

**MEJORAMIENTO DE LA EFICIENCIA DE LAS PLANTAS DE
ENDULZAMIENTO DE GAS EN CUSIANA.**

CARLOS ANDRES PEREZ BALAGUERA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERIA DEL GAS
BUCARAMANGA**

2013

**MEJORAMIENTO DE LA EFICIENCIA DE LAS PLANTAS DE
ENDULZAMIENTO DE GAS EN CUSIANA.**

CARLOS ANDRES PEREZ BALAGUERA

**Trabajo de grado presentado para optar al título de
ESPECIALISTA EN INGENIERIA DEL GAS**

Ms.C NICOLAS SANTOS SANTOS

DIRECTOR

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERIA DEL GAS
BUCARAMANGA**

2013

AGRADECIMIENTOS

A mi esposa **Amanda** por todo su apoyo durante el desarrollo de este trabajo. A mis hijos **Carlos Daniel** y **Andrés Santiago** por saber entender el propósito de esta monografía y así ceder parte del tiempo que debía compartir con ellos. A los operadores de la planta de gas de Cusiana quienes me dieron todo su apoyo, recibieron con agrado los entrenamientos y pusieron en práctica todas las recomendaciones. A Ulises y Juanita por todo el soporte técnico.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	13
1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROYECTO	15
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	15
1.2 OBJETIVO GENERAL	18
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2 CONTEXTO TEÓRICO.....	19
2.1 ENDULZAMIENTO DEL GAS	22
2.2 AMINAS.....	25
2.2.1 MEA (MONOETANOLAMINA).....	27
2.2.2 DGA (DIGLICOLAMINA).....	29
2.2.3 DEA (DIETANOLAMINA).....	31
2.2.4 DIPA (DIISOPROPANOLAMINA).....	34
2.2.5 ADIP DIISOPROPANOLAMINA ACTIVADA.....	34
2.2.6 MDEA (METILDIETANOLAMINA).....	36
2.2.7 AMDEA (METILDIETANOLAMINA, ACTIVADA).....	37
3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO EN PLANTA DE AMINA CUSIANA	41
3.1 CARACTERÍSTICAS DEL GAS DE ENTRADA	43
3.2 TORRE ABSORBEDORA	45
3.3 SEPARADOR DESGASIFICADOR (flash tank).....	46
3.4 FILTROS	46
3.5 INTERCAMBIADOR DE CALOR (Amina rica / Amina pobre)	47
3.6 TORRE REGENERADORA (Stripper).....	48
3.7 AEROENFRIADOR Y TANQUE DE ALMACENAMIENTO.....	49
4 PARAMETROS DE OPERACIÓN.....	51
4.1 CONCENTRACION DE LA SOLUCION DE AMINA.....	51
4.2 RELACION MOLAR (CO_2/Amina).....	53
4.3 ALGORITMO PARA CARCULAR LA CARGA ÁCIDA EN AMINA RICA.....	56
4.4 FLEXIBILIDAD OPERATIVA.....	58
4.4.1 TEMPERATURA DE AMINA POBRE.....	58
4.4.2 PRESION EN LA TORRE ABSORBEDORA.....	59
4.4.3 FLUJOS EN LA TORRE ABSORBEDORA.....	60
4.4.4 TEMPERATURA EN LA CIMA (DOMO) DE LA REGENERADORA.....	61
4.5 RELACION DE REFLUJO EN TORRE REGENERADORA.....	61
4.5.1 PRUEBA DE RELACION DE REFLUJO EN REGENERADORA 1.....	63
4.5.2 PRUEBA DE RELACION DE REFLUJO EN REGENERADORA 2.....	65
5 PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN	67
5.1 PREPARACION PARA ARRANQUE.....	67
5.2 OPERACIÓN NORMAL.....	69
5.3 PARADAS DE EMERGENCIA.....	71
6 RESULTADOS	73
6.1 REGENERACION OPTIMA DE AMINA POBRE.....	73
6.2 RELACION MOLAR O CARGA ACIDA EN AMINA RICA.....	74
6.3 EVENTOS DE PARADA DE PLANTA POR ESPUMA O CORROSION.....	

.....	75
6.4MEJORA EN ABSORCION Y REDUCCION DE PERDIDAS DE AMINA.	
.....	78
CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFÍA.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de la planta de gas Cusiana y sus campos asociados.	19
Figura 2. Diagrama de Bloques general del proceso de gas en Cusiana.	20
Figura 3. Diagrama de transferencia de masa entre dos fases.	25
Figura 4. Diagrama con los principales equipos que componen la planta de amina 1.	42
Figura 5. Perfil de temperatura en torres absorbedoras estimado desde 2008 a 2012.	55
Figura 6. Perfil de temperatura actual en las absorbedoras con relación molar $0,37 \text{ mol/mol}$	56
Figura 7. Relación de flujos ideales dentro de la torre absorbedora.	61
Figura 8. Correlación de relación de reflujo en la regeneradora.	64
Figura 9. Prueba de Relación de Reflujo en torre regeneradora unidad amina 1.	65
Figura 10. Prueba de Relación de Reflujo en torre regeneradora unidad amina 2.	66
Figura 11. Carga ácida de amina pobre.	73
Figura 12. Carga ácida de amina rica. Unidad 1.	74
Figura 13. Carga ácida de amina rica. Unidad 2.	75
Figura 14. Número de eventos de espuma y corrosión que causaron pérdidas.	76
Figura 15. Hierro disuelto en amina pobre. Unidad 1.	77
Figura 16. Hierro disuelto en amina pobre. Unidad 2.	77
Figura 17. Especificaciones de CO_2 a la salida de las plantas.	78
Figura 18. Consumo de amina desde el año 2009.	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Cromatografía del gas en base seca.....	43
Tabla 2. Cromatografía normalizada; incluye H ₂ O y H ₂ S.	44
Tabla 3. Análisis cromatográfico completo de amina pobre.	52
Tabla 4. Variables para cálculo.	57

GLOSARIO.

aMDEA: Metildietanolamina adicivada.

Amina Pobre: Solución de amina casi libre de gases ácidos, después de un proceso de regeneración.

Amina Rica: Solución de amina contaminada con gases ácidos después de un proceso de absorción.

Dew Point: Punto de rocío.

Gas ácido: Gas que concentra el H₂S y el CO₂.

Gas agrio: Gas que contiene más de 4 ppm de H₂S y menos de 2% de CO₂.

Gas dulce: Gas que contiene menos de 4 ppm de H₂S y menos de 2% de CO₂.

Gpm: Galones por minuto.

MMscfd: Unidad Inglesa de flujo de gas en Millones de pies cúbicos por día.

Pasivación: Es la formación de una película sobre la superficie de un metal, que lo enmascara en contra de la acción de agentes corrosivos.

ppm: Partes por millón.

psig: Unidad de presión en libras por pulgada cuadrada manométrica.

Pulg H₂O: Unidad de presión en pulgadas de agua.

RUT: Reglamento único de Transporte.

Turboexpander: Es una turbina donde un gas a alta presión es expandido para producir trabajo que es normalmente usado para mover un compresor centrífugo.

RESUMEN

TITULO: MEJORAMIENTO DE LA EFICIENCIA DE LA PLANTA DE ENDULZAMIENTO DE GAS EN CUSIANA*.

AUTOR: CARLOS ANDRES PEREZ BALAGUERA**

PALABRAS CLAVE: Amina, endulzamiento de gas, carga ácida, relación de reflujo, presión parcial, sales térmicamente estables.

El gas natural es un recurso que debido a sus características combustibles se le ha dado una amplia gama de aplicaciones, para que este combustible pueda ser utilizado es requiere de un proceso de purificación denominado endulzamiento para eliminar los compuestos indeseables que contiene al extraerse de los yacimientos.

