

Evaluación del desempeño de diferentes aminas en plantas de endulzamiento de gas natural
para incrementar la capacidad de tratamiento de gas

Luis Angel Holguin Galvis

Trabajo de Grado para Optar el título de Magister en Ingeniería de Petróleos y Gas

Director

Manuel Enrique Cabarcas Simancas

Magister en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Maestría en Ingeniería de Petróleos y Gas
Énfasis en Gas y Procesos

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

*A los maestros de la industria fuera y dentro del aula, a los Msc
Chéveres: Lida Acosta, Hangie Montoya, Edgar Avendaño, Edinson
Rueda y Diego Bohórquez.*

*Primero muerto que rendido.
No days off 'till get success.*

Tabla de Contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN	10
1. OBJETIVOS	12
1.1 Objetivo General	12
1.2 Objetivos Específicos.....	12
2. MARCO REFERENCIAL.....	13
2.1 Antecedentes investigativos	13
2.2 Marco teórico-conceptual.....	15
2.2.1 Gases Ácidos	15
2.2.2 Gas Dulce	15
2.2.3 Amina Rica.....	16
2.2.4 Amina Regenerada	16
2.2.5 Requerimientos de Transporte	16
3. METODOLOGÍA	17
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL ENDULZAMIENTO CON AMINAS.....	19
4.1 Operaciones operaciones unitarias involucradas	19
4.1.1 Planta de Endulzamiento de Gas Natural.....	19
4.1.2 Torre Contactora	20
4.1.3 Intercambiador de Calor Amina/Amina.....	20
4.1.4 Torre Regeneradora.....	21
4.1.5 Tanque de Estabilización	22
4.2 Aminas empleadas en endulzamiento de gas	22
4.2.1 Monoetanolamina (MEA).....	25
4.2.2 Dietanolamina (DEA)	25

EVALUACIÓN DE AMINAS EN ENDULZAMIENTO DE GAS	4
4.2.3 Trietanolamina (TEA).....	26
4.2.4 Di-isopropanolamina (DIPA).....	27
4.2.5 Diglicolamina (DGA).....	27
4.2.6 Metildietanolamina (MDEA)	28
5. LIMITES SEGUROS DE OPERACIÓN EN ENDULZAMIENTO.....	30
6. BASES DE DISEÑO DE SIMULACIÓN.....	33
7. MODELO DE SIMULACIÓN DEL PROCESO CON AMINAS	35
8. ANÁLISIS PARAMÉTRICO Y RESULTADOS.....	37
8.1 Evaluación de diferentes aminas para aumentar la carga ácida.....	37
8.2 Estudio paramétrico composicional de amina.....	41
8.3 Estudio paramétrico composicional de gas de carga.....	46
8.4 Esquema operativo final de la planta estudio.....	48
9. CONCLUSIONES	51
10. RECOMENDACIONES	53
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
APÉNDICES.....	58

Lista de Tablas

Tabla 1. Condiciones de entrada gas ácido	33
Tabla 2. Validación de la simulación en Aspen HYSYS de la planta de endulzamiento de gas	36
Tabla 3. Resultados de evaluación de diferentes ainas en la planta estudio	37
Continuación Tabla 3. Resultados de evaluación de diferentes ainas en la planta estudio.....	38
Tabla 4. Resultados de evaluación de corrosión en tubería	40
Tabla 5. Resultados de evaluación a diferente composición de DIPA.....	42
Tabla 6. Resultados de evaluación a diferente temperatura de DIPA	44
Tabla 7. Resultados de modificación al endulzamiento con DIPA.....	46
Tabla 8. Resultados de variación composicional de carga acida en el gas de entrada.....	47

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema general de plantas de endulzamiento	19
Figura 2. Estructura molecular de las aminas primarias	23
Figura 3. Estructura molecular de las aminas secundarias.....	23
Figura 4. Estructura molecular de las aminas terciarias.....	23
Figura 5. Estructura molecular MEA	25
Figura 6. Estructura molecular DEA.....	26
Figura 7. Estructura molecular TEA	26
Figura 8. Estructura molecular DIPA.....	27
Figura 9. Estructura molecular DGA	27
Figura 10. Estructura molecular MDEA	28
Figura 11. Planta de endulzamiento con aminas en Aspen HYSYS.....	35
Figura 12. Simulación para evaluación de la corrosión con MEA, DEA y DIPA.....	40
Figura 13. Efecto de la composición de DIPA sobre la absorción de H ₂ S (a) y agua de inyección (b)	43
Figura 14. Planta de endulzamiento con recirculación de gas	45

Lista de Apéndices

Apéndice A..... 58

Resumen

Título: Evaluación del desempeño de diferentes aminas en plantas de endulzamiento de gas natural para incrementar la capacidad de tratamiento de gas*

Autor: Luis Angel Holguin Galvis**

Palabras Clave: Endulzamiento, Simulación, Aspen HYSYS, Aminas, Tratamiento de gas

Descripción: El endulzamiento de gas es un proceso de tratamiento donde los gases ácidos como CO_2 y H_2S son removidos gracias a una amina en una etapa de absorción química. El endulzamiento es sumamente necesario en la cadena del gas por lo que las plantas operativas han sido estudiadas con el fin de aumentar el flujo de gas tratado además de reducir la corrosión generada por la amina debido que la naturaleza.

Para solucionar el problema de corrosión y aumentar el flujo de gas se ha estudiado la planta en torno al cambio de la amina empleada variando entre la MEA, DEA y MDEA o realizarse cambios en los equipos que permitan el objetivo.

Teniendo en cuenta lo mencionado, en el presente trabajo de grado se abordó una planta de endulzamiento usando la herramienta de simulación numérica Aspen HYSYS para evaluar múltiples aminas y mezclas de ellas con el fin de encontrar aquella que permita aumentar la capacidad de absorción de contaminantes ácidos con el fin de reducir la corrosión y aumentar el flujo de gas tratado.

Las aminas evaluadas fueron la MEA, DEA, DIPA, MDEA, DGA, TEA y las mezclas MDEA/DEA, MDEA/MEA, MDEA/PZ donde la di-isopropanolamina aumentó un 8% la capacidad de carga de gases ácidos además de reducir la corrosión un 79%.

Finalmente, se realizó un estudio paramétrico variando condiciones de operación de la planta de endulzamiento con DIPA encontrando una reducción de la concentración de H_2S y de agua de inyección, con la reducción de la temperatura en la torre contactora además de un esquema de recirculación de gas aumentando el flujo tratado 3 MMSCFD.

Todas las evaluaciones realizadas en simulación sirvieron para plantear un esquema óptimo de operación el cual permitiera aumentar el flujo de gas tratado y reducir la corrosión además de plantearse una metodología para el análisis de esta problemática de corrosión en otras plantas.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Manuel Enrique Cabarcas Simancas Magíster en Ingeniería Química.

Abstract

Title: Evaluation of performance of different amines in natural gas sweetening plants to increase gas treatment capacity*

Author: Luis Angel Holguin Galvis**

Key Words: Sweetening, Simulation, Aspen HYSYS, Amines, Gas treatment

Description: Gas sweetening is a treatment process where acid gases such as CO₂ and H₂S are removed thanks to an amine in a chemical absorption stage. Sweetening is extremely necessary in the gas chain, so the operating plants have been studied in order to increase the flow of treated gas in addition to reducing the corrosion generated by the amine due to its nature.

To solve the corrosion problem and increase the gas flow, the plant has been studied around the change of the amine used, varying between MEA, DEA and MDEA or making changes in the equipment that allow the objective.

Herein, in this degree work a sweetening plant was approached using the Aspen HYSYS numerical simulation tool to evaluate multiple amines and mixtures of them in order to find the one that allows increasing the absorption capacity of acid contaminants to reduce corrosion and increase the flow of treated gas.

The amines evaluated were MEA, DEA, DIPA, MDEA, DGA, TEA and the MDEA/DEA, MDEA/MEA, MDEA/PZ mixtures where di-isopropanolamine increased the loading capacity of acid gases by 8% in addition to reducing the corrosion 79%.

Finally, a parametric study was carried out varying operating conditions of the sweetening plant with DIPA, finding a reduction in the concentration of H₂S and injection water, with the reduction of the temperature in the contactor tower in addition to a gas recirculation scheme. increasing the treated flow 3 MMSCFD.

All the evaluations carried out in simulation served to propose an optimal operation scheme which would allow to increase the flow of treated gas and reduce corrosion, in addition to considering a methodology for the analysis of this corrosion problem in other plants.

* Degree Work

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Manuel Enrique Cabarcas Simancas Master's in Chemical Engineering.

Introducción

Las plantas de endulzamiento de gas natural, dentro del proceso de tratamiento cumplen el papel de la remoción de contaminantes ácidos como el H_2S y CO_2 los cuales reducen el poder calorífico del gas y generan corrosión.

Para la remoción de dichos gases se recurre a las aminas las cuales permiten la absorción de contaminantes, generando un gas con mayor contenido de CH_4 el cual cumple los estándares de calidad exigidos.

Las plantas de endulzamiento al igual que en Colombia, se están estudiando en países como Estados Unidos, Canadá y medio oriente donde se busca reducir la corrosión y aumentar la capacidad de tratamiento de gas empleando una única amina o comparando las aminas más comunes.

El proceso con aminas es muy eficiente, pero posee falencias cuando la amina es cargada de contaminantes ya que no permite continuar la separación e inicia la corrosión de la planta conllevando a la reducción de eficiencia de los equipos y pérdidas de capacidad de tratamiento; concluyendo en pérdidas económicas.

Como remediación a este problema de capacidad de tratamiento debido a la carga de la amina, se han realizado estudios variando las condiciones de operación de las plantas para las tres aminas

más comunes: la MEA, DEA y MDEA concluyendo en rediseño de equipos y modificaciones operativas.

