRUCCION.

Proceso	Descripción de materiales
Girbotol MEA	Es necesario utilizar acero inoxidable de alta resistencia en los equipos involucrados, sobre todo rehervidores, intercambiadores, regenerador y algunas bombas. En ocasiones, además de las aleaciones especiales, se recomienda usar recubrimientos anticorrosivos en las áreas más críticas. Las columnas de absorción pueden fabricarse en acero al carbón para algunos casos. Normalmente se usan inhibidores de corrosión, que pueden llegar a afectar la eficiencia de la planta, por degradación de la amina.
Girbotol DEA	Aunque la corrosión es usualmente mínima en rehervidores, contactores y equipo de intercambio de calor, se recomienda reforzar (y algunas ocasiones construir) las áreas más sensibles con aceros inoxidables AISI 304, 316 ó 410 y hacer uso de un inhibidor de corrosión a base de soda ash.
Adip	Se usa acero al carbón para todos los equipos.
Econamina	Las bombas y parte de las columnas (absorción y regeneración) son fabricadas de acero al carbón; los rehervidores, intercambiadores de calor y condensadores, así como las partes más sensibles de las columnas, deben utilizar acero inoxidable y otros materiales especiales.
Glicol-amina SNPA-DEA	Acero al carbón para toda la unidad. A excepción de los rehervidores, que deben fabricarse en acero inoxidable, todos los equipos se hacen de acero al carbón. Algunas plan-

	tas, cuyas condiciones de operación no son - muy satisfactorias, requieren acero inoxidable para todo el proceso.
Alkaid	Acero al carbón en la totalidad del sistema.
NH ₃ cáustico	Rehervidores en acero inoxidable, y el resto en acero al carbón.
K ₂ CO ₃ caliente	Todo el equipo en acero al carbón, excepto las bombas, que deben fabricarse de acero inoxidable.
Benfield	La mayor parte de los equipos deben considerarse en acero al carbón; para las bombas de carbonato, los rehervidores y la unidad condensadora de regeneración, debe usarse acero inoxidable AISI 304.
Citacarb	Se usa acero al carbón en todo el equipo de proceso, exceptuando el equipo de bombeo, que requiere acero inoxidable.
Giammarco - Vetrocoke (CO ₂)	Una de las grandes ventajas de este proceso: sólo se requiere de acero al carbón para toda la planta.
NiPure	Se recomienda utilizar AISI 304 para el condensador de la columna regeneradora y para el equipo de bombeo que transporta la solución Benfield, siendo el resto fabricado en acero al carbón.
Acetona Estasolván Purisol Rectisol Solexol Solvente Fluor Sulfinol	Debido a las bajas temperaturas involucradas y a las particulares características y propiedades de los solventes físicos, aunado a la conservación del contenido de agua en un nivel bajo, sólo se utiliza acero al carbón para todos los equipos. En algunas plantas Sulfinol se requiere acero inoxidable para el equipo de bombeo, ya que el sistema utiliza una combinación de Sulfolano - (solvente físico) y DIPA (solu. químico).

Freeport	Se reporta el uso de acero al carbón y acero inoxidable, sin especificación de las áreas correspondientes.
Jacy Keller	Acero inoxidable en la mayoría de los equipos; los contactores son recubiertos con resinas epoxi; las válvulas son fabricadas de ó reforzadas con acero inoxidable y recubiertas con epoxi.
Sulfonyl	El proceso requiere utilizar acero inoxidable para todos los equipos.
Townsend	Aunque el sistema está fabricado básicamente en acero al carbón, algunos puntos son susceptibles a la corrosión, por lo cual deben ser reforzados con acero inoxidable (normalmente AISI 316).
Ferrox	Las instalaciones comerciales usan aceros AISI 304 y 316.
Glannarco - Vetrocoke (H_2S)	Al igual que el otro proceso italiano, solamente utiliza acero al carbón para todos los equipos.
Konox	Se reportan acero al carbón e inoxidable, sin especificar localización.
Perox	Acero inoxidable AISI 304 en todos los equipos.
Stretford	Aunque puede usarse acero al carbón, se ha recomendado inoxidable y recubrimientos de fibra de vidrio y resinas poliéster de alta resistencia para prevenir la corrosión originada por reacciones laterales y por la alcalinidad del proceso.
Takanax	Acero inoxidable ó acero al carbón con recubrimientos especiales.
Thylox	Acero inoxidable en la torre de oxidación; el resto en acero al carbón con recubrimientos en las áreas críticas.
Haines	Acero inoxidable en la sección de regeneración y en el condensador de azufre; el