El diseño de plantas de amina para tratamiento de gas frecuentemente se realiza en un escenario optimista donde se consideran flujos estables sin fracciones pesadas de hidrocarburos ni la degradación acumulada en la solución de amina; sin embargo, este escenario no se presenta en la realidad. En el campo Cusiana ubicado en el departamento de Casanare, principal proveedor de gas al centro y sur de Colombia que cubre el 30% del consumo nacional, la operación de las plantas de gas presenta una frecuente variación en la demanda de gas, por lo tanto, los flujos varían a través de las plantas de amina y se requiere realizar un seguimiento estricto para ajustar cada una de las variables de operación que afectan el tratamiento de endulzamiento de gas.

Este trabajo tiene como objetivo presentar cómo mediante una evaluación y seguimiento riguroso de las variables que afectan el desempeño de la torre absorbidora (carga ácida) y la torre regeneradora (relación de reflujo) en la planta de amina de Cusiana, se mejora la eficiencia de esta planta, mostrando mejor confiabilidad y una drástica reducción en los consumos de amina y de la corrosión, que finalmente significan reducción de los costos de operación, lo que representa beneficios operativos y económicos para la compañía.

* * Monografía

** Especialización en Ingeniería del Gas, Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander. Director, Ing. Nicolas Santos Santos.

ABSTRACT

TITLE: IMPROVING OF EFFICIENCY IN PLANT OF GAS SWEETENING IN CUSIANA *

AUTOR: CARLOS ANDRES PEREZ BALAGUERA **

KEYWORDS: Amine, Gas sweetening, Acid load, Reflux ratio, Partial pressure, Thermally stable salts.

Natural gas is a resource, that due to its feature fuel has been given diverse applications, for that this fuel can be used, it requires a purification process for removing undesirable compounds that the gas contain since the reservoirs, this process is known like gas sweetening.

Design the amine plant for gas processing is often performed in an optimistic scenario where are considered stable flows without heavy hydrocarbon fractions neither degradation accumulated in the amine solution; however, this scenario does not occur in reality. In Cusiana field, located in the department of Casanare, main gas supplier to central and southern Colombia that covers 30% of national consumption, the operation of the gas plant has a common variation in gas demand, therefore, the flows vary through amine plants and requires strict track to adjust each of the operating variables that affect of gas sweetening treatment.

This work aims to present how through the evaluation and rigorous control of variables affecting the performance of the absorber tower (acid load) and regenerating tower (reflux ratio) in the Cusiana amine plant, improving efficiency in this plant, showing better reliability and a great reduction in the consumption of amine and of corrosion, that mean reducing operating costs, representing operational and economic benefits for the company.

* Monograph

** Gas Engineering Specialization, Engineering Petroleum School, Santander Industrial University. Director, Eng. Nicolas Santos Santos.

INTRODUCCIÓN

Las plantas de endulzamiento en Cusiana presentan altos costos de mantenimiento e inspección, altos costos operacionales por la continua pérdida de amina, y baja eficiencia en su tratamiento evidenciándose en las reducciones de ventas de gas por estar fuera de especificaciones. Cuando se menciona la eficiencia en las plantas, se asocia también a la optimización de recursos y a llevar los costos operativos a sus valores estimados en el diseño que corresponden a costos promedios que maneja el mismo tipo de industria basados en la medición del desempeño y otras variables tales como:

1. Disponibilidad y confiabilidad de gas para ventas.
2. Consumos de amina y antiespumantes
3. Cambio y consumo de filtros.
4. Reparación de tuberías y equipos.
5. Frecuencia de inspecciones por daños de corrosión.
6. Contaminación al medio ambiente y consumo de agua en la operación.

Se requiere, por lo tanto entrelazar todas las variables en un procedimiento de tal forma que todas apunten a mejorar la eficiencia en estas unidades, a disminuir los costos tanto de operación como de mantenimiento y mejorar la confiabilidad de la planta y disponibilidad de gas con las especificaciones para venta al interior del país.

Este documento tiene como propósito establecer un procedimiento de operación de las plantas de amina, que permita reducir las pérdidas de amina, las tasas de corrosión, y aumentar la cantidad de gas tratado. Para ello en el capítulo 2 se presenta el contexto teórico para orientar al lector respecto a los conceptos necesarios para comprender el proceso. En el capítulo 3, 4 y 5 se realiza la descripción del proceso en la planta de amina de Cusiana, se presentan los parámetros de operación y procedimiento de operación. En el

capítulo 6 se presentan los resultados de la optimización y finalmente se exponen las conclusiones del desarrollo de este trabajo, y que aportarán a la planta de Cusiana mejores parámetros de operación.

1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROYECTO

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Encontrar la causa de los problemas operacionales en plantas de amina, por lo general, es un proceso de ensayo y error. A menudo, la causa es tan obvia que pudiera pasarse por alto. El procedimiento actual de operación define muy claramente la alineación de válvulas y sus sistemas de protección; pero no tiene claridad sobre la estrecha relación que debe existir entre los flujos, la composición del gas, la carga ácida y los perfiles de temperatura que deben tener las torres de tratamiento. Los proceso de endulzamiento con amina, requieren rigurosidad en el manejo de sus variables; pues aunque exista buena flexibilidad operativa en los equipos, no se puede modificar una variable y desconocer las demás. Es decir; cuando se requiera realizar un ajuste por variaciones en la producción, o por variaciones en la composición, es necesario ajustar todas las variables involucradas en las plantas y monitorearlos siguientes resultados:

Formación de espuma: La formación de espuma ocurre en la absorbedora y en la regeneradora. Esto ha generado en Cusiana derrames de solución por el tope de la regeneradora. La espuma se puede detectar por bajo nivel en los tanques del proceso, por alta diferencial de presión a través de la torre que presenta espuma, o se puede predecir por análisis de laboratorio. Con frecuencia, la formación de espuma se debe a sucios o fragmentos metálicos en la solución, hidrocarburos líquidos en la amina, ácidos orgánicos, exceso de productos de degradación en la solución y/o una solución de amina mal regenerada.

Demanda energética en el rehervidor de la regeneradora: La demanda energética depende directamente de la cantidad de gases ácidos a remover. Y

se ve reflejada en la energía gastada en el rehervidor para desprender la molécula de CO₂ de las moléculas de amina y se mide indirectamente con la relación de reflujo en el tope de la regeneradora. Actualmente la energía calórica para el sistema de endulzamiento en Cusiana depende de un sistema cerrado de circulación de agua caliente. Este sistema de agua caliente también tiene otros clientes o usuarios que tienen mucha variación en lo que a demanda de energía se refiere y provocan que las plantas de amina varíen en su control de temperatura. Esto hace que la regeneración no sea constante y el proceso de regeneración se está completando fuera del regenerador provocando corrosión y espumamiento.

Gas ácido residual en la solución de amina pobre o regenerada: Este fenómeno también es conocido como alta carga ácida y se mide en laboratorio en unidades de moles de ácidos dividido en moles de amina ($\text{molCO}_2/\text{molAmina}$) y es el efecto causado por una mala regeneración de la amina llevándola a desprender las moléculas de CO₂ en las tuberías y equipos causándoles corrosión y espuma.

Tasa de corrosión: Durante los últimos años, las roturas debido a corrosión por fatiga (estrés) han empezado a ser preocupantes. Este tipo de corrosión es el más difícil de detectar. También es más peligrosa, porque puede permitir el escape del gas. Las fallas de corrosión por fatiga, por lo general, ocurren en los mismos sitios donde antes ha aparecido una corrosión generalizada.

La corrosión por fractura (crevice) frecuentemente ocurre antes que la corrosión por fatiga. Se pensaba que las fallas de corrosión por fatiga se presentaban únicamente en las plantas de MEA, sin embargo pueden ocurrir con todos los solventes alcalinos. El alivio de tensión (alivio térmico) en los recipientes y tuberías es muy beneficioso porque retarda el apareamiento de este tipo de corrosión.