Esta capacidad de absorción es crítica para el proceso ya que permite incrementar la capacidad de tratamiento conllevando a mayor ingreso económico y a su vez reduciendo la corrosión de la planta, por lo que al aumentar la absorción se obtiene un doble beneficio.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, en este trabajo de grado se evaluará el desempeño de diferentes tipos de aminas empleadas en plantas de endulzamiento de gas natural con el fin de vislumbrar un esquema con las condiciones óptimas de operación las cuales permitan aumentar la capacidad de carga de contaminantes, reducir la corrosión y aumentar la capacidad de tratamiento de gas.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

Evaluar el desempeño de diferentes tipos de aminas en plantas de endulzamiento de gas natural para mejorar la carga ácida e incrementar la capacidad de tratamiento de gas.

1.2 Objetivos Específicos

- Analizar el funcionamiento de las diferentes operaciones unitarias que componen una planta de endulzamiento con aminas, además de la caracterización de los diferentes tipos de aminas con base en datos de la literatura.
- Analizar los límites de seguridad de operación para plantas de endulzamiento de gas usando aminas primarias, secundarias y terciarias
- Construir y calibrar un modelo de simulación numérica de una planta de endulzamiento de gas natural para evaluar las condiciones de operación y el desempeño de diferentes tipos de aminas bajo condiciones composicionales variables del gas de carga.
- Llevar a cabo un estudio paramétrico que permita identificar las condiciones óptimas de operación e incrementar la capacidad de tratamiento del gas en una planta de endulzamiento con aminas.

2. MARCO REFERENCIAL

El endulzamiento de gas tiene bastantes antecedentes de mejora gracias a múltiples investigaciones realizadas tanto industrial como académicamente donde una panorámica de lo encontrado, además de los conceptos propios del entorno, permiten abordar más fácilmente la problemática a solucionar.

2.1 Antecedentes investigativos

El endulzamiento ha tenido aportes significativos en cuanto al estudio de los diferentes tipos de aminas de forma independiente donde la gran mayoría se basan en conocer el comportamiento de determinada amina ante diferentes condiciones de temperatura, presión, concentración, mezclas, etc.

Kittel et al., (2009) tomando la amina más corrosiva, analizaron este factor en la MEA en una planta piloto de endulzamiento donde después de cargada la amina, se obtuvo altas tasas de corrosión de hasta 8.5 mm/año comprometiendo la integridad de los equipos de la planta y disminuyendo la capacidad de tratamiento de gas.

Reza et al., (2011) buscando encontrar otras alternativas de aminas menos corrosivas, estudiaron mediante simulación numérica la planta de endulzamiento de gas natural empleando aminas tales como la MEA, DEA y la mezcla MDEA/MEA y MDEA/DEA donde no se planteó el uso de una amina u otra, y en su lugar se realizó una restructuración de la planta realizando un endulzamiento primario al emplear la amina MDEA para la remoción de H₂S y un endulzamiento secundario, en una segunda contactora, para la remoción de CO₂ por medio de las

aminas DEA y MEA con el fin de aumentar la capacidad de tratamiento llegando a un aumento de capacidad del 25% pero con un costo muy elevado.

Teniendo en cuenta los resultados de Kittel; Gunasekaran et al., (2013) analizaron en su estudio la corrosión de las aminas MEA, DEA, PZ y MDEA en plantas de endulzamiento una vez cargadas de contaminantes ácidos, encontrando una mayor corrosividad para aminas primarias y una menor en aminas terciarias como la MDEA.

Fouad & Berrouk, (2013) estudiaron la absorción de contaminantes ácidos en el gas basándose únicamente en aminas terciarias (MDEA, TEA) para conocer su efectividad y verificar su capacidad de cumplir con los estándares de calidad obteniendo resultados prometedores para la mezcla de aminas.

Similar al estudio de Reza; Zahid et al., (2017) realizaron un estudio paramétrico del endulzamiento del gas por medio de la herramienta de simulación numérica Aspen HYSYS, empleando la amina primaria MEA con el fin de conocer la utilidad de dicho solvente para la remoción de dióxido de carbono (CO_2) encontrando una capacidad de absorción muy alta debido a la afinidad de las aminas primarias, pero ignorando el H_2S .

Finalmente, con relación a la MDEA con el fin de reducir la corrosión, Etoumi et al., (2021) realizaron un análisis de la capacidad de remoción de H_2S y CO_2 (contenido en el gas) por medio de la MDEA activada con piperazina (PZ) donde la MDEA demostró una buena separación de

gases ácidos y al activarse con PZ se alcanzó menor concentración de contaminantes y se inició la remoción de CO₂ para producir un gas dentro de los estándares de calidad.

Todos estos estudios y más demuestran los esfuerzos que se han hecho para solucionar una problemática muy común en las plantas de endulzamiento donde el objetivo principal es aumentar la capacidad de contaminantes ácidos y/o reducir la corrosión.

2.2 Marco teórico-conceptual

2.2.1 Gases Ácidos

El gas natural al ser extraído de yacimiento lleva ciertos compuestos contaminantes, llamados gases ácidos, que deben ser removidos para obtener un gas rico en metano. Estos gases ácidos, en su mayoría son H₂S y CO₂.

En primer lugar, el H₂S es comúnmente categorizado como ácido ya que con una cantidad de 5.7 mg/PCS se reduce el pH del gas considerablemente y el CO₂ por otro lado, no es un gas ácido como tal, pero en presencia de agua reacciona produciendo ácido carbónico el cual causa corrosión y además reduce el poder calorífico del gas; y por ende su valor comercial (Stewart & Arnold, 2011).

2.2.2 Gas Dulce

Las especificaciones máximas de CO₂ y H₂S a nivel internacional son 2% volumen y 4 ppmv, respectivamente. Cuando un gas natural excede las especificaciones por CO₂ y/o H₂S se denomina un gas ácido o agrio; por el contrario, cuando el contenido de estos compuestos en el

gas natural está por debajo de los límites especificados para gas de venta, se dice que es un gas dulce (Kidnay, Arthur J & Parrish, 2006).

2.2.3 Amina Rica

El endulzamiento de gas natural se realiza por medio de una torre contactora donde los componentes ácidos entran en contacto y equilibrio con la amina permitiendo la salida, por la cima, de un gas dulce y en el fondo una solución de amina cargada de CO₂ y H₂S la cual se le denomina amina rica.

2.2.4 Amina Regenerada

Luego de pasar por la torre contactora, la amina cargada (amina rica) es enviada a una torre regeneradora donde el calor proveniente del rehervidor de fondo rompe los enlaces entre la amina y los gases ácidos dando como producto en la cima una mezcla de gases ácidos y en el fondo una amina pobre de contaminantes, llamada amina regenerada (Stewart & Arnold, 2011).

2.2.5 Requerimientos de Transporte

Teniendo en cuenta que el gas dulce debe contener ciertos parámetros de calidad en cuanto a su contenido de H₂S y CO₂ para su transporte y comercialización dentro del territorio colombiano, se debe tener presente la Resolución 054 de 2007 de la Comisión de Regulación de Energía y Gas (CREG)¹ donde se establece el contenido máximo de ácido sulfhídrico en 4 ppmv y el contenido máximo de dióxido de carbono en 2% volumen.

¹Webgrafía: <https://cutt.ly/vA80ho0>

3. METODOLOGÍA

La metodología seguida se basó en 4 etapas correspondientes a cada uno de los 4 objetivos planteados de la siguiente manera:

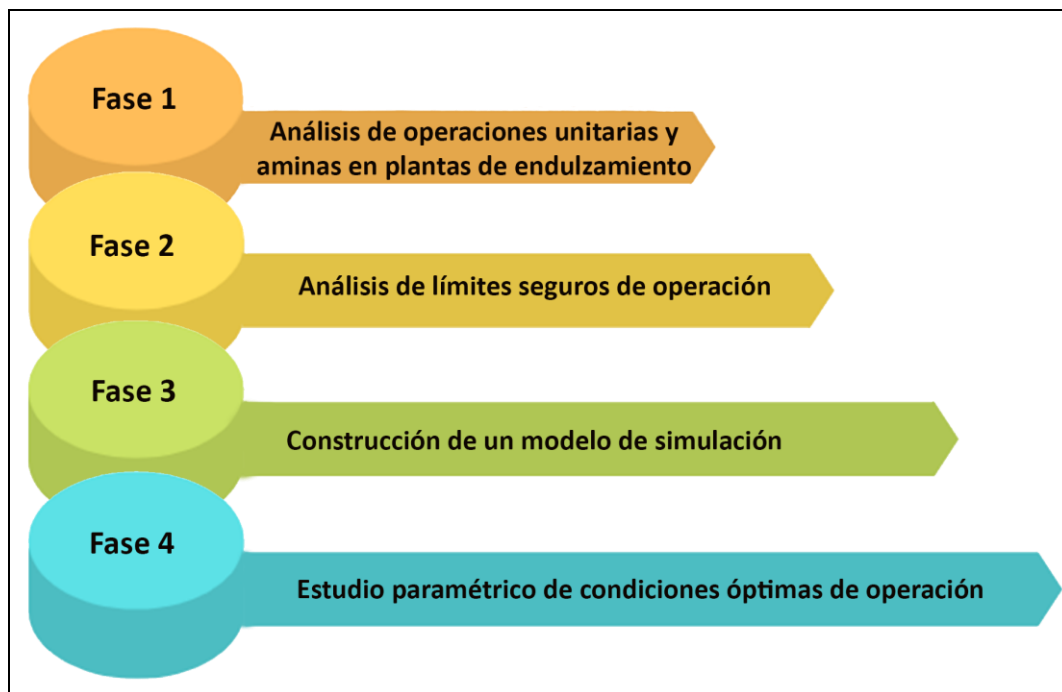


Figura 1. Metodología seguida durante el proyecto de aplicación

- **Fase 1. Análisis de operaciones unitarias y aminas en plantas de endulzamiento**

Para esta fase se realizó un análisis de las principales operaciones unitarias involucradas en el endulzamiento de gas natural, además de una caracterización fisicoquímica y termodinámica de las aminas empleadas en proceso de endulzamiento.

- **Fase 2. Análisis de límites seguros de operación**

Consistió en el análisis de los límites de operación que se tienen para los diferentes tipos de aminas basándose en información encontrada en la literatura.

Fase 3. Construcción de un modelo de simulación

Esta fase se dividió en 2 momentos donde en primer lugar se construyó un modelo de simulación de verificación para comparar las variables de una planta de endulzamiento de referencia con las variables obtenidas en el software Aspen HYSYS.