Mallas Moleculares

resto puede ser fabricado en acero al carbón.

Prácticamente todas las instalaciones comerciales utilizan acero al carbón en los equipos involucrados, debido a la baja corrosión reportada por cualquier punto de la unidad.

BIBLIOGRAFIA .

B I B L I O G R A F I A .

- A.G.A. MONTHLY (American Gas Association) "Walt Disney World vehicles use natural gas" V 56, Sep - 1974, p 30.
- A.G.A. MONTHLY "World's tallest hotel: a natural gas user" V 57, Jun 1975, p 16-18.
- ARMSTRONG, TED "Sulfinol process proves out in acid-removal operations" The Oil & Gas Journal V 62 Dic 7, 1964, p 138-139.
- ARNOLD, THOMAS H.; CHILTON, CECIL H. "New Index shows plant cost trends" Chemical Engineering V 70 Feb 18, 1963, p 143-152.
- ASSELIN, G.F.; STORMONT, D.H. "Treating light refinery products" The Oil & Gas Journal, V 72, Ene 4, 1965, p 90-93.
- BALLARD, DON "How to operate an amine plant" Hydrocarbon Processing, V 45, N 4, abr 1966, p 137-144.
- BARRERE JR., CLEM A. "Better feed gas preparation" - Hydr. Proc., V 50, N 8, Ago 1971, p 126-128.
- BENSON, H.E. "Hot carbonate plants: how pressure affects costs" Petroleum Refiner, V 46, N 4, Abr 1961, p 107-108.

- BENSON, H.E.; PARRISH, R.W. "HiPure process removes $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ " Hydr. Proc. V 53, N 4, Apr 1974, p 81-2.
- BLOHM, CLYDE L.; RIESENFELD, FRED C. "Acid gas removal process is working" Hydr. Proc., V 41, N 4, Apr 1962, p 123-7.
- BOND, G.F.; GREENFIELD, B.B. "Mix processes for sour gas" Hydr. Proc. V 52, N 8, Ago 1973, p 101-103.
- BRATZIER, K.; DOERGES, A. "Amisol process purifies gases" Hydr. Proc., V 53, N 4, Apr 1974, p 78-80.
- BRENNAN, PETER "Amine treating of sour gas: good rid-
dance to H_2S " Chemical Engineering,
V 69, Oct 29, 1962, p 94-6.
- BRUNNER, K.; NICKLIN, T. "How Stratford process is working" Hydr. Proc. & Petr. Ref., V 40, N 12, Dic 1961, p 141-6.
- BUCKINGHAM, P.A.; KOHL, A.L. "Fluor Solvent CO_2 removal process" Petr. Ref., V 39, N 5, May 1960, p 193-6.
- BUCKINGHAM, PAUL A. "Fluor Solvent process plants: how they are working" Hydr. Proc., V 43, N 4, Apr 1964, p 113-6.
- BURKLOW, B.W.; COLEMAN, R.L. "Developments in natural gas desulfurization" Chem. Engin. Progress, Jun 1977, p 55-8.