Los cloruros en las aminas pueden ocasionar la corrosión por fatiga del acero inoxidable. Los cloruros también generan espuma y escama en los equipos. Normalmente entran con el agua de reposición y en los neutralizantes que poseen un contenido alto de cloruros. Las sales que generan la corrosión por fatiga en el acero inoxidable, normalmente llegan con el agua de reposición. El oxígeno presente en el gas de alimentación es atrapado también por la solución de amina oxidándola parcialmente y formando productos corrosivos como la bicina. También la entrada de oxígeno al solvente se debe a que la solución de amina ha estado expuesta al contacto con el aire en los tanques de almacenamiento o en las transferencias o tanqueos cuando viene del proveedor. El oxígeno también reacciona con el H₂S presente en la solución y forma azufre libre, el cual genera corrosión severa. Las sales térmicamente estables también pueden causar corrosión y espumaje. Una manera de neutralizar estas sales que se usa en Cusiana es el uso de una resina de intercambio iónico que usa soda caustica para su regeneración. En la medida que se disminuya el uso de esta planta para intercambio iónico, se disminuye el riesgo de inyectar soda caustica a la solución de amina.

Normalmente la corrosión generalizada es medida como el desgaste de las tuberías y equipos en milésimas de pulgada por año (mpy) y depende directamente de la cantidad de gas ácido en la amina rica y el gas ácido residual en la amina pobre. Este CO₂ y H₂S en exceso son liberados fácilmente si la cantidad de moléculas de amina no son suficientes (molAmina/molAcidos) y las moléculas de CO₂ y H₂S sueltas a altas temperaturas son las que reaccionan con el agua y la misma amina generando corrosión y sus productos derivados. Otros factores como la descomposición o degradación de la misma amina, reacciones secundarias, contribuyen a la corrosión. Cuando una o varias de estas variables se sale de control, obliga a que la operación reduzca su producción para tratar de minimizar los impactos. El control riguroso de estas variables es fundamental para mejorar la eficiencia de las plantas de

amina y afecta significativamente la disponibilidad de gas para ventas y los costos asociados a la operación.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Mejorar la eficiencia de las plantas de endulzamiento de gas en Cusiana, estableciendo un procedimiento de operación de las plantas de amina, que permita reducir las pérdidas de amina, disminuir las tasas de corrosión, y aumentar la cantidad de gas tratado.

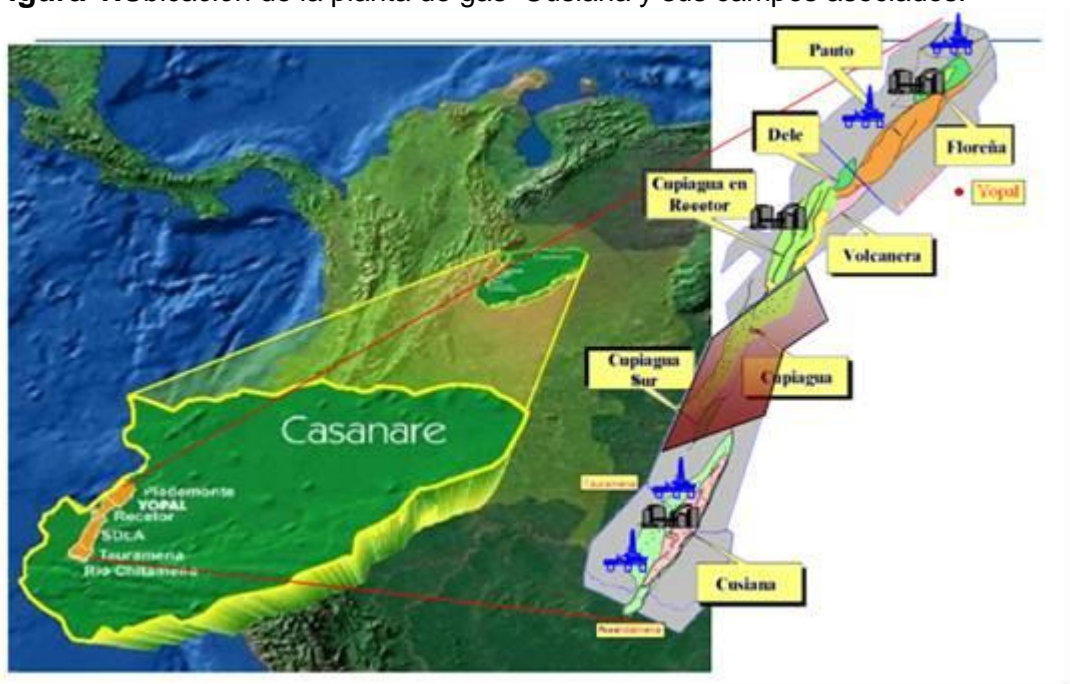
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Crear algoritmo para calcular la carga ácida de la amina rica que sale de la torre absorbadora.
- Verificar el rango de flexibilidad operativa que le permite al operador mover sus variables sin afectar el perfil de temperatura de la torre absorbadora.
- Realizar prueba de relación de reflujo y generar curva para buscar el punto más eficiente.

2 CONTEXTO TEÓRICO.

El campo Cusiana ubicado en el departamento de Casanare (figura 1) es el principal proveedor de gas al centro y sur de Colombia, cubriendo un 30% del consumo nacional.

Figura 1. Ubicación de la planta de gas Cusiana y sus campos asociados.

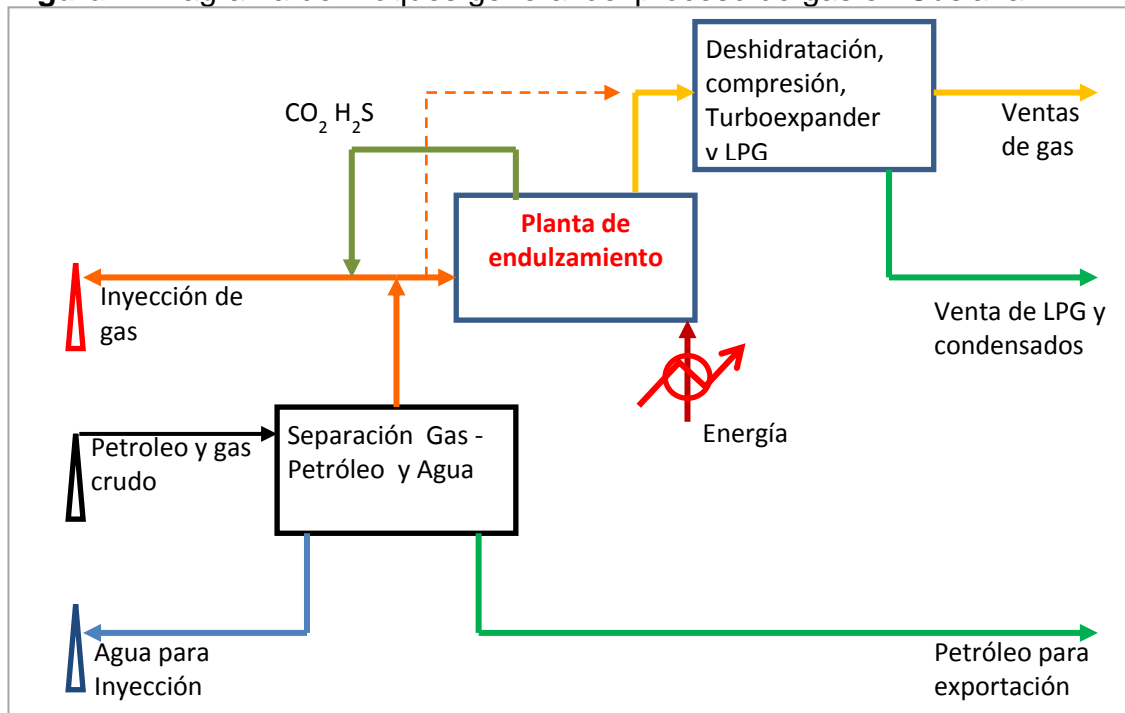


Fuente: Equión – Energía.