Una vez obtenida la simulación de verificación se realizó la determinación de la amina que permitió una mayor capacidad de carga de gases ácidos, además que permitiera reducir la corrosión, basándose en el análisis fisicoquímico y el análisis a las operaciones unitarias, previamente hecho.

- **Fase 4. Estudio paramétrico de condiciones óptimas de operación**

En esta última fase se realizó un estudio paramétrico a las variables operativas de la planta basándose en la simulación de la mejor amina seleccionada anteriormente para terminar con la redacción del esquema operativo óptimo para las plantas de endulzamiento de gas natural.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL ENDULZAMIENTO CON AMINAS

Para encontrar la solución al problema en cuestión se abordará en primer lugar una revisión de las diversas operaciones unitarias involucradas en plantas de endulzamiento además de las diversas aminas que se han empleado, según literatura, para este proceso de tratamiento con el fin de entender el proceso de estudio.

4.1 Operaciones operaciones unitarias involucradas

4.1.1 Planta de Endulzamiento de Gas Natural

El proceso de endulzamiento de gas consiste en dos torres de contacto (Figura 2) donde los contaminantes pasan de un fluido a otro para ser removidos aprovechando la cinética de absorción y la variación de condiciones como temperatura y presión.

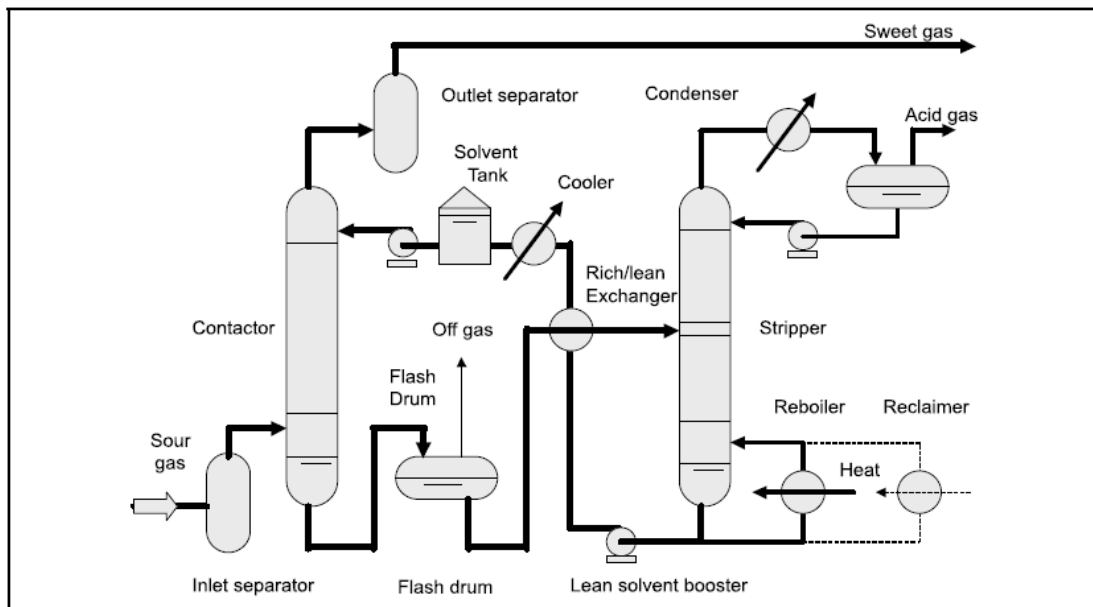


Figura 2. Esquema general de plantas de endulzamiento. Tomado de Gas Processors Suppliers Association (2004). Engineering data book. Chapter 21. Ed. 12. Tulsa, Oklahoma. United States.

Dentro del proceso de endulzamiento hay diferentes equipos principales los cuales se describen a continuación.

4.1.2 Torre Contactora

La planta de tratamiento comienza con una corriente de gas la cual posee una composición de agua, H₂S y CO₂ además de hidrocarburos C1-C4 en su mayoría. Este gas es dirigido en primer lugar a un equipo separador donde se remueve agua e hidrocarburos pesados con el fin de reducir la formación de hidratos y reducir el volumen de los equipos aguas abajo.

Seguidamente, la corriente seca ingresa por el fondo de una torre contactora (absorbedora) en la cual por su parte superior ingresa una amina empleada como solvente el cual gracias al equilibrio termodinámico captura las moléculas de H₂S y CO₂ convirtiéndose en amina rica con salida por el fondo de la torre; mientras el gas libre de contaminantes continua su recorrido ascendiendo por hasta salir por la parte alta de la torre con las condiciones de calidad establecidas para su transporte y comercialización.

Con el fin de lograr dichos estándares de calidad, se ha establecido las torres contactoras como equipos que operan a elevadas presiones (800-1200 psia) y a bajas temperaturas (80 °F) debido a la naturaleza propia de la amina donde las temperaturas bajas permiten la generación de enlaces amina/contaminante.

4.1.3 Intercambiador de Calor Amina/Amina

Después de abandonar la torre contactora la amina rica se dirige hacia un separador flash el cual permite en primer lugar remover hidrocarburos disueltos y/o hidrocarburos condensados y en segundo lugar reducir la presión de la corriente hasta valores cercanos a los 14,7 psia.

Una vez pasado el equipo separador la amina entra a un intercambiador de calor amina rica/amina regenerada donde se aumenta la temperatura de la amina contaminada hasta 200 °F gracias a una amina regenerada obtenida del rehervidor de la torre regeneradora y este cambio de calor sensible permite reducir el duty de la planta en cuestión generando una reducción del costo energético.

4.1.4 Torre Regeneradora

La amina rica caliente ingresa a una segunda torre de contacto en la cual ocurre el proceso opuesto a la contactora. En esta las condiciones de operación son elevadas temperaturas (200-250 °F) y baja presión (14,7 psia) para lograr la ruptura de enlaces entre la amina y el contaminante ácido.

La regeneradora cuenta con un condensador que permite la recirculación de gases ácidos líquidos con el fin de mantener húmeda la torre y un rehervidor donde se genera el mayor consumo energético de la planta por lo que la correcta operación de la torre permite obtener una amina regenerada en condiciones óptimas.

Finalmente, la amina regenerada, ingresa al intercambiador amina rica/amina pobre cediendo su calor hasta temperaturas cercana a los 100 °F, para iniciar la recirculación hacia la torre contactora.

4.1.5 Tanque de Estabilización

Antes del ingreso a torre contactora, la amina regenerada requiere de una inyección de agua para compensar las pérdidas generadas por evaporación en los equipos. Esta inyección se realiza en un flash o tanque de estabilización donde la amina reduce su concentración en solución para evitar la corrosión y luego ser bombeada hacia la primera torre para iniciar de nuevo la separación de contaminantes ácidos.

4.2 Aminas empleadas en endulzamiento de gas

Las aminas son solventes químicos los cuales reaccionan exotérmicamente en equipos de absorción en contacto con compuestos sulfurados o carbonados. Las reacciones al ser dependientes de la temperatura pueden ser reversibles a altas temperaturas o irreversibles a bajas temperaturas siempre y cuando se mantenga una inyección de agua debido a las pérdidas generadas por evaporación.

La clasificación de las aminas es muy sencilla, pero a la vez muy importante para conocer su mecanismo de reacción con los contaminantes y su tendencia a la corrosión. En el endulzamiento de gas se tienen 3 grupos de aminas en los cuales su diferenciación radica en el número de grupos orgánicos enlazados al átomo central de nitrógeno, es decir, el nivel de sustitución del hidrógeno otorga el nombre de primaria, secundaria o terciaria (Stewart & Arnold, 2011).

- **Amina Primaria:** Estas aminas son mucho más fuertes que las aminas secundarias donde su selectividad tiende hacia la absorción de CO₂ debido a sus 2 hidrógenos libres, pero a su vez causan una mayor corrosión.

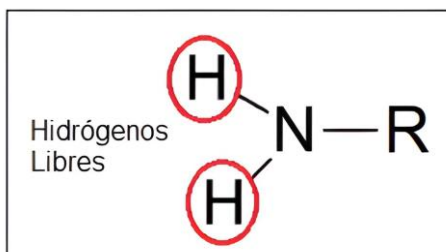


Figura 3. Estructura molecular de las aminas primarias. Adaptado de Smith, B. (2019). Organic Nitrogen Compounds V: Amine Salts. Spectroscopy, 34, 30–37. <https://bit.ly/3JctQVc>

- Amina Secundaria: Este tipo de aminas poseen una menor selectividad tanto al H_2S como al CO_2 y generan enlaces débiles, pero también reducen la corrosión de la planta.

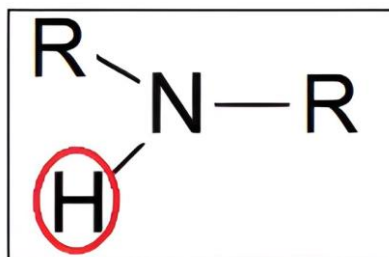


Figura 4. Estructura molecular de las aminas secundarias. Adaptado de Smith, B. (2019). Organic Nitrogen Compounds V: Amine Salts. Spectroscopy, 34, 30–37. <https://bit.ly/3JctQVc>

- Amina Terciaria: Contrario a las aminas secundarias y primaria, en este tipo de amina el nitrógeno no tiene hidrógenos libres por lo que su selectividad hacia el CO_2 es muy baja, empleándose en mayor medida para la remoción de compuestos sulfurados (GPSA, 2004).