- BURNS, M.D.; MADDOX, DR. R.N. "economical new sour gas treating methods available" *The Oil & G. J.*, v 66, *Enc 22*, 1968, p 91-4.
- BURNS, M.D.; MADDOX, DR. R.N. "Liquid absorption-oxidation processes" *The Oil & G. J.*, V 66, Jun 3, 1968, p 90-5.
- BUSKEL, CHARLES "Proper instrumentation keeps outlet gas sweet at Pincher Creek acid-removal and -sulfur-recovery plant" *The Oil & G. J.* Nov 30 1959, V 57, N 49, p 67-70.
- BUTT, M.A.; HAYASHI, D.; KUMAZAWA, H.; SADA, E. "Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous monoethanolamine solutions" *Chem. Eng. Science* 1976, V 31, p 839-841.
- BUTT, M.A.; KUMAZAWA, H.; SADA, E. "Gas absorption with consecutive chemical reactions: absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions" *The Canadian Journal of Chem. Engin.*, V 54, Oct 1976, p 421-4.
- BUTWELL, KENNETH F. "How to maintain effective MEA solutions" *Hydr. Proc.* V 47, N 4, Apr 1968, p 111-3.
- CANNON, R.E.; SUTTON, C.B. "Four eras highlight gas-processing history" *Petroleum/2000 The Oil & G. J.*, Ago 1977, p 459-65.

- CARO, ING. RUBEN A. "La comercialización internacio--
nal del gas natural" *Ingeniería Petrolera*, -
Mar 1973, p 122-0.
- CARREON ZEPEDA, O.H. "Estudio técnico comparativo de -
algunos sistemas de endulzamiento de gas natu
ral" Tesis UNAM 1969 (Bibl. Fac. Química).
- CHEMICAL ENGINEERING "Costs continue to surge upward"
Feb 23, 1959, p 149-50, V 66.
- CHEMICAL ENGINEERING "New solvent lowers gas-treating
cost" V 67, May 30, 1960, p 46,48.
- CHEMICAL ENGINEERING "Sweet-gas process makes U.S.
debut" V 67, Sep 19, 1960, p 166-9.
- CHEMICAL ENGINEERING "Sulfur recovery process goes -
into pilot plant" V 67, Dic 12, 1960, p 86,8
- CHEMICAL ENGINEERING "Acetone removes carbon dioxide
in new gas-cleanup technique" V 70, Jul 8,
1963, p 86.
- CHEMICAL ENGINEERING "Natural gas desulfurization -
looks to a new absorbent" V 75, Feb 12, 1968
p 66.
- CHEMICAL ENGINEERING "Economic indicators" V 85, Sep
11, 1976, p 20 (Marshall & Swift-or Stevens-
Indexes)
- CHEMICAL & ENGINEERING NEWS "New gas treating process
shows up" May 9, 1960, p 52.
- CHEMICAL & ENGINEERING NEWS "Adsorption unit recovers
sulfur from sour gas" Nov 7, 1960, p 62.

- CHEMICAL & ENGINEERING NEWS "Sulfur recovery process sweetens sour gas" (Dr. Wiewiorowski) Apr 27, 1970, p 68-9.
- CHEMICAL & ENGINEERING NEWS "No sulfur left in tail gas" Sep 28, 1970, p 56.
- CHILTON, CECIL H. "Plant cost index points up inflation" Chem. Eng. V 73, Apr 25, 1966, p 184, 86 88, 90.
- CHRISTENSEN, K.G.; STUPIN, J. "Merits of acid-gas removal processes" Hydr. Proc., V 57, N 2, Feb 1978, p 125-30.
- CINES, M.R.; HASKELL, D.M.; HOUSER, C.G. "Molecular sieves for removing H_2S from natural gas" Chem Eng. Progress, Ago 1976, p 89-93.
- CONACYT "Catálogo colectivo de publicaciones periódicas existentes en bibliotecas de la República Mexicana" Directorio y Catálogo, México 1976, 2a. edición.
- CONVISER, S.A. "Molecular sieves used to remove mercaptans from natural gas" The Oil & G. J., V 63, Dic 6, 1965, p 130-2, 5.
- CROW, H., BAUMANN, J.C. "versatile process uses selective absorption" Hydr. Proc. V 53, N 10, Oct 1974, p 131-2.
- DAILEY, L.W.; WENDT, C.J. "Gas treating: the SNPA process" Hydr. Proc., V 46, N 10, Oct 1967, p 155-7.