El gas producido en Cusiana, es un gas asociado a crudo que luego de un proceso de separación entre el petróleo crudo y el gas, el 65% del gas (650 MMscfd) es reinyectado al yacimiento para mantener su presión; y el 35% restante (350MMscfd) se somete a un tratamiento para retirar sus contaminantes hasta cumplir las condiciones RUT para poder ser transportado y comercializado como gas natural al interior del país. Los condensados que se recuperan en los procesos de enfriamiento, se fraccionan en LPG y condensado estabilizado para ser comercializados en estado líquido (figura 2).

Los 350 MMscfd de gas agrio a 500 psig se envían para el tratamiento de ventas, y en el proceso de endulzamiento con amina se le reducen los gases ácidos (CO_2 y H_2S) desde un 5,4% mol hasta 1,9% mol.

Figura 2. Diagrama de Bloques general del proceso de gas en Cusiana.



Fuente: El Autor.

En este sistema de endulzamiento, se circula una solución de amina pobre (45% de amina y 55% de agua) que entra por la parte superior de la torre absorbadora y baja por sus 23 platos en contracorriente con el gas que asciende dejando sus moléculas de CO_2 y H_2S en la amina rica que sale por la parte inferior de la torre. La solución de amina rica entra en un proceso de regeneración a baja presión y altas temperaturas donde se le remueve el CO_2 y el H_2S , y queda nuevamente disponible para ser enviada como solución de amina pobre en un circuito cerrado hacia la torre absorbadora. En estos procesos de absorción y desorción entre amina y gases ácidos existe una gran tendencia a la generación de espuma ayudado por la presencia de hidrocarburos pesados y algunos sólidos; estos sólidos son los responsables

de dar estabilidad a la espuma haciendo difícil su ruptura y obligando a la aplicación de un antiespumante.

Por las propiedades fisicoquímicas de los fluidos y de los materiales usados en la planta, el proceso es altamente corrosivo y requiere mantener un control estricto a la corrosión. De no hacerlo, se podría corroer rápidamente la mayoría de la planta que se construyó con materiales de acero al carbono.

En la industria del endulzamiento del gas ya se ha realizado un amplio trabajo para entender los mecanismos de corrosión en estos sistemas de aminas, así como también las acciones correctivas tomadas para mejorar la operación y la confiabilidad de las plantas.

Se reconoce que los principales agentes corrosivos son los gases ácidos (H_2S y CO_2) que son la principal razón para la existencia de los sistemas de amina. Sin embargo, desde que el mismo gas ácido pueda formar una capa protectora (magnetita), la atención se debe enfocar en no dejar remover esa capa protectora y en otros factores que contribuyen a la corrosión tales como las altas temperaturas del proceso, las altas velocidades y las sales térmicamente estables quienes son responsables de incrementar la naturaleza corrosiva de la solución de amina y de muchos de los problemas operativos,

En esta planta de amina, los fenómenos de espuma se deben mantener bajo control, evaluando continuamente la calidad del gas, la calidad de la solución de amina, la transferencia de masa y las variables de proceso, cuidando que las reacciones de absorción y desorción se completen en el lugar exacto en el que fue diseñado para cada torre. Todas las acciones que se realicen para mantener en control la formación de espuma sirven en gran medida para el control de corrosión; por tal razón se debe hacer seguimiento estricto a:

- Relación molar entre la solución de amina y los gases ácidos a absorber.

- Concentración de amina y agua en la solución.
- Perfil de temperatura dentro de la torre absorbedora.
- Temperatura de aproximación a la torre regeneradora.
- Relación de reflujo de la torre regeneradora.
- Balance de carga ácida en la solución de amina pobre saliente de la torre regeneradora.
- Contenido de sólidos.
- Estado de pasivación de las tuberías y equipos de acero al carbono.

2.1 ENDULZAMIENTO DEL GAS

Endulzamiento es el término generalmente aplicado al grupo de procesos que son usados para remover H₂S, CO₂ y otros componentes ácidos de corrientes de gas natural o condensado.

En el mundo existen diferentes procesos para retirar los gases ácidos del gas natural (endulzamiento); entre ellos tenemos procesos de adsorción con lechos sólidos, procesos de permeación de gas a través de membranas, procesos de conversión directa de H₂S a azufre, procesos con solventes físicos, procesos con solventes químicos, procesos con solventes híbridos (físicos y químicos) y para algunos casos especiales se usan procesos criogénicos. Adicionalmente la industria y la ciencia no paran en la investigación de nuevas formas de retirar los gases ácidos del gas natural y es así que actualmente se adelantan pruebas para retirar el CO₂ mediante separadores supersónicos.

Las especificaciones del gas de venta en Colombia se regulan mediante la resolución CREG 071 de 1999 (RUT) que exige entre otras cosas, un muy bajo contenido de H₂S (< 4 ppmv) y CO₂ (< 2% vol); Esto es porque el H₂S es

extremadamente tóxico. Además, el H₂S es corrosivo en tuberías de acero al carbono en presencia de agua y puede inducir corrosión por estrés en las mismas tuberías de acero al carbón a altas presiones. El CO₂ también es altamente corrosivo en presencia de agua; pero además de las exigencias regulatorias del gas de ventas, también se remueve para prevenir la formación de sólidos (congelamiento) en otros procesos que se le realizan al gas natural y que funcionan a bajas temperaturas y altas velocidades como es el caso de la remoción de líquidos para el control de dew point con turboexpander, o en los procesos criogénicos para licuar el gas natural (-260°F). El CO₂ removido también se aprovecha inyectándolo en los yacimientos para mejorar los recobros de petróleo, o dándole otros usos comerciales.

Dentro de los procesos que son usados para endulzamiento de grandes volúmenes de gas natural, el de absorción ha sido el más común para remover H₂S y CO₂; sin embargo la tecnología de membranas ha mejorado y están teniendo buena aceptación en la industria. Se debe ser bien riguroso en la evaluación al momento de seleccionar el tipo de membranas.

Los procesos de absorción pueden ser químicos, físicos o un híbrido de estos dos y esto depende principalmente del tipo de solvente que se use. La principal diferencia es, que en el primero existe una reacción química entre el ácido a remover y el solvente; y en el segundo el gas ácido se disuelve en el solvente físico.

La selección del mejor proceso de endulzamiento depende de muchos factores; entre los cuales se destacan:

- Las condiciones de flujo (Presión, Temperatura, Flujo).

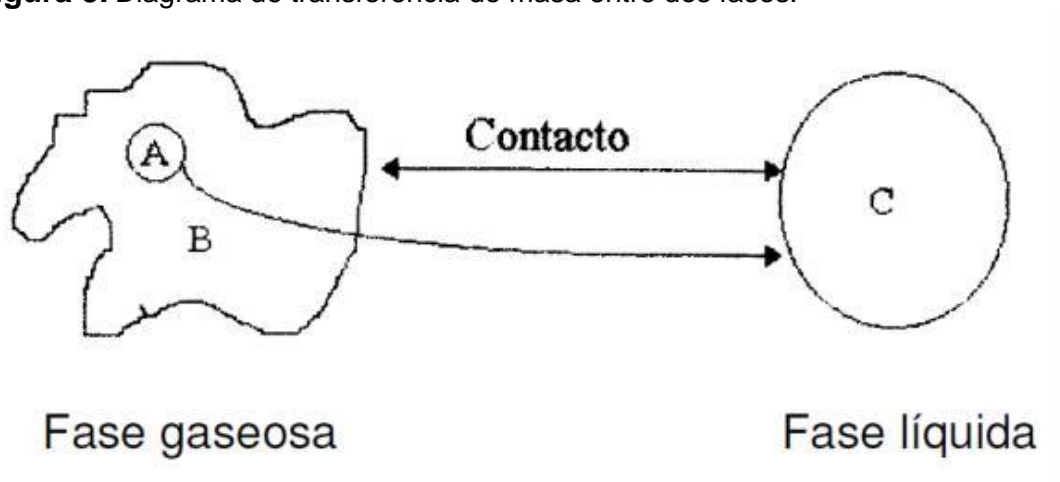
- La composición del gas de alimentación (cantidad de gas ácido y su presión parcial, contenido de mercaptanos, contenido de hidrocarburos pesados en el gas).
- Relación entre H_2S/CO_2 y la selectividad del solvente.
- Los requerimientos específicos del gas dulce (máximo permitido por la regulación, o la exigencia de mi proceso aguas abajo)
- la disposición final del gas ácido removido (depende de la cantidad, de las políticas ambientales de las mismas empresas y de la regulación ambiental).
- Depende de la ubicación (las operaciones costa afuera tienen limitantes como: peso de las estructuras, altura de las torres y el manejo de inventarios del solvente).
- El costo de la energía para los procesos de regeneración.