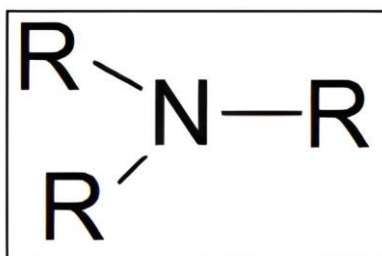
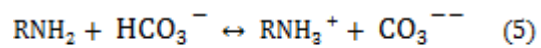
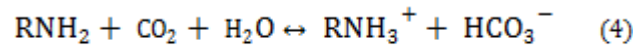
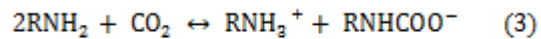
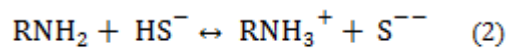
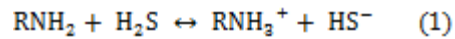


Figura 5. Estructura molecular de las aminas terciarias. Adaptado de Smith, B. (2019). Organic Nitrogen Compounds V: Amine Salts. Spectroscopy, 34, 30–37. <https://bit.ly/3JctQVc>

Las aminas al tener una clasificación, poseen propiedades fisicoquímicas diferentes pero todas obedecen una misma cinética de reacción en procesos de endulzamiento donde en el caso de la absorción de H₂S se sigue el esquema de reacción 1 y 2 mientras que para el CO₂ se sigue el esquema 3, 4 y 5 de reacción (Gas Processors & Suppliers Association, 2004).



En el caso de las aminas primarias, al ser más selectivas hacia el CO₂ su fuerza impulsora de transferencia de masa es la presión de vapor de dióxido de carbono mientras que para las aminas terciarias su fuerza impulsora es la presión de vapor de ácido sulfhídrico y en el punto donde la presión de gas ácido se iguala con la presión de vapor del gas ácido en solución se alcanza un equilibrio termodinámico el cual operativamente se le atribuye como amina cargada completamente.

Este punto de equilibrio es decisivo para la planta de endulzamiento en el esfuerzo para aumentar la capacidad de tratamiento y reducir la corrosión por lo que al aumentarse la presión parcial del gas ácido se aumenta el diferencial de presión aumentando la fuerza impulsora de transferencia

incrementando la carga ácida para la amina en cuestión, por lo que identificar una amina que posea un mayor diferencial de presión permitiría dar una solución al problema en cuestión.

4.2.1 Monoetanolamina (MEA)

Esta es una amina primaria (Figura 6) de muy alta selectividad hacia el CO₂ pero que también puede remover compuestos sulfurados para producir un gas con H₂S < 4 ppmv. La carga ácida de la amina rica que puede tener la MEA oscila entre 0.3-0.35 mol gas ácido/mol MEA en soluciones con concentraciones de 10-20 % wt en la torre contactora.

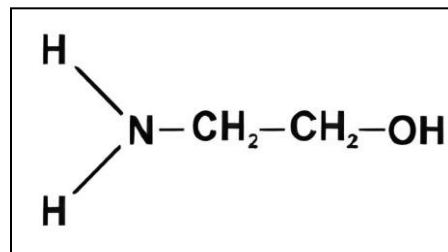


Figura 5. Estructura molecular MEA. Tomado de Kindnay, A. y Parrish, W (2006). Fundamentals of natural gas processing. Columbus, Ohio. United States: Taylor and Francis group.

Debido a la alta reactividad de la MEA hacia HCO₃, la amina rica o cargada es sumamente corrosiva haciendo necesaria recubrimientos para los equipos y tuberías conllevando a mayores gastos operativos, donde además, la corrosión es influenciada por la alta temperatura de regeneración que requiere la MEA (250 °F) para que la reacción reversible pueda iniciar.

4.2.2 Dietanolamina (DEA)

La DEA es una amina secundaria (Figura 7) la cual posee menor reactividad, haciéndola una solución más débil y menos corrosiva, además de más selectiva hacia los compuestos sulfurados

4.2.4 Di-isopropanolamina (DIPA)

Esta amina se clasifica como secundaria (Figura 9) la cual es selectiva a ambos gases ácidos removidos en endulzamiento pero que debe ser suministrada a la torre contactora en altas concentraciones (30-40 %wt) para obtener una amina rica con carga ácida similar a la DEA.

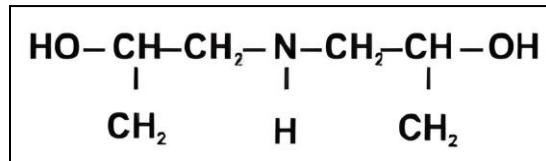


Figura 8. Estructura molecular DIPA. Tomado de Kindnay, A. y Parrish, W (2006). Fundamentals of natural gas processing. Columbus, Ohio. United States: Taylor and Francis group.

4.2.5 Diglicolamina (DGA)

Consiste en una amina primaria (Figura 10) la cual es altamente selectiva a ambos gases ácidos removidos en endulzamiento con una corrosión muy baja permitiéndole concentraciones de 50-70 %wt en la torre contactora mejorando en gran medida el proceso con MEA, además que su capacidad de carga de contaminantes ácidos es de 0,25-0,38 mol/mol la cual a pesar de ser la más baja de las aminas anteriormente mencionadas, no repercute en costos mayores debido que se puede trabajar con metalurgia al carbono.

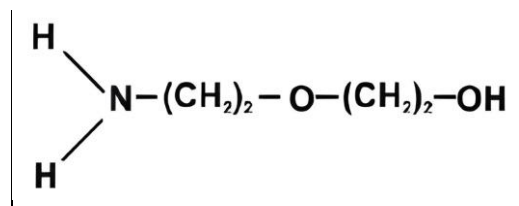


Figura 9. Estructura molecular DGA. Tomado de Kindnay, A. y Parrish, W (2006). Fundamentals of natural gas processing. Columbus, Ohio. United States: Taylor and Francis group.

Termodinámicamente, la DGA posee una presión de vapor más baja reduciendo las pérdidas de agua y la inyección, a su vez de requerir menor calor en el proceso de regeneración. Así mismo, la DGA es una amina con una muy buena estabilidad térmica, pero con un punto de congelación cercano a $-40\text{ }^{\circ}\text{F}$ lo que complica la operación de esta y en presencia de CO y CS₂ generan reacciones de descomposición donde los gases ácidos no se pueden regenerar.

4.2.6 Metildietanolamina (MDEA)

Esta amina terciaria es la más empleada para endulzamiento actualmente a pesar de ser mayormente selectiva hacia el H₂S (Figura 11). La MDEA es muy flexible operativamente alcanzando rangos de presión de vapor muy altos por lo que su capacidad de carga y corrosividad es fácilmente ajustable.

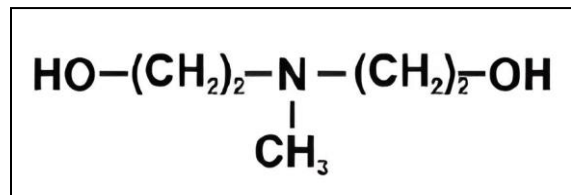


Figura 10. Estructura molecular MDEA. Tomado de Kindnay, A. y Parrish, W (2006). Fundamentals of natural gas processing. Columbus, Ohio. United States: Taylor and Francis group.

Las concentraciones típicamente usadas para la MDEA son 40-50 %wt alcanzando una carga de contaminantes ácidos de hasta 0,8 mol/mol, haciéndola muy codiciada por la industria siempre y cuando se encuentra activada con piperazina.

La piperazina es un compuesto adicionado a la MDEA en concentraciones muy bajas que le permite la generación de enlaces con el carbono aumentando significativamente la absorción de CO₂ de la amina terciaria.

Por otro lado, la metildietanolamina posee la temperatura de regeneración más alta para procesos de endulzamiento debido a la presencia de piperazina por lo que su requerimiento energético en la regeneración es considerable comparado con otras aminas lo que le reduce su potencial adquisitivo.

5. LIMITES SEGUROS DE OPERACIÓN EN ENDULZAMIENTO

Las aminas al ser el principal componente dentro del endulzamiento de gas requieren de atención especial debido a su naturaleza, con el fin de identificar los rangos permitidos de operación en los cuales se obtenga el mayor rendimiento posible.

Dentro de los límites seguros de operación se busca proteger la integridad de los equipos, especialmente el intercambiador amina/amina y la torre regeneradora, debido a la corrosión que aumenta con la temperatura. También, se busca evitar la degradación de la amina y evitar la formación de espuma debido a hidrocarburos condensados, impurezas del agua de inyección o sólidos en suspensión (Stewart & Arnold, 2011; Thomas & Sreekumar, 2020),

Estos factores de seguridad mencionados se han estudiado donde se ha concluido como principales factores de análisis el rango de temperatura entre evaporación y congelamiento donde se asegura la fase líquida, además de la concentración de la amina.

En primer lugar, las aminas primarias al ser sustancias fuertes se deben emplear en concentraciones bajas (15-25 %wt) para evitar la acelerada corrosión y mantener la seguridad de los equipos, manteniéndose operaciones recomendadas entre 50-150 °F y presiones en la torre regeneradora cercanas a 14 psi (Bezzo et al., 2017).

En el caso de la MEA, al tener un bajo peso molecular requiere de condiciones bajas de operación para evitar la congelación y evaporación de la amina (51-338 °F). Por otro lado, la DGA es una amina con un peso molecular más alto, pero con una gran estabilidad y una baja

presión de vapor lo que le confiere la capacidad para emplearse en concentraciones 50-70% manteniendo alta la integridad de los equipos de la planta, aunque en gases ácidos con presencia de CS y CS₂ puede generar productos de degradación que no son regenerables. La diglicolamina posee un amplio rango de operación donde su punto de evaporación supera los 400 °F y su punto de congelamiento es cercano a 9°F por lo que es muy flexible y segura para el endulzamiento.

Dentro de las aminas secundarias se distinguen la DEA y la DIPA donde la DEA es una amina menos corrosiva que las aminas primarias permitiéndole operar seguramente a mayores concentraciones (30-25 %wt) y presiones cercanas a 500 psi en la torre contactora y temperaturas inferiores a los 500 °F con el fin de evitar la degradación de la amina (Bezzo et al., 2017).

En cuanto a la DIPA al ser una amina de alto peso molecular puede ser cargada al proceso de endulzamiento en concentraciones cercanas al 40% debido a su baja corrosividad y formación de espuma, reduciendo los costos de inhibidores y de agua de inyección para reposición. La DIPA posee también un amplio rango de operación donde se puede operar sin riesgo a temperaturas entre 20-480 °F.