- DAILEY, L.W. "Maximizing on-stream time for large plants" *Chem. Eng. Progress*, V 66, N 12, Dic 1970, p 34-41.
- DIEHL, JOHN C. "Natural Gas Handbook" 1987, p 7-24.
- DINGMAN, J.C.; MOORE, T.F. "Compare DGA and MEA sweetening methods" *Hydr. Proc.*, V 47, N 7, Jul '68, p 138-40.
- DONNELLY, S.T.; HENDERSON, D.R. "A new approach to amine selection" *Energy Process, Can.*, V 67, 1975 p 22-8.
- DUNN, C.L.; FREITAS, E.R.; GOODENBOUR, J.W.; HENDERSON, H.T.; PAPADOPOULOS, M.N. "New pilot data on Sulfinol process" *Hydr. Proc. & Petr. Ref.*, V 43, N 3, Mar '64, p 150-4.
- DUNN, FREITAS, GOODENBOUR, HENDERSON, PAPADOPOULOS. "Sulfinol process bids for acid-gas removal jobs" *The Oil & G. J.*, V 62, Mar 16, '64, p 95-8.
- DUNN, C.L.; FREITAS, E.R.; HILL, E.S.; SHEELER, J.E.R. "First plant data from Sulfinol process" *Hydr. Proc.*, V 44, N 4, Abr. '65, p 137-40.
- EISENBERG, B.; KENT, R.L. "Better data for amine treating" *Hydr. Proc.*, V 55, N 2, Feb '76, p 87-90
- ELLWOOD, PETER. "Meta-vanadates scrub manufactured gas" *Chem. Eng.*, Jul 20 '64, p 128-30.
- EMBRY, C.A.; TINDLE, A.W.; WOOD, J.K. "Treat NGL with Merox" *Hydr. Proc.*, Feb '71, V 50, N 2, p 125-6
- ESTRADA R., A.R.; ROSAL D., R. DEL "Eliminación de gases ácidos de una corriente de gas natural" *Tests UNAM 1974 BIBL. FAC. DE QUIMICA.*

- FITZGERALD, K.J.; RICHARDSON, J.A. "How gas composition affects treating process selection" *Hydr. Proc.*, V 45, N 7, Jul '66, p 125-9.
- ✓ FITZGERALD, K.J.; RICHARDSON, J.A. "New correlations enhance value of monoethanolamine process" *The Oil & G. J.*, Oct 24 '66, p 110-5, 118.
- FLORES H., H. "Eliminación de azufre en el gas asociado del Distrito de Poza Rica" *Ingeniería Petrolera*, Oct '73, p 448-52.
- FRANCKOWIAK, S.; NITSCHKE, E. "Estasolvam: new gas - treating process" *Hydr. Proc.*, V 49, N 5, May '70 p 145-8.
- FRAZIER, JAMES "How's the Sulfinol process working?" *Hydr. Proc.* V 49, N 4, Abr '70, p 101-2.
- FREDDA, JEAN B. "Mexico's Natural Gas" 1968 P 112, 113, 117-25, 132-3.
- GARRATT, W.A. "Methods of determining hydrogen sulfide and total sulfur content" *Gas*, Ene '64, p 74-7.
- GAS "Natural gas recarbonates water" Sep '60, p 64-5.
- GOAR, B.G. "Today's sulfur recovery processes" *Hydr. Proc.*, V 47, N 9, Sep '68, p 248-52.
- GOAR, B.G. "Sulfinol process has several key advantages" *The Oil & G. J.*, V 67, Jun 30 '69, p 117-20
- GREENE, P.A.; KUTSHER, G.S.; SMITH, G.A. "Now, sour-gas scrubbing by the solvent process" *The Oil & G. J.* Mar 20 '67, p 116-8