Algunas aplicaciones menos comunes donde el gas está en el límite de las especificaciones de uso o ligeramente por encima (ej: para bajar de 5 ppm a 4 ppm de H_2S), no se requiere una infraestructura costosa para endulzamiento; basta con inyectar a alta presión y en forma de spray, un secuestrante de H_2S en el centro del tubo de gas, aguas arriba de un separador de líquidos. Para este caso, como secuestrante se puede usar una amina con alta selectividad al H_2S .

La absorción es una operación unitaria de transferencia de masa, en la cual una mezcla gaseosa se pone en contacto con un líquido, a fin de disolver de manera selectiva uno o más componentes del gas y de obtener una solución de éstos en el líquido (purificación de una corriente gaseosa). De acuerdo a la figura 3 un soluto A o varios solutos se absorben de la fase gaseosa y pasan a la líquida por medio de absorción. Este proceso implica una difusión molecular

turbulenta o una transferencia de masa del soluto A, a través del gas B, que no se difunde y ésta en reposo, hacia un líquido C, que también está en reposo.

Figura 3. Diagrama de transferencia de masa entre dos fases.



Fuente: Tesis de Pedro López de la universidad Veracruzana.

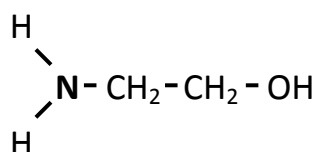
Particularmente en los procesos de endulzamiento con solventes químicos, existe comercialmente una variedad de productos a base a aminas, dentro de las que se destacan la MEA, DGA, DEA, DIPA, ADIP, MDEA, aMDEA y UCARSOL. En este trabajo se analizará de manera específica un proceso de endulzamiento con aMDEA (metildietanolamina activada), en la planta de gas de Cusiana.

2.2 AMINAS

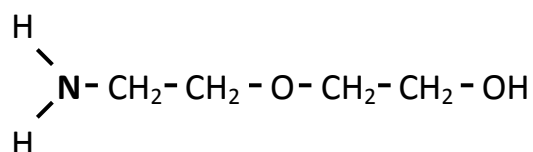
Desde su estructura orgánica y su geometría molecular en la química orgánica, las aminas se consideran un grupo funcional y se dividen en aminas primarias, secundarias y terciarias; para denotar su diferencia desde su fórmula, basta con mirar el átomo de Nitrógeno y ver cuantos átomos de carbono están conectados a él.

En las aminas primarias el átomo de nitrógeno está conectado solamente con un átomo de carbono.

Monoetanolamina MEA

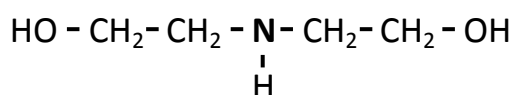


Diglicolamina DGA

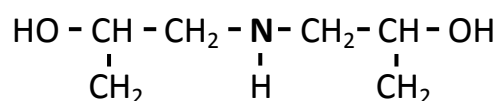


En las aminas secundarias el átomo de nitrógeno está conectado con dos átomos de carbono.

Dietanolamina DEA

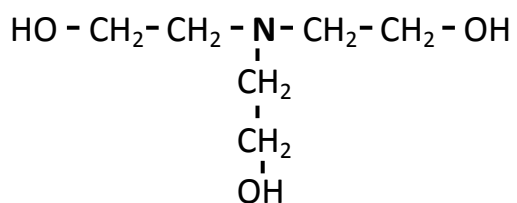


Diisopropanolamina DIPA

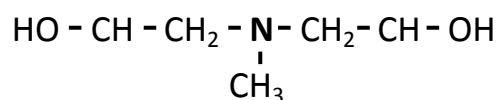


En las aminas terciarias el átomo de nitrógeno está conectado con tres diferentes átomos de carbono.

Trietanolamina TEA



Metildietanolamina MDEA



2.2.1 MEA (MONOETANOLAMINA)

La monoetanolamina es la más reactiva de las etanolaminas. Es una tecnología abierta, es decir, no está sujeta al pago de las patentes. Se usa preferencialmente en procesos no selectivos de remoción del CO₂ y del H₂S, aunque algunas impurezas, tales como el COS, CS₂ y el oxígeno, tienden a degradar la solución, por lo cual no se recomienda en esos casos.

Con MEA se logran concentraciones muy bajas de CO₂ y H₂S. Es útil en aplicaciones donde la presión parcial del gas ácido en la corriente de entrada sea baja. La corrosión y la formación de espuma es el principal problema operacional al trabajar con MEA. El porcentaje por peso de MEA en la solución se limita al 15%. Por esta razón, se requiere de cantidades considerables de calor de solución en el sistema, lo cual, a su vez, necesita de una demanda calórica igualmente alta.

La MEA es la base más fuerte de las diferentes aminas y ha tenido un uso difundido, especialmente cuando la concentración del gas ácido es pequeña. Por su bajo peso molecular, tiene la mayor capacidad de transporte para gases ácidos con base en peso o volumen, lo que significa menor tasa de circulación de amina para remover una determinada cantidad de gases ácidos.

La presión de vapor de la MEA es mayor que para las otras aminas a la misma temperatura, lo cual podría producir mayores pérdidas por vaporización, Este problema se disminuye con un simple lavado del gas dulce con agua. Los problemas de corrosión pueden ser severos (más aun, que con otras alcanolaminas), a menos que el sistema sea diseñado y operado debidamente. Como consecuencia de esto y de los requerimientos de energía para la regeneración, ha habido una tendencia hacia el uso de otros procesos.

Para reducir el nivel de corrosión, la concentración de la solución y la carga del gas ácido en la solución deben mantenerse bajas. La carga se debe minimizar para que no se formen bicarbonatos y carbonatos. Con oxígeno, COS y CS₂ se forman productos de degradación, los cuales deben ser removidos añadiendo un álcali en un sistema de recuperación (recuperador o reclaimer).

Dow Chemical, ahora dueña de la antigua Union Carbide Corporation, promueve un aditivo que, supuestamente, permite el empleo de concentraciones más competitivas de MEA, sin el efecto de la corrosión. Adicionalmente ofrece las siguientes variaciones tecnológicas:

- MEA - Amine Guard
- MEA - Amine Guard - ST

Ambas variantes dependen de una licencia. Esta empresa le incorporó inhibidores de corrosión, con lo cual se pueden permitir concentraciones de solución hasta el 30 % por peso. La carga de gas ácido en la solución puede ser aumentada. El proceso Amine Guard solamente puede trabajar con trazas de H₂S. El Amine Guard-ST es tolerante al azufre y puede manejar el H₂S, siempre que la relación molar H_2S/CO_2 sea mayor de 0,005. La Dowell ha diseñado un proceso similar al MEA - Amine Guard, conocido como MEA GAS/SPEC IT-1.