Finalmente, las aminas terciarias al ser las de mayor peso molecular son empleadas especialmente para la remoción de compuestos azufrados donde no haya la presencia de CO₂ debido a la alta reactividad y formación de ácido carbónico. En endulzamiento de gas con contenido de H₂S es usada la TEA debido a su gran rango seguro de operación (72-680 °F) y baja tasa de corrosión, pero en endulzamiento con una carga de dióxido de carbono es usada la MDEA la cual permite operaciones, con alta eficiencia, hasta 1000 psi y -9 °F en la torre

contactora, además de generar baja corrosión en equipos a alta temperatura como lo son el intercambiador amina/amina y el rehervidor de la torre regeneradora (Lunsford & Bullin, 2006).

En conclusión, las aminas secundarias y la MDEA debido a su naturaleza permiten un mayor rango de operación seguro el cual da mayor flexibilidad en la operación de la planta donde dependiendo de la composición del gas se puede determinar cual amina manejar, además de su límite de evaporación y de congelamiento con el fin de variar la operación buscando mantener la integridad de los equipos y reducir costos de mantenimiento.

6. BASES DE DISEÑO DE SIMULACIÓN

Una vez realizada la revisión de la planta y los límites de operación de las aminas, se puede proceder con las consideraciones necesarias para la simulación del proceso de endulzamiento y sus diversos estudios con el fin de solucionar la problemática de capacidad y corrosión.

Khakdaman et al., (2005) analizaron una planta de endulzamiento de gas en su estudio titulado “Predicting amine blend performance” el cual fue tomado como “planta estudio” para la generación de datos teniendo en cuenta parámetros similares con los procesos de endulzamiento que se encuentran en Colombia.

Iniclamente, el gas ácido a simularse tiene una composición y condiciones de entrada descritas a continuación:

Tabla 1.

Condiciones de entrada gas ácido

Componente	%Molar
N ₂	0.52%
H ₂ S	3.85%
CO ₂	6.41%
C ₁	88.35%
C ₂	0.56%
C ₃	0.09%
i-C ₄	0.02%
n-C ₄	0.03%
i-C ₅	0.02%
n-C ₅	0.02%
C ₆	0.10%
H ₂ O	0.03%

Variable	Valor
Presión [psia]	2031
Temperatura [F]	69,8
Caudal [MMSCFD]	256,26

Este gas ingresa a una torre contactora de platos (20 platos) la cual trabaja con una caída de presión de 10 psi generando, por la cima, un gas dulce que cumpla con las condiciones de comercialización/transporte y por el fondo una amina cargada de contaminantes. Por otro lado, la amina empleada para la separación ingresa por la cima con un caudal de 145000 BPD, una composición 20 %wt de MDEA, 15 %wt DEA y 65 %wt agua y 104 °F.

Para la regeneración de la amina cargada se requiere una reducción fuerte de presión la cual se realiza en una válvula de expansión donde se considera un diferencial de presión de 2016.3 psi para lograr condición atmosférica, además de un separador bifásico isobárico para la remoción de condensados.

El intercambiador de calor amina/amina es un equipo tubo-carcasa donde la amina cargada fría pasa por los tubos con una caída de presión de 20.31 psi, calentándose hasta 203 °F, mientras la amina regenerada pasa por la carcasa con una caída de presión de 21.76 psi.

En cuanto a la torre regeneradora, es un equipo atmosférico de 24 platos el cual genera por fondos una amina libre de contaminantes a una temperatura de 248 °F lista para ceder su calor a la amina cargada y por la cima un gas con un alto contenido de compuestos ácidos que pueden ser usados en otros procesos.

Finalmente, a la amina regenerada fría se le inyecta una reposición de agua a condiciones ambiente (77 °F) para posteriormente se enviada a la torre contactora por medio de una bomba que aumenta la presión a 2021 psia.

rehervidor de la torre regeneradora. Esas variables sirvieron de comparación para determinar la confiabilidad de la simulación y poder establecer un modelo representativo de la planta estudio (Tabla 2).

Tabla 2.

Validación de la simulación en Aspen HYSYS de la planta de endulzamiento de gas

	Planta Estudio	Simulación	%Error
Fracción Amina	0.20/0.15	0.20/0.15	0.00%
Caudal Amina [BPD]	145000	145000	0.00%
%molar CO₂ en gas dulce	0.0001	0.0001	0.00%
H₂S en gas dulce [ppm]	2	2.19	9.50%
Carga Acida en Amina Rica [mol/mol]	0.5	0.528	5.60%
Carga Acida en Amina Regenerada [mol/mol]	0.028	0.029	3.57%
T Rehervidor [C]	248	248.7	0.28%

Al revisarse la columna %Error, todos los valores son menores al 10% por lo que la simulación realizada es representativa de la planta operativa dando confiabilidad a los análisis que se realicen a partir de este momento.

8. ANÁLISIS PARAMÉTRICO Y RESULTADOS

8.1 Evaluación de diferentes aminas para aumentar la carga ácida

Teniendo en cuenta el objetivo de evaluar diferentes aminas por medio de simulación con el fin de encontrar una o la mezcla de unas que aumenten la capacidad de carga de componentes ácidos se realizó una búsqueda bibliográfica de diferentes plantas de endulzamiento utilizadas en el mundo para conocer la composición de la solución usada en la entrada de la contactora y con esto poder realizar las simulaciones en Aspen HYSYS (Apéndice A).

Con la información recopilada se realizaron 10 simulaciones donde la planta de endulzamiento de estudio mantuvo todos sus parámetros operativos constantes y únicamente se cambió el tipo de amina. Las aminas empleadas para este proceso fueron la MEA, DEA, MDEA, DIPA, DGA y TEA, además de las mezclas MDEA/MEA, MDEA/PZ, MDEA/TEA y DGA/MEA donde los principales parámetros evaluados para cada caso fueron: % vol de CO₂ en el gas dulce, contenido de H₂S en el gas dulce, la carga ácida en la amina rica, la carga ácida en la amina regenerada, el duty del rehervidor de la torre regeneradora, el flujo de agua de inyección y el caudal de metano obtenido en el gas dulce (Tabla 3).

Tabla 3

Resultados de evaluación de diferentes aminas en la planta estudio

	MEA	DEA	MDEA	DIPA	DGA	TEA
Fracción Amina [%wt]	0.20	0.27	0.40	0.40	0.50	0.45
%vol CO₂ en gas dulce	0.0000	0.0001	0.0213	0.0001	0.0028	0.0164
Contenido de H₂S en gas dulce [ppm]	0.212	0.409	41.290	1.086	2.294	64.230
Carga ácida en amina rica [mol/mol]	0.6077	0.6470	0.4172	0.5760	0.4774	0.4488
Carga ácida en amina regenerada [mol/mol]	0.1194	0.0384	0.0345	0.0437	0.1561	0.0168
Duty Rehervidor [BTU/h]	226 M	179 M	127 M	155 M	196 M	102 M
C₁ en gas dulce [MMSCFD]	257.14	257.24	257.16	256.26	256.45	257.78
Agua Make Up [BPD]	437.20	446.70	376.00	438.00	449.20	358.10

Continuación Tabla 3

Resultados de evaluación de diferentes aminas en la planta estudio

	MDEA/MEA	MDEA/PZ	MDEA/TEA	DGA/MEA	MDEA/DEA (Planta Estudio)
Fracción Amina [%wt]	0.35/0.11	0.47/0.03	0.4/0.05	0.05/0.2	0.20/0.15
%vol CO₂ en gas dulce	0.0000	0.0000	0.0210	0.0000	0.0001
Contenido de H₂S en gas dulce [ppm]	6.327	12.260	49.480	1.002	2.490
Carga ácida en amina rica [mol/mol]	0.4311	0.4017	0.3810	0.5692	0.5280
Carga ácida en amina regenerada [mol/mol]	0.0989	0.0306	0.0347	0.1412	0.029
Duty Rehervidor [BTU/h]	168 M	149 M	123 M	207 M	177 M
C₁ en gas dulce [MMSCFD]	257.06	257.16	257.24	257.06	257.19
Agua Make Up [BPD]	376.50	414.20	353.90	520.20	439.40

Al realizarse la evaluación de las aminas se encontró que la MDEA, TEA y las mezclas MDEA/MEA, MDEA/TEA y MDEA/PZ no cumplen con el requerimiento de azufre para el transporte y comercialización del gas por lo que no pueden ser empleadas para el endulzamiento del gas ácido.

Ahora bien, al analizar la carga ácida de contaminantes en la amina rica se encontró que la DGA posee una carga menor a la planta estudio llevando a una reducción del tratamiento por lo que no puede ser empleada en el endulzamiento.

Por otro lado, la inyección de agua es otro parámetro importante durante el proceso donde como se evidencia en la tabla, para la planta estudio es de 439.40 BPD y para la mezcla DGA/MEA es 530.20 BPD siendo esta la de mayor consumo incrementando los costos de operación.

Finalmente, con la evaluación realizada se obtuvieron 3 aminas (MEA, DEA y DIPA) las cuales representan un aumento de capacidad de carga ácida para la planta estudio, además de no generar un mayor consumo de agua y que cumplen con los estándares de la CREG para el transporte y comercialización del gas.

La MEA al ser una amina primaria es muy corrosiva como se mencionó en el anterior capítulo por lo que su utilización puede ir contrario al objetivo de reducir la corrosión haciendo necesario un análisis de la corrosión generada en las tuberías de la planta.

Este análisis de corrosión se llevó a cabo en Aspen HYSYS, donde dentro de su interfaz posee un módulo de corrosión en tuberías el cual fue utilizado para evaluar el comportamiento de las 3

aminas en cuestión y verificar si hay aparte de un aumento de capacidad de carga de contaminantes, una reducción de la corrosión.

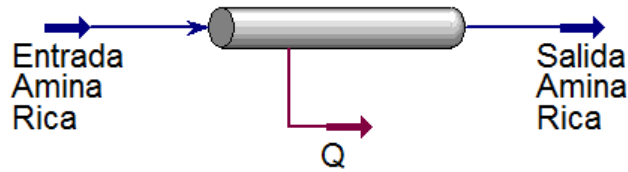


Figura 12. Simulación para evaluación de la corrosión con MEA, DEA y DIPA

La simulación de la tubería (Figura 13) se realizó tomando como entrada la corriente de amina rica para la MEA, DEA y DIPA encontrando una tasa de corrosión proporcionada por el software presente en la siguiente tabla.