- GRIFFITH, T. Ed; MASON, J.R. "MEA-DGA switch saves - stream" *The Oil & G. J.*, V 67, Jun 9 '69, p 67-9
- GRIFFITH, T. Ed "Gas sweetening in field operations" *Gas*, May '70, p 77-9.
- HAINES JR., HARRY W.; PALMER, G.H.; VAN WIELINGEN, G.A. "Recover sulfur with zeolites" *Petr. Ref.*, V 40, N 4, Apr '61, p 123-6.
- HARRIS, R.A.; HEGWER, A.M. "Selezol solves high H_2S/CO_2 problem" *Hydr. Proc.*, V 49, N 4, Apr '70, p 103-4
- HARRIS, T.B. "Natural Gas treating with molecular sieves" (Part I: Application, gas sweetening) *Pipeline and Gas J.*, Jun '72, p 76, 79, 82, 89.
- HARRIS, T.B. "Natural Gas treating with molecular sieves" (Part II: Regeneration, Economics) *Pipeline and Gas J.*, Ago '72, p 40, 48, 49.
- HATCH, L.F.; MATAR, S. "From Hydrocarbons to Petrochemicals" Part I. *Hydr. Proc.*, V 56, N 5, May '77, p 191-6.
- HAYS, W.; RUSHTON, D.W. "Selective adsorption to remove H_2S " *The Oil & G. J.*, V 59, Sep 18 '61, p 102-3
- HOCHGESAND, G. "Rectisol and Purisol" (European and Japanese Chemical Industries Symposium) *Industrial and Engineering Chemistry*, V 62, N 7, Jul '70, p 37-43.
- HOLDER, H.L. "Diglycolamine - a promising new acid-gas remover" *The Oil & G. J.*, V 64, May 2 '66, p 83-6
- HYDROCARBON PROCESSING & PETROLEUM REFINER "Girbotol" V 41, N 9, Sep '62, p 214
- HYDR. PROC. & PETR. REF. "Glycol Amine gas treating" V

41, N 9, Sep '62, p 215

HYDR. PROC. "Adsorptive drying and sweetening" "Mercoz"
V 45, N 9, Sep '66, p 254, 264

HYDR. PROC. "Adip", "Benfield", "Econamine", "Giammarco
Vetrocoke (CO₂)", "G-V (H₂S)", "Purisol", "Sele-
xol", "SNPA-DEA", "Stretford", "Sulfinol" V 50,
N 4, Apr '71, p 94, 96, 101, 104-5, 114, 117-20.

HYDR. PROC. "...sulfur removal at 99.9% efficiency" V
51, N 6, Jun '72, p 15.

HYDR. PROC. "Alkazid", "Catacarb CO₂ removal", "Fluor
Solvent", "Rectisol" V 52, N 4, Apr '73, p 91, 93
95, 99.

INVENTORY OF NEW PROCESSES AND TECHNOLOGY

- Chem. Eng. (10°) V 68, N 2, Ene 23 '61, p 121-30
(11°) V 68, N 15, Jul 24 '61, p 125-34
(22°) V 74, N 2, Ene 16 '67, p 151-58
(23°) V 74, N 15, Jul 17 '67, p 183-90
(24°) V 75, N 2, Ene 15 '68, p 155-61
(25°) V 75, N 15, Jul 15 '68, p 100-8
(26°) V 76, N 3, Feb 10 '69, p 123-32
(32°) V 79, N 3, Feb 7 '72, p 74-81
(33°) V 79, N 16, Jul 24 '72, p 129-36.

ISAACS, E.E.; MATHER, A.E.; OTTO, F.D. "Solubility of
hydrogen sulfide and carbon dioxide in an aqueous
diisopropanolamine solution" J. of Chem. and Eng.
Data, V 22, N 1, '77, p 71-3.