De manera general, se suele decir, sin especificar cuál de los procesos, que el Amina Guard puede remover CO₂, H₂S, COS, y RSH, tanto de gases de síntesis como del gas natural. Para el caso del H₂S el grado de remoción puede ser bruto o selectivo.

La temperatura del gas de carga varia de 50 a 150°F, las presiones, desde la atmosférica hasta 1500 psig y la temperatura del proceso varía entre 100 y 270°F. El H₂S se puede recuperar prácticamente hasta el 100% mientras que en el caso del CO₂, la recuperación se ajusta entre el 20% y el 99,9%. Existen más de 375 unidades instaladas.

Otra de las limitaciones de la MEA es que, al regenerarla, retiene una cantidad de gases ácidos relativamente alta. Cuando la solución pobre regresa al absorbedor, tiene una capacidad de retención limitada. Este problema se corrige usando otros productos como la MDEA o la aMDEA.

2.2.2 DGA (DIGLICOLAMINA).

La DGA se usa en el Proceso Fluor Econamina. El primero en utilizar diglicolamina, fue el Proceso Econamina, desarrollado conjuntamente por Fluor, El Paso Natural Gas y Jefferson Chemicals. El proceso fue patentado por la Fluor, pero ya la patente expiró. En otras publicaciones suele aparecer una patente a favor de Fluor Daniel Inc.

La DGA es una amina primaria, como la MEA, en cuanto a la reactividad; pero de mejor estabilidad y baja presión de vapor, lo cual permite concentraciones relativamente altas, normalmente 50-70% por peso, con sus correspondientes cargas de gas ácido (hasta 0,55 moles de CO₂ por mol de DGA). Tanto la inversión como los requerimientos de energía son menores que con MEA, debido a que las tasas de circulación requeridas son mucho más bajas. La DGA es higroscópica.

Sus desventajas se explican porque es más costosa y, cuando están presentes el CO_2 con COS y CS_2 , da productos de degradación que no son regenerables. La solución típicamente utilizada es 65 % por peso de DGA o más alta. EL uso de una concentración más alta permite la reducción en las tasas de circulación en 25 - 40% comparado con el tratamiento con MEA. Esto produce ahorros substanciales, tanto de capital como en los costos de operación. Al mismo tiempo, la experiencia ha demostrado que la corrosión es comparable, o menor, a la experimentada normalmente con las aminas convencionales.

La degradación de la solución absorbidora de amina se evita con el uso de una técnica simple y barata de recuperación por alta temperatura, la cual purifica la solución. En esta operación no está involucrada la adición de cáusticos ni otras químicas. Los requerimientos de compensación de la solución son generalmente menores que para los procesos con amina convencional. Este método de recuperación permite el uso del proceso Econamina para corrientes de gas que contengan COS y CS_2 ya que los productos de descomposición que se forman por la reacción entre las impurezas del azufre y la DGA son también regenerados térmicamente durante la operación normal de recuperación.

Es bueno tener muy en cuenta las cifras de absorción de gas ácido, que se ofrecen en las diferentes publicaciones, así como la información que entregan las organizaciones que se dedican al cultivo de estos conocimientos. Por ejemplo, cuando se habla de 0,55 moles de CO_2 por mol de DGA, pero el GPSA (Engineering Data Book-2004) indica 0,25 a 0,38 moles de gas ácido por mol de DGA. Es obvio que el uso de estas cifras tiene un valor significativo al momento de realizar el diseño y comparar los resultados.

La desventaja de la DGA es la gran solubilidad de fracciones del C3+, comparado con el uso de MEA, DEA, etc. La DGA también se ajusta al tratamiento de líquidos. El gas y el condensado se pueden poner en contacto con el solvente, agregando un sistema común de regeneración. Este es el caso de la aplicación Texaco Tartanxs Retrofit, diseñada por Davy McKee.

La degradación con COS y CS₂ es reversible empleando un recuperador (reclaimer) a altas temperaturas. Las soluciones de DGA en agua son térmicamente estables a 400°F, pero se congelan a -40°F. Ello implica que el operador debe estar familiarizado con las condiciones de trabajo de la solución que utiliza.

2.2.3 DEA (DIETANOLAMINA).

A manera de ilustración, se establecerán algunas comparaciones sobre el uso de las aminas más conocidas. Eso nos permitirá ir aclarando sus diferencias y las preferencias de la industria.

La DEA es mucho menos corrosiva que la MEA, pero la solución se vuelve muy viscosa en concentraciones altas. Una versión de cargas altas de este proceso esta patentado por SNPA (Society National de Petroles d' Aquitaine) fuera de los EE.UU.

La reacción de la DEA con COS y CS₂ es más lenta que con la MEA y los productos de la reacción son distintos, lo cual causa menores pérdidas de amina al reaccionar con estos gases. Tiene una presión de vapor más baja, por lo cual las pérdidas de solución de amina por evaporación son menores y funciona bien en absorbedores de baja presión. La DEA se degrada en igual forma que la MEA, pero los productos de degradación tienden a hervir a la

misma temperatura, lo cual hace muy difícil separarlos por destilación y no se usan sistemas de recuperación (reclaimer).

En cuanto a la concentración que se puede utilizar de cada producto, es conveniente saber que, al comienzo, las plantas de DEA (dietanolamina) fueron construidas para operar con concentraciones de solución de 30 a 35 % por peso. Durante años, se aplicaba como regla general un máximo de 18 % para MEA (monoetanolamina) y 25 % para DEA debido a la corrosión; sin embargo, se ha determinado ahora que la DEA no es corrosiva en niveles que exceden el 35 % por peso.

La trietanolamina (TEA), por ejemplo, no se recomienda debido a su baja capacidad para la absorción de CO_2 (resultante de un valor equivalente más alto), su baja reactividad (como una amina terciaria) y su estabilidad, muy pobre. Sin embargo, las aminas terciarias se usan cuando se requiere alta selectividad hacia el H_2S .

La DEA se usa para endulzar corrientes de gas natural que contengan un total de un 10%, o más, de gases ácidos ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$) a presiones de operación de unas 500 psig o mayores. Las corrientes de gas natural pueden ser tratadas para cumplir con la especificación del RUT de 4 ppm ($1/4$ de grano de H_2S por 100 ft^3) máximo, simultáneamente con 2% en volumen de CO_2 o menos. Los gases ácidos removidos del gas natural se producen a una presión y temperatura apropiada para servir como alimentación directa a una unidad de recuperación de azufre tipo Claus.

Una unidad **DEA- NEA** es similar a una unidad DEA convencional en muchos aspectos. Las diferencias principales son:

- Uso de mayores concentraciones de DEA.

- Optimización de condiciones operacionales para lograr cargas más altas que la convencional de DEA rica, con el fin de mantener un nivel bajo de sólidos, productos corrosivos e hidrocarburos.

La incorporación de estas características da una operación estable a través de un amplio margen de rendimiento con bajas tendencias a la formación de espuma y, por lo tanto, alta confiabilidad y lapsos mayores entre paradas de planta.

Las unidades comerciales operan a presiones desde 600 hasta 1.100 psig tratando corrientes de gases crudos que contienen desde 11 hasta 35% de gases ácidos. La relación de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ varía desde 0,65 hasta 34 en estas unidades. No se requieren pasos de procesos intermedios entre la unidad SNPA-DEA y la unidad de recuperación de azufre, sin importar la composición y naturaleza de los hidrocarburos contenidos en la corriente de gas natural.

La mayor aplicación de la DEA es en el tratamiento de gases de refinerías, en las cuales se consiguen compuestos sulfurosos que podrían degradar la MEA (por ejemplo, COS, CS₂). La DEA es ligeramente más débil que la MEA y los productos de la reacción no son corrosivos. La presión de vapor de la DEA es más baja que la MEA, lo cual reduce las pérdidas por evaporación.

La tecnología convencional de la DEA es abierta, sin cargos por el pago de patente. Su desventaja con respecto a la MEA es su baja actividad.