Tabla 4.

Resultados de evaluación de corrosión en tubería

	mm/año	in/año	Reducción de Corrosión
MDEA/DEA (Planta Estudio)	32.0193	1.2606	
MEA	34.4718	1.3572	-9.66%
DEA	25.8117	1.0162	24.44%
DIPA	11.9412	0.4701	79.05%

Para la MEA la corrosión es mayor un 9.66% por lo que se descarta como una amina que mejore el proceso ya que, a pesar de aumentar la capacidad de carga de gases ácidos, requiere de una metalurgia más resistente a la corrosión lo que aumenta los costos y requiere de adecuaciones para poderse operar.

Las aminas DEA y DIPA, aminas secundarias ambas, son las únicas que aumentan la carga ácida de la planta estudio, reducen la corrosión y requieren de menor inyección de agua

considerándolas como la mejor opción para el endulzamiento, pero debido a la diferencia considerable de reducción de corrosión de la DIPA, se tomó esta como la mejor amina en la evaluación realizada.

8.2 Estudio paramétrico composicional de amina

La planta de endulzamiento con di-isopropanolamina (DIPA) como se evidencio anteriormente permite cumplir con el objetivo principal de aumentar la carga de contaminantes ácidos y a su vez reducir la corrosión; sin embargo, dicha amina puede alcanzar mejores resultados gracias a un análisis de las condiciones operativas de la planta.

Condiciones de entrada como la presión y temperatura del gas ácido no generan cambios considerables en el proceso debido a la torre contactora donde se eleva la presión. Por otro lado, la temperatura de la torre no representa una mejora al proceso debido que esta trabaja a bajas condiciones y si se busca aumentar la temperatura se reduce la eficiencia de la misma o por el contrario, al reducirse la temperatura se puede llegar a la formación de cristales.

En cuanto al flujo de amina, la torre contactora permite la operación con diversas composiciones de amina donde se realizó un estudio de simulación variando la composición de DIPA entre 40-70 %wt obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 5.

Resultados de evaluación a diferente composición de DIPA

Composición DIPA				
	Referencia	0,50	0,60	0,70
Contenido de H₂S en gas dulce [ppm]	2,607	1,526	1,086	0,2304
%vol CO₂ en gas dulce	0.0002	0.0001	0.0001	0.0000
C₁ en gas dulce [MMSCFD]	251.51	250.14	256.26	245.54
Carga ácida en amina rica [mol/mol]	0.5820	0.4896	0.5760	0.3852
Carga ácida en amina regenerada [mol/mol]	0.0511	0.0648	0.0437	0.0864
Duty Rehervidor [BTU/h]	150 M	149 M	155 M	137 M
Agua Make Up [BPD]	456.71	471.62	438.00	326.46

De los datos obtenidos se evidenció poco cambio en la concentración de CO₂, manteniéndose en el rango permitido para su comercialización y transporte, pero si un cambio significativo en parámetros como el contenido de azufre y el flujo de agua de inyección de reposición (Figura 14).

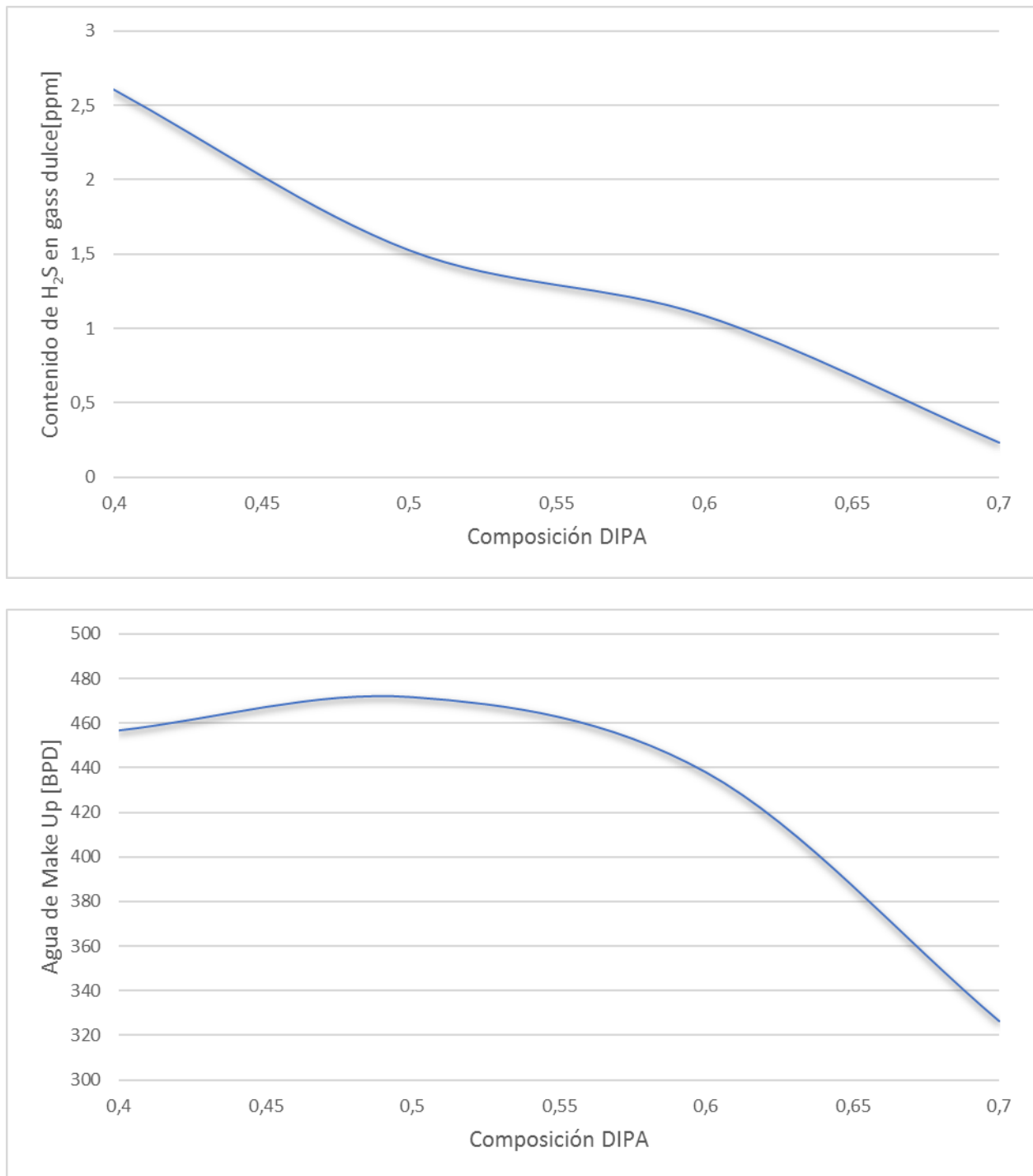


Figura 13. Efecto de la composición de DIPA sobre la absorción de H₂S (a) y agua de inyección (b)

En el caso del ácido clorhídrico, para una composición de DIPA 60 %wt se obtiene un contenido menor a 0.5 ppm por lo que el endulzamiento es más riguroso y a su vez para dicha composición se requiere del menor consumo de agua de inyección por debajo de 300 BPD debido a la baja evaporación de agua en la torre regeneradora, obteniéndose un proceso más eficiente energética, operativa y económicamente.

Por otro lado, el cambio de temperatura de la amina también representa un cambio significativo para la planta debido que a menores temperaturas hay una mayor eficiencia en la torre contactora y para evidenciar este efecto se varió el parámetro en cuestión entre 10 °C y 40 °C encontrando que el contenido de azufre y el agua de inyección son los más variables (Tabla 6) donde a una temperatura de 30 °C se alcanza el máximo contenido de H₂S permitido conllevando consigo un incremento del agua de inyección debido que al haber una mayor temperatura en la torre contactora, la amina rica posee una entalpia mayor la cual es aprovechada en la válvula de expansión para evaporar agua lo que lleva a mayor requerimiento.

Tabla 6.
Resultados de evaluación a diferente temperatura de DIPA

Temperatura de la Amina [°C]	Contenido de H₂S en gas dulce [ppm]	Agua Make Up [BPD]
10	1.58	386.46
20	2.08	432.28
30	2.66	453.95
40	4.50	559.19

Finalmente, en el separador “Flash TK”, antes del intercambiador de calor amina/amina la corriente de amina rica es sometida a una caída de presión con el fin de reacondicionar el fluido para el regeneramiento donde se liberan gases disueltos perdiéndose una cantidad considerable de gas el cual es quemado en TEA o separado del CO₂ para emplearse en procesos de recobro.

En el caso de la planta estudio la composición de la corriente de gas saliente del separador consiste un 50.7% de metano, 15.8% de H₂S y 26% de CO₂ el cual por medio de una conexión se puede recircular a la planta para aumentar el flujo de gas tratado. Este proceso de recirculado consiste en la inclusión de un compresor y un cooler para llevar el flujo a las condiciones de entrada antes de la torre como se evidencia en la zona inferior de la Figura 15.