- ISAACS, MATHER & OTTO "solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in a Sulfinol solution" *J. of Chem. and Eng. Data*, V 22, N 3, '77, p 317-9.
- JUDD, D.K. "Selezol unit saves energy" *Hydr. Proc.*, V 57., N 4, Apr '76, p 122-4.
- KASAI, T. "Konox process removes H_2S " *Hydr. Proc.*, V 54, N 2, Feb '75, p 93-5.
- KATZ, DONALD L. "Handbook of natural gas engineering" 1959 p 612-24.
- KOHL, A.; RIESENFELD, F. "Gas purification" New York 1960.
- KRILL, H.; STORP, K. " H_2S adsorbed from tail gas" *Chem. Eng.*, Jul 23 '73, p 84-5.
- LAWRIE, JAMES "Natural gas & methane sources" 1927 p 60-71.
- LEE, J.I.; OTTO, F.D.; MATHER, A.E. "The solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine solutions" *Can. J. Chem. Eng.*, V 52, Dic '74, p 803-5.
- MAC NAB, A.J.; TRESEDER, R.S. "Materials Requirements for a gas treating process" *Materials Protection and Performance*, V 10, N 1, Ene '71, p 21-6.
- MAC NAB, A.J.; RHODES, P.R.; SCHHEAL, W.R. "Corrosion in amine/sour gas treating contactors" *Chem. Eng Progress*, Mar '78, p 37-42.
- MASON, D.M. "Better H_2S analysis in natural gas" *Hydr. Proc.*, V 43, N 10, Oct '64, p 145-50.

- MC CLANAHAN, D.N. "Outlook for the future: leaner gas"
Hydr. Proc., V 48, N 4, Abr '69, p 113-4.
- MILLER, S.G.; ROBUCK, R.D. "The Stretford process at
East Wilmington Field" J. of Petr. Technol., May
'72, p 545-8.
- MULLOWNEY, J.F.; RIESENFELD, F.C. "For acid gas removal
... Giannarco Vetrocoke processes" Petr. Ref., V
38, N 5, May '59, p 161-8.
- MULLOWNEY & RIESENFELD "The Giannarco Vetrocoke process
for acid-gas removal" The Oil & G. J., V 57, N
20, May 11 '59, p 86-91.
- NELSON, W.L. "How indexes have risen" The Oil & G. J.
V 76, N 27, Jul 3 '78, p 58-9.
- NELSON, W.L. "Here's how operating cost indexes are -
computed" The Oil & G. J., V 75, N 2, Ene 10 '77
p 86-8.
- NEW PROCESSES AND TECHNOLOGY ALERT
Chem. Eng. (42°) V 84, N3, Ene 31 '77, p 109-18
(45°) V 85, N 16, Jul 17 '78, p 131-42
- OUWERKERK, C. "Design for selective H₂S absorption"
Hydr. Proc., V 57, N 4, Abr '78, p 89-94.
- PETROLEO INTERNACIONAL "Cómo endulzan el gas de Refor-
ma" V 23, Ene '75, p 15-17.
- PETROLEO INTERNACIONAL "Con nuevo proceso depuran gas"
V 25, Sep '77, p 21.
- PETROLEUM ENGINEER "Recovery of sulfur from natural -
gas" V 41, Mar '69, p 80.