La mejora tecnológica del proceso de DEA es el DEA/SNEA, antes DEA/SNPA.

DEA - Amina Guard y la DEA-AMINE GUARD-ST son procesos DEA, con licencia de la Union Carbide (ahora Dow Chemical), similares a sus contrapartes de MEA. Agregándoles inhibidores de corrosión, la concentración de la solución puede ser aumentada al 50% por peso y las cargas de gas ácido a 0,5 - 0,6 moles de CO₂ por mol de amina, la tasa de circulación y la demanda de calor se reduce. Para gases que contienen H₂S en cantidades mayores que trazas, el Amine Guard-ST incorpora inhibidores tolerantes al azufre, pero no se pueden utilizar con concentraciones de $\frac{H_2S}{CO_2}$ menores de 0,005.

La Dowell tiene un proceso similar al DEA/Amine Guard, que lo denomina DEA-GAS/SPEC IT-1.

2.2.4 DIPA (DIISOPROPANOLAMINA).

La diisopropanolamina es una amina secundaria como la DEA, ampliamente usada en Europa y Japón. Es una tecnología abierta, pero también se emplea como solvente en el proceso SHELL ADIP. Las soluciones DIPA, tienen una gran capacidad para transportar gas ácido, con base molar, sin embargo, debido al alto peso molecular del solvente, requiere de tasas másicas muy altas. Difícilmente el proceso DIPA puede competir en la remoción de CO₂ con otros procesos, pero si en la remoción del H₂S, donde es más eficiente. Igualmente, se utiliza en el tratamiento de líquidos.

2.2.5 ADIP DIISOPROPANOLAMINA ACTIVADA.

El proceso SHELL ADIP emplea soluciones acuosas relativamente concentradas (30-40% p/p). Es ampliamente usado para la remoción selectiva del sulfuro de hidrógeno de gases de refinería con altas concentraciones de

$\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$. El COS se remueve parcialmente (20-50%), pero es posible lograr concentraciones bajas de H_2S .

Las condiciones de operación más comunes pueden ser las siguientes: presión, hasta 1900 psig en el absorbedor, y la temperatura, desde ambiente hasta 160°F. Existen alrededor de 200 plantas instaladas, operando en la remoción de H_2S del gas y de H_2S y COS del LPG. La licencia para este proceso es de Shell Oil Co. y de Shell International Research Mij B.V

Shell ADIP (con licencia por Shell para Crest). El proceso ADIP, otorgado en licencia a la Crest, utiliza la diisopropanolamina acuosa como medio absorbente. Es similar al proceso MEA convencional, pero tiene las siguientes ventajas:

- El COS no representa problemas.
- Bajo consumo de vapor.
- No corrosivo.
- Remueve preferiblemente el H_2S cuando el CO_2 está presente, aun cuando esta selectividad disminuye a medida que aumenta la presión.

Debido al consumo relativamente bajo de vapor, es posible ahorrar tanto en el capital como en los costos de operación. La inversión inicial también esta minimizada, ya que se usan equipos de acero al carbono con la solución no corrosiva ADIP.

El H_2S en el producto puede ser reducido hasta menos de 19 ppm, lo cual dependiendo de la necesidad, pudiera ser innecesario un tratamiento posterior.

Es posible una flexibilidad amplia, al establecer las condiciones operacionales. La presión del absorbedor se determina por la presión de la corriente de alimentación y varía desde ligeramente más alta que la presión atmosférica hasta varios cientos de psig.

2.2.6 MDEA (METILDIETANOLAMINA).

La metildietanolamina es una amina terciaria que reacciona lentamente con el CO_2 , por lo cual, para removerlo, se requiere de un mayor número de etapas de equilibrio en la absorción. Su mejor aplicación es en la remoción selectiva del H_2S , cuando ambos gases están presentes (CO_2 y H_2S). La tecnología de extracción selectiva del H_2S esta basada en la MDEA, con diferentes licencias como DOW, PHILLIPS Y SHELL.

Una ventaja de la MDEA, para la remoción del dióxido de carbono es que la solución contaminada o rica se puede regenerar por efectos de una separación instantánea ("flash"), reduciendo o eliminando la carga de gas ácido en el regenerador.

Otra ventaja que puede ofrecer la MDEA, sobre otros procesos con amina, es su selectividad hacia el H_2S en presencia de CO_2 . En estos casos, la MDEA es más favorable. Si el gas es contactado a una presión suficientemente alta 800 - 1.000 psig, bajo ciertas condiciones, puede obtenerse un gas con calidad RUT de 4 ppm (0,25 granos de $\text{H}_2\text{S}/_{100 \text{ ft}^3}$) y, al mismo tiempo, desde 40 hasta 60% del CO_2 presente, puede fluir a través del contactor sin reaccionar con la amina. Con una alta relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, puede usarse MDEA para mejorar la calidad de la corriente de alimentación de gas ácido hacia una planta Claus para recuperación de azufre. Se utilizan soluciones de 30 - 50 % peso de amina.

En el caso de instalaciones costa afuera, la mayor desventaja es la necesidad de usar absorbedoras muy altas.

2.2.7 aMDEA (METILDIETANOLAMINA, ACTIVADA).

La planta de Cusiana usada como referencia para los fines de este trabajo, actualmente usa aMDEA suministrada y fabricada por Ineos. Vale la pena mencionar que durante los primeros 6 años de operación, la misma planta utilizó aMDEA suministrada y fabricada por BASF. Razón por la se realiza una extensa descripción de estos solventes.

En la (aMDEA) MDEA activada o formulada, con licencia de BASF, Linde-Lurgi, Parsons, Ineos, Union Carbide (UCARSOL ahora de Dow Chemical) y otros, la adición de una amina secundaria como activador, acelera la absorción cinética del CO₂; con frecuencia casi todos los productores usan la piperazina como activador y la formulación del aditivo está en concentraciones que van del 1 al 5% dependiendo de las necesidades de cada cliente.

La aMDEA en general no remueve los mercaptanos ni se puede utilizar sola para la remoción selectiva del sulfuro de hidrógeno debido a la presencia del activador; excepto algunas aplicaciones que se diseñan a las necesidades del cliente.

La regeneración parcial de la solución puede ser afectada por la evaporación de la solución rica cuando va en camino hacia el regenerador. Dependiendo de las especificaciones del gas tratado, es posible suministrar una pequeña corriente lateral regenerada térmicamente, para una segunda etapa de absorción.

Las condiciones de operación pueden ser las siguientes: presión del absorbedor desde 500 a 1750 psig y temperatura del absorbedor, desde 104 hasta 194°F. En el regenerador la temperatura de fondo depende de la presión del mismo regenerador y la temperatura de cima de dependen de la presión y de la cantidad de reflujo que se requiera.

La aMDEA, también conocida como MDEA+ y como A-MDEA y ha sido aceptada comercialmente y seleccionada para las aplicaciones costa afuera en el mar del Norte.

Después de más de sesenta años de estar endulzando el gas natural, la industria todavía sigue escogiendo MEA o DEA cuando se trata de construir una planta de amina. Para unidades nuevas o viejas que utilicen MEA o DEA sin inhibidores y aun con la mayoría de los otros absorbentes, simplemente se incrementan los costos de energía y los que se ocasionan por efectos de la corrosión. Conjuntamente Coastal Chemical, Dow, BASF, Ineos, etc ofrecen toda una familia de solventes formulados para el endulzamiento de gas natural. Por más de quince años, estos solventes han sido usados exitosamente con ahorros considerables en energía, químicas y efectos sobre la corrosión. En el momento más de 120 unidades trabajando.