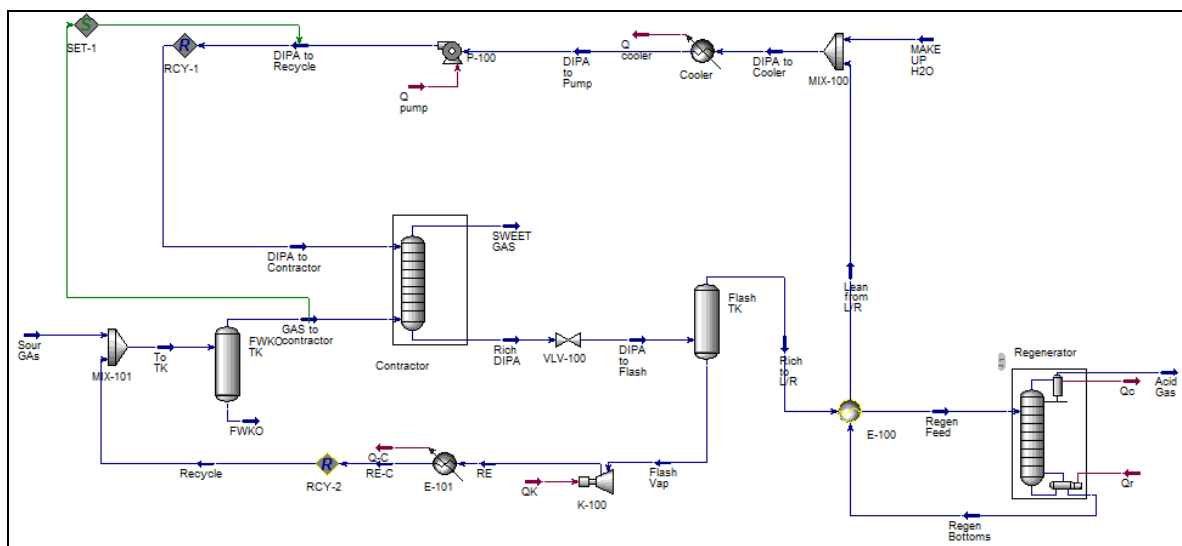


Figura 14. Planta de endulzamiento con recirculación de gas

Al realizarse la modificación al proceso de endulzamiento se conservaron parámetros de calidad del gas para ambos contaminantes ácidos y se aumentó la carga de la amina rica (Tabla 7), además del flujo de gas tratado llegando hasta 259.17 MMSCFD.

Tabla 7.

Resultados de modificación al endulzamiento con DIPA

	Planta DIPA	Planta DIPA- recirculación	%Aumento
Contenido de H₂S en gas dulce [ppm]	1.0860	1.0881	
%vol CO₂ en gas dulce	0.0001	0.0001	
C₁ en gas dulce [MMSCFD]	256.26	259.17	0.75%
Carga ácida en amina rica [mol/mol]	0.5760	0.6038	4.83%
Carga ácida en amina regenerada [mol/mol]	0.0437	0.0441	1.04%
Agua Make Up [BPD]	438.00	443.39	1.23%
Duty intercambiador amina/amina [BTU/h]	180 M	185 M	2.78%

8.3 Estudio paramétrico composicional de gas de carga

Al realizarse la simulación de la planta estudio para la DIPA con diferente carga de amina y temperatura se encontró que la mejor configuración para la DIPA es de 60 %wt, inyectado a 10 °C por lo que estas variables fueron tomadas para el estudio paramétrico composicional del gas de carga y poder conocer el rango de operación de gas ácido permitido para los equipos instalados.

La carga ácida (mezcla H₂S/CO₂) en el gas de entrada se evaluó en 3 puntos donde en primer lugar hay una carga alta ácida (25% mol), luego una carga media (15% mol) y finalmente una carga baja de contaminantes (5% mol) (Tabla 8). Estos porcentajes fueron tomados arbitrariamente debido que con valores superiores a 30% de carga ácida se inicia la corrosión de

los equipos según literatura y al probarse en el simulador se obtuvo errores debido a balances de masa negativos debido a pérdidas de flujo.

Tabla 8.

Resultados de variación composicional de carga acida en el gas de entrada

	Referencia	Carga Alta (25% mol)	Carga Media (15% mol)	Carga Baja (5% mol)
Contenido de H₂S en gas dulce [ppm]	1.086	17.400	0.466	0.379
%vol CO₂ en gas dulce	0.0001	0.0635	0.0057	0.0017
C₁ en gas dulce [MMSCFD]	256.26	206.61	235.15	259.01
Carga ácida en amina rica [mol/mol]	0.5760	0.7192	0.5776	0.2423
Carga ácida en amina regenerada [mol/mol]	0.0437	0.0761	0.0762	0.0765
Agua Make Up [BPD]	438.00	626.88	542.43	182.02
Duty Rehervidor [BTU/h]	155 M	153 M	145 M	139 M

En el caso de una composición baja de contaminantes, similar a la planta estudio, se obtiene una composición de H₂S y CO₂ muy inferior a los valores máximos para comercialización y transporte por lo que la planta es altamente eficiente. Debido a esto el caudal de metano recuperado, en el gas dulce, es el 99.93% del ingresado.

Por otro lado, la carga media permite mantener los parámetros de comercialización y transporte del gas, pero el metano recuperado es ligeramente menor al anterior por lo que la planta permite operar con este tipo de composición, pero se requiere de un mayor gasto en la inyección de agua debido que hay mayor cantidad de contaminantes los cuales se deben separar en la etapa de

regeneración conllevando a su vez a un mayor gasto energético en el rehervidor de la torre regeneradora.

En cuanto a la carga alta, para la configuración de variables operativas establecidas no se logra el contenido de ácido sulfhídrico requerido por lo que la planta no es eficiente y requiere de modificaciones tales como aumentar la presión en la torre contactora o un filtro después de la torre el cual permita llegar a los estándares de calidad.

Al haber mayor cantidad de contaminantes en el gas dulce, es de esperarse una recuperación de metano mucho menor que repercute en una pérdida de gas por fondos lo cual aumenta la carga en equipos aguas abajo, un mayor duty en el rehervidor y una mayor inyección de agua de recuperación.

8.4 Esquema operativo final de la planta estudio

El proceso de endulzamiento de gas natural con aminas es un tratamiento altamente corrosivo y de gran consumo energético el cual es necesario en la cadena del gas donde además se presentan problemas operativos comunes los cuales deben ser solventados con medidas correctivas.

En el caso de la planta estudio, la amina empleada normalmente es una mezcla de MDEA/DEA en un proceso de absorción química y regeneración el cual requiere inyección de agua para reposición de solvente. Este proceso posee una alta eficiencia, pero con los análisis y realizados anteriormente se pudo vislumbrar el esquema de operación que favorece el proceso aumentando

la capacidad de carga de contaminantes ácidos, reduciendo la corrosión y aumentando el flujo de gas tratado.

El proceso presenta una mejora considerable incluyéndose la amina DIPA (40 %wt) en lugar de la mezcla original. Esta amina por otro lado, al cargarse en composiciones cercanas a 60 %wt permite conseguir un gas dulce con menor contenido de H₂S y una menor inyección de agua de reposición debido que la amina esta altamente concentrada al entrar a la torre contactora.

La planta también puede ser optimizada al reducirse la temperatura en la absorción hasta 10 °C manteniendo la presión elevada e incluyendo una conexión para la recirculación del gas producido por la expansión previa a la regeneración.

Todas estas modificaciones a la planta permiten mejorar el proceso en cuestión para aumentar el flujo de gas tratado donde para otras plantas o para otros campos productores de gas, los cuales presenten problemas de corrosión se puede emplear una metodología como la seguida en este trabajo de grado:

1. Análisis y descripción de la operación de endulzamiento actual
2. Identificación de las variables manipulables del proceso los cuales representen cambios significativos en la operación
3. Construcción de un modelo de simulación del proceso el cual sea representativo de las variables a estudiar
4. Simulación y análisis de cada una de las variables manipulables, identificadas previamente, teniendo en cuenta el parámetro de corrosión

5. Manipulación en planta de las variables operativas simuladas para llegar a los resultados previstos

9. CONCLUSIONES

El endulzamiento de gas posee 3 operaciones fundamentales para el proceso: la torre contactora, la torre de regeneración y la inyección de agua los cuales representan cambios significativos para conseguir un mayor flujo de gas y reducir la corrosión. También, las aminas son fundamentales en la absorción de contaminantes donde para un gas de mayor contenido de CO₂ se favorable emplear aminas primarias como la MEA y para un gas con mayor contenido de H₂S es más favorable emplear aminas terciarias como la MDEA.

La simulación desarrollada permitió identificar a la DIPA como la amina que aumenta un 9.2% la carga de contaminantes ácidos hasta 0,582 mol/mol, reduciendo a su vez la corrosión un 79.06% hasta 0.47 in/año.

La DEA, al igual que la DIPA es una amina secundaria que también aumenta capacidad de carga de contaminantes ácidos de la planta estudio que puede ser empleada pero que su corrosión es de 1.01 in/año lo cual representa una reducción del 24.44% de la operación normal, bastante alejado de la mejora esperada con la DIPA.

La temperatura de la torre contactora, la composición de la amina y el empleo del aprovechamiento del gas de proceso son variables operativas que se pueden modificar para aumentar el flujo de gas tratado y reducirse la corrosión. Por otro lado, la presión de la torre y temperatura de la regeneradora afectan de manera significativa la planta, pero en el caso de la planta estudio ya estaban en su punto óptimo por lo que no abordaron.

La inyección de agua de recuperación y la composición de azufre son las variables de mayor impacto ante las modificaciones operativas anteriormente mencionadas donde con una amina concentrada cerca al 60 %wt y una temperatura de 10 °C se consigue un gas dulce con $H_2S < 2$ ppm y una inyección de agua menor a 400 BPD equivalentes a un ahorro del 18%.

El esquema operativo óptimo para la planta de endulzamiento de estudio consiste en una amina DIPA concentrada, en un proceso de absorción a 10 °C a una presión elevada con una recirculación de gas, usado comúnmente para recobro, quema o generación.

La planta de aminas con DIPA permite un rango de operación con una composición de gases ácidos de entrada hasta 15% mol, manteniendo los límites seguros de operación además de los parámetros de comercialización y transporte.

Una metodología por seguir para analizar el proceso de endulzamiento con miras a reducir la corrosión y obtener mayor rendimiento se basa en 5 etapas de análisis y simulación, muy similar el empleado a lo largo de este proyecto de aplicación.

10. RECOMENDACIONES

Debido que el intercambiador de calor amina/amina y el rehervidor de la torre regeneradora son los de equipos de mayor requerimiento energético, es recomendable realizar una optimización para reducir la carga de estos equipos; que repercute en un menor OPEX.

Realizar un estudio de factibilidad al cambio de la MDEA-DEA empleada, por las aminas secundarias DIPA y DEA ya que cumplen con los objetivos propuestos en este trabajo.

Realizar un estudio de factibilidad sobre la propuesta hecha en la Figura 15, donde haya una recirculación de gas proveniente del separador previo al intercambiador amina/amina, para reinyectarlo a la torre contactora.