- PETROLEUM REFINER "and Now, a new dual-function process
... MEROX" V 39, N 5, p 84-5, May '60.
- PETROLEUM REFINER "New sulphur recovery process moves
into pilot plant stage" V 39, N 12, Dic '60, p
208, 210.
- PROCESSING "North Sea gas goes on stream at Em-
den" Dic '77, p 21.
- RAMOS G., ING. ALFONSO "Aumenta la capacidad de un com-
plejo mexicano" *Petróleo Internacional*, Jul '76
p 28-31.
- RANEY, D.R. "Remove carbon dioxide with Selerol"
Hydr. Proc., V 55, N 4, Abr '76, p 73-5.
- RICCI, L.J. "CE Cost Indexes accelerate 10-year
climb" *Chem. Eng.*, Abr 28 '75, p 117-8.
- SCHAAF, R.P.; TENNYSON, R.N. "Guidelines can help choose
proper process for gas treating plants" *The Oil
& G. J.*, V 75, Ene 10 '77, p 78-86.
- SMITH, R.F.; YOUNGER, A.H. "Tips on DEA treating" *Hydr
Proc.*, V 51, N 7, Jul '72, p 98-100.
- SPENCER, O.F.; STEPHENS, M.M. "Natural gas engineering"
1965 p 3-8, 13-16, 29-37, 59-62, 80-1, 140-1,
171, 176-8, 183, 218-23.
- STEVENS, R.W. "Equipment cost indexes for process in-
dustries" *Chem. Eng.*, V 44, Nov '47, p 124-6.
- STOTLER, H.H. "Use Acetone to remove carbon dioxide"
Hydr. Proc. & Petr. Ref., V 42, N 10, Oct '63, p 154-6.

- STRELZOFF, S. "Choosing the optimum CO₂-removal system"
Chem. Eng., V 82, N 20, Sep 15 '75, p 115-20.
- SHAIM JR., C.D. "Gas sweetening processes of the 1960's"
Hydr. Proc., V 49, N 3, Mar '70, p 127-30.
- SWENY, J.W.; VALENTINE, J.F. "Physical solvent stars
in gas treatment/purification" Chem. Eng., V 77
Sep 7 '70, p 54-6.
- THE FLUOR CORPORATION, LTD. "New developments in...
Amine gas treating" Petr. Ref., V 32, N 9, Sep
'53, p 124.
- THE H. W. WILSON COMPANY "Applied Science & Technology
Index" (950 University Avenue, Bronx, N. Y.,
10452, U. S. A.).
- THE OIL & GAS JOURNAL "New process produces liquid -
sulfur directly from sour gas" V 58, Dic 26 '60,
p 165.
- THE OIL & GAS JOURNAL "Gas-sweetening process leaves
in CO₂" V 64, Eng 3 '66, p 58-9.
- THE OIL & GAS JOURNAL "Sulfur sweetens outlook for
sour gas" V 64, Ago 22 '66, p 58-9.
- THE OIL & GAS JOURNAL "New process has wide scope"
V 66, May 20 '68, p 85-6.
- THE OIL & GAS JOURNAL "Stretford removal process for
H₂S is licensed" V 69, Oct 11 '71, p 68-9.

THE OIL & GAS JOURNAL

"Nelson Costs Indexes"

- V 58, N 40, Oct 3 '60, p 94
 V 60, N 40, Oct 1° '62, p 94
 V 62, N 40, Oct 5 '64, p 135
 V 64, N 40, Oct 3 '66, p 147
 V 66, N 40, Oct 7 '68, p 182
 V 68, N 40, Oct 5 '70, p 104
 V 70, N 40, Oct 2 '72, p 72
 V 72, N 40, Oct 7 '74, p 74
 V 74, N 40, Oct 4 '76, p 96
 V 76, N 36, Sep 4 '78, p 123.

THIRKELL, H. "Cut CO₂ removal costs by combining processes" *Hydr. Proc.*, V 51, N. 1, Ene '72, p 115-6.

TIRATSOO, E. N. "Natural gas" 1972. P 1-38, 120-2, 133-51, 311-2.

VELASCO, G., ING. R. "El gas natural: su origen, recolección, proceso, distribución, Plantas de absorción y plantas de turbuexpansión" *Ingeniería Petrolera* Jul '68, p 5-17.

WILLIAMS, W. W. "How to remove mercaptans from natural gas" *Hydr. Proc. & Petr. Ref.*, V 43, N 7, Jul '64, p 121-4.

WOERTZ, B. B. "A selective solvent for putifying natural gas" *J. of Petr. Technol.*, Abr '71, p 483-90

YOUNG JR., P. L. "Molecular sieve adsorption in liquefied natural gas plant pre-purification" *Gas*, Jul '68, p 49-53.