Al comparar con las unidades convencionales de MEA y DEA u otros tipos de solventes químicos, el ahorro típico cuando las plantas de endulzamiento se convierten a uno de estos solventes es de alrededor del 25% al 50%, debido al uso de tasas de circulación más bajas y menores cargas de calor en el rehervidor. El tiempo de pago promedio es de 4 meses aproximadamente. Se trata de un simple cambio de la solución vieja a uno de estos solventes o simplemente dependiendo de su compatibilidad, empezar a aplicar el activador

de manera monitoreada hasta terminar realizando las reposiciones con el nuevo solvente formulado. No hay que hacerle cambios a la planta y, por lo general, tampoco se requiere limpiar la unidad con químicas durante el paro de la planta.

Cuando se especifica este tipo de solvente en instalaciones nuevas, se pueden utilizar equipos más pequeños, diseñados específicamente para estos propósitos. La escogencia de solventes formulados tendera a producir ahorros que oscilan entre el 25 y el 35% en la inversión inicial y entre el 25% y el 50% en energía, durante todo el tiempo de vida útil de la planta. Con doce productos diferentes, en esta familia de solventes, existe una gran flexibilidad para llenar la mayoría de los requerimientos de la planta. La MEA, la DEA y muchos otros absorbentes químicos remueven simultáneamente la mayor parte del H₂S y del CO₂.

Ya que el gas dulce, por lo general sólo debe satisfacer el 2% del CO₂, como en el caso de Colombia según se exige en las especificaciones del RUT y también para el diseño de tuberías, la remoción de todo el CO₂ implica pérdidas de energía en las unidades de amina. Por lo tanto, algunos de estos productos absorben selectivamente el H₂S dejando parte del CO₂ en el gas dulce.

Si existe en el complejo una planta recuperadora de azufre, la expulsión del CO₂ hacia el gas tratado implica un enriquecimiento de la corriente de H₂S en esa unidad y una mejoría en la operación de la planta.

Algunas de estas aminas formuladas pueden remover casi todo el CO₂, lo cual es un factor muy importante en el caso de plantas criogénicas para recuperación de GLP o para acondicionar el gas para licuarlo (LNG), o plantas de amoniaco y otras unidades de procesamiento. Otros productos de esta

familia de solventes pueden expulsar CO_2 y dejarlo en el gas para la venta, aun cuando se trate de remoción selectiva del CO_2 . También se pueden satisfacer las especificaciones del H_2S a una presión muy baja del absorbedor o remover la cantidad requerida de mercaptanos; todo depende de su formulación.

Este solvente aMDEA tienen una excelente estabilidad térmica y química, con lo cual se elimina la necesidad del recuperador; tienen una muy baja tendencia a la formación de espuma y muy poca corrosividad, con un 50% ($\pm 5\%$) de concentración por peso. Todas estas bondades se pueden apreciar si la planta se opera en el punto adecuado; una mala operación puede generar espumas, corrosión y paradas frecuentes de planta

Comparada con otros solventes químicos, las tasas de corrosión de las aminas formuladas normalmente son mucho menores, debido a que la temperatura de la amina rica y el contenido de gas ácido en la solución pobre son, por lo general, mucho más bajos. Las pérdidas de solventes se reducen debido a su más baja presión de vapor. También pueden proveer un aumento de la habilidad para remover gas ácido (con las facilidades existentes) de alrededor del 70% o más en algunas unidades.

Casi todos los proveedores certifican que no hay cargos de ingeniería o pagos de patentes por el uso de sus solventes; pero en el fondo, la patente se paga al comprar el solvente, cuya composición se desconoce. Por lo general para las aminas formuladas se usa MDEA como fluido básico; piperazina en diferentes concentraciones como activador (de 1 a 5%); y algún inhibidor de corrosión compatible con las dos anteriores para no formar espuma.

La aMDEA opera dentro de un rango del 50% por peso ($\pm 5\%$), lo cual compara favorablemente con la MEA (15-20% peso) y la DEA (30% peso), en las cuales

no se puede incrementar más la concentración debido a la corrosividad de la solución. Esta aMDEA dispone de una capacidad de retención substancialmente más alta, a pesar de que la MEA tiene un peso molecular más bajo. Debido a esta característica los solventes formulados ofrecen mayor capacidad de procesamiento de gas natural, con menores caudales de solución y a un costo energético más bajo. Al 50% peso, la carga de equilibrio con el gas ácido es más baja que en las aminas convencionales, lo cual hace que se reduzca el potencial de corrosión en las áreas de la amina rica. Adicionalmente, el calor de reacción de la aMDEA es más bajo, por lo cual se genera una temperatura menor en la solución rica; eso reduce más el potencial de corrosión.

Operar por encima del 50% peso, puede generar los siguientes problemas:

- Cambios de la viscosidad.
- Poca eficiencia en la absorción.
- Incremento de la captación de hidrocarburos.
- Transferencia de calor pobre.
- Mayores requerimientos de bombeo.

Operar con concentraciones más bajas implica:

- La necesidad de flujos de solución más altas.
- Cargas caloríficas también más altas en el rehervidor.

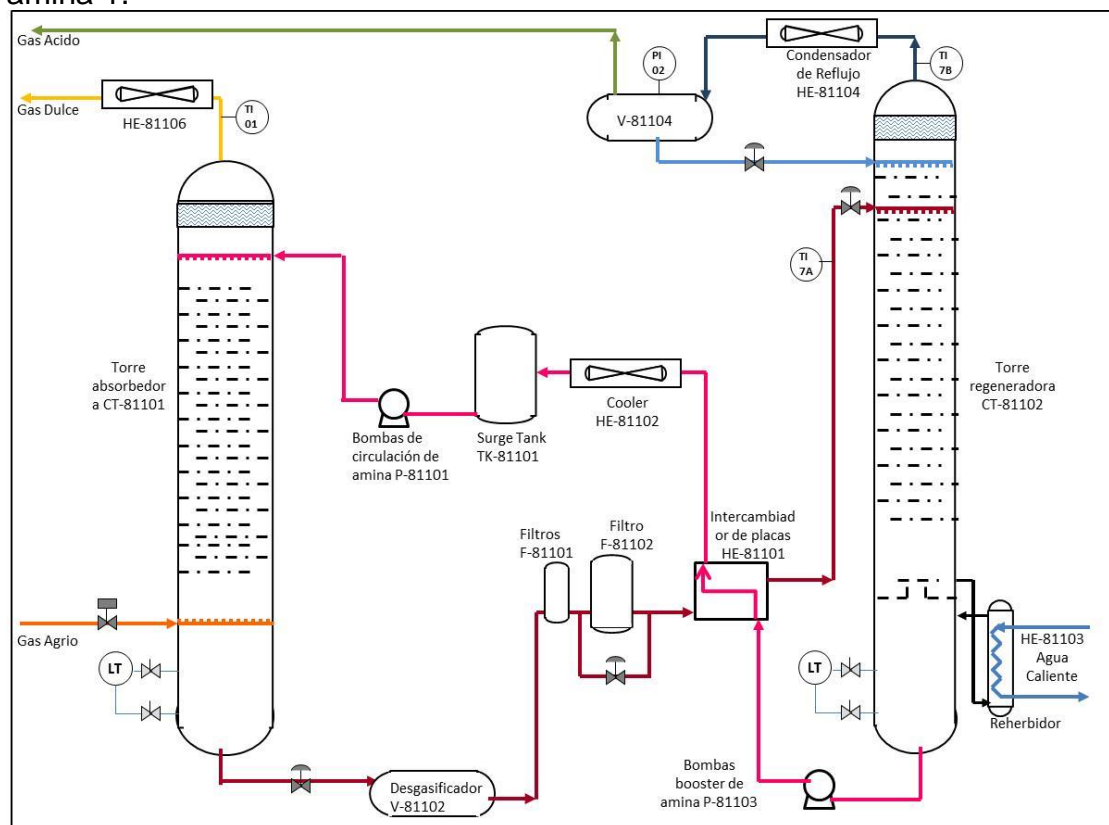
En aplicaciones selectivas, el tiempo de contacto en el absorbedor es mayor para permitir que la reacción específica se produzca.

3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO EN PLANTA