Analizar detalladamente la carga ácida máxima que permite la planta operar, manteniendo los estándares de comercialización y transporte de la CREG.

Referencias Bibliográficas

- Abdulrahman, R. K., S. I. M. and S. R. A. (2015). Reducing and Controlling the Hydrocarbon Emissions From Rich Amine Regenerator Units in the Natural Gas Sweetening Process: a Case Study and Simulation. *International Journal of Engineering and Advanced Technology Studies*, 3(2), 17–26.
- Abdulrahman, R. K., & Sebastine, I. M. (2013). Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmala field in Iraqi Kurdistan region. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 14, 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2013.06.005>
- Abdulrahman, R. K., Zangana, M. H. S., Ali, K. S., & Slagle, J. C. (2017). Utilizing mixed amines in gas sweetening process: A Kirkuk field case study and simulation. *2017 International Conference on Environmental Impacts of the Oil and Gas Industries: Kurdistan Region of Iraq as a Case Study, EIOGI 2017, 2018-Janua(4)*, 5–8. <https://doi.org/10.1109/EIOGI.2017.8267616>
- Abdulrahman, Ribwar K., & Zangana, M. H. S. (2020). The Effects of Amine Type and Lean Amine Temperature on Gas Sweetening Processes. *Aro-the Scientific Journal of Koya University*, 8(2), 78–81. <https://doi.org/10.14500/aro.10738>
- Al-Lagtah, N. M. A., Al-Habsi, S., & Onaizi, S. A. (2015). Optimization and performance improvement of Lekhwair natural gas sweetening plant using Aspen HYSYS. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 367–381. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.06.030>
- Bezzo, F., Patel, M., & Domingues, L. (2017). *Modelling of natural gas sweetening and dehydration processes*. 39–53.

- Darani, N. S., Behbahani, R. M., Shahebrahimi, Y., Asadi, A., & Mohammadi, A. H. (2021). Simulation and optimization of the acid gas absorption process by an aqueous diethanolamine solution in a natural gas sweetening unit. *ACS Omega*, *6*(18), 12072–12080. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00744>
- Etoumi, A. E., Alhansh, M. R., Almabrouk, M. M., & Mansour, M. (2021). Performance Improvement of Gas Sweetening Units by Using a Blend of MDEA / PZ. *Chemical Engineering Transactions*, *86*(February), 1057–1062. <https://doi.org/10.3303/CET2186177>
- Fabbri, P., Signor, S., Grazia Grottoli, M., Manenti, F., Cagnacci, A., & Cedro, S. (2010). Project design and control considerations on gas sweetening processes. *Chemical Engineering Transactions*, *21*, 973–978. <https://doi.org/10.3303/CET1021163>
- Fouad, W. A., & Berrouk, A. S. (2013). Using mixed tertiary amines for gas sweetening energy requirement reduction. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, *11*, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.07.003>
- Gas Processors, & Suppliers Association. (2004). Engineering Databook. *Sherlock's Diseases of the Liver and Biliary System, 12th Edition*, 1–771. <https://doi.org/10.1002/9781444341294>
- Gunasekaran, P., Veawab, A., & Aroonwilas, A. (2013). Corrosivity of single and blended amines in CO₂ capture process. *Energy Procedia*, *37*, 2094–2099. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.088>
- Khakdaman, H. R., Zoghi, A. T., & Abdi, M. A. (2005). *Predicting amine blend*. 0–3.
- Khakdaman, H., Zoghi, A., Abedinzadegan, M., & Ghadirian, H. (2008). Revamping of Gas Refineries using amine blends. *International Journal of Engineering*, *19*(3), 27–32.
- Kidnay, Arthur J & Parrish, W. R. (2006). Fundamentals of Natural Gas Processing mechanical engineering. *Taylor & Francis Group*.

- Kittel, J., Idem, R., Gelowitz, D., Tontiwachwuthikul, P., Parrain, G., & Bonneau, A. (2009). Corrosion in MEA units for CO₂ capture: Pilot plant studies. *Energy Procedia*, 1(1), 791–797. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.105>
- Lunsford, K. M., & Bullin, J. a. (2006). Optimization of Amine Sweetening Units. *Bryan Research and Engineering, Inc.*, 1–14. [http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Optimization of Amine Sweetening Units.pdf](http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Optimization_of_Amine_Sweetening_Units.pdf)
- Øi, L. E., Brathen, T., Berg, C., Brekne, S. K., Flatin, M., Johnsen, R., Moen, I. G., & Thomassen, E. (2014). Optimization of configurations for amine based CO₂ absorption using Aspen HYSYS. *Energy Procedia*, 51(1876), 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.026>
- Reza, M., Omid, H., Hamidreza, B., Abdolali, M., & Shahram, R. (2011). Mixed Amines Application in Gas Sweetening Plants. *Chemical Engineering Transactions*, 24, 265–270. <https://doi.org/10.3303/CET1124045>
- Sarker, N. K. (2015). Theoretical effect of concentration , circulation rate , stages , pressure and temperature of single amine and amine mixture solvents on gas sweetening performance. *El Sevier*. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.08.004>
- Stewart, M., & Arnold, K. (2011). Gas Sweetening and Processing Field Manual. In *El Sevier*.
- Sulaiman, M. M., Matloub, F. K., & Shareef, Z. N. (2018). Simulation and optimization of natural gas sweetening process: A case study of Ng sweetening unit designed by CHEN group in the Gulf of Mexico. *AIP Conference Proceedings*, 2030(November). <https://doi.org/10.1063/1.5066716>
- Thomas, M., & Sreekumar, P. (2020). Improve the safety and efficiency of natural gas

sweetening units. *Hydrocarbon Processing*, 99(16), 63–66.

Zahid, U., Al Rowaili, F. N., Ayodeji, M. K., & Ahmed, U. (2017). Simulation and parametric analysis of CO₂ capture from natural gas using diglycolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 57, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.12.016>

Apéndices

Apéndice A

	Nombre del Artículo	Composición Amina [%wt]	Referencia
DEA	The Effects of Amine Type and Lean Amine Temperature on Gas Sweetening Processes	28,5	(Ribwar K. Abdulrahman & Zangana, 2020)
	Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmala field in Iraqi Kurdistan region	35	(R. K. Abdulrahman & Sebastine, 2013)
	Utilizing mixed amines in gas sweetening process: A Kirkuk field case study and simulation	28,5	(R. K. Abdulrahman et al., 2017)
	Simulation and optimization of the acid gas absorption process by an aqueous diethanolamine solution in a natural gas sweetening unit	28	(Darani et al., 2021)
	Revamping of Gas Refineries using amine blends	20	(H. Khakdaman et al., 2008)
MDEA	Project design and control considerations on gas sweetening processes	40	(Fabbri et al., 2010)
	The Effects of Amine Type and Lean Amine Temperature on Gas Sweetening Processes	50	(Ribwar K. Abdulrahman & Zangana, 2020)
	Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmala field in Iraqi Kurdistan region	35	(R. K. Abdulrahman & Sebastine, 2013)
	Utilizing mixed amines in gas sweetening process: A Kirkuk field case study and simulation	50	(R. K. Abdulrahman et al., 2017)
	Optimization and performance improvement of Lekhwair natural gas sweetening plant using Aspen HYSYS	41	(Al-Lagtah et al., 2015)
	Optimization of configurations for amine based CO ₂ absorption using Aspen HYSYS	29	(Øi et al., 2014)

MEA	Reducing and Controlling the Hydrocarbon Emissions From Rich Amine Regenerator Units in the Natural Gas Sweetening Process: a Case Study and Simulation	35	(Abdulrahman, R. K., 2015)
	Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmala field in Iraqi Kurdistan region	15	(R. K. Abdulrahman & Sebastine, 2013)
	Theoretical effect of concentration , circulation rate , stages , pressure and temperature of single amine and amine mixture solvents on gas sweetening performance	10	(Sarker, 2015)
	Simulation and optimization of natural gas sweetening process: A case study of Ng sweetening unit designed by CHEN group in the Gulf of Mexico	15	(Sulaiman et al., 2018)
DIPA	Theoretical effect of concentration , circulation rate , stages , pressure and temperature of single amine and amine mixture solvents on gas sweetening performance	40	(Sarker, 2015)
TEA	Using mixed tertiary amines for gas sweetening energy requirement reduction	45	(Fouad & Berrouk, 2013)
DGA	Theoretical effect of concentration , circulation rate , stages , pressure and temperature of single amine and amine mixture solvents on gas sweetening performance	50	(Sarker, 2015)
	Simulation and parametric analysis of CO ₂ capture from natural gas using diglycolamine	50	(Zahid et al., 2017)
MDEA/DEA	Revamping of Gas Refineries using amine blends	29/20	(H. Khakdaman et al., 2008)
	Mixed Amines Application in Gas Sweetening Plants	23,7/23,7	(Reza et al., 2011)
	The Effects of Amine Type and Lean Amine Temperature on Gas Sweetening Processes	30/10	(Ribwar K. Abdulrahman & Zangana, 2020)
	Project design and control considerations on gas sweetening processes	30/10	(Fabbri et al., 2010)
	Mixed Amines Application in Gas Sweetening Plants	39,5/8	(Reza et al., 2011)

MDEA/MEA	Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmala field in Iraqi Kurdistan region	30/10	(R. K. Abdulrahman & Sebastine, 2013)
	Simulation and optimization of natural gas sweetening process: A case study of Ng sweetening unit designed by CHEN group in the Gulf of Mexico	30/15	(Sulaiman et al., 2018)
MDEA/PZ	Performance Improvement of Gas Sweetening Units by Using a Blend of MDEA / PZ	49,8/0,2	(Etoumi et al., 2021)
	Simulation and optimization of natural gas sweetening process: A case study of Ng sweetening unit designed by CHEN group in the Gulf of Mexico	30/3	(Sulaiman et al., 2018)
MDEA/TEA	Using mixed tertiary amines for gas sweetening energy requirement reduction	40/5	(Fouad & Berrouk, 2013)
DGA/MEA	Theoretical effect of concentration , circulation rate , stages , pressure and temperature of single amine and amine mixture solvents on gas sweetening performance	5/20	(Sarker, 2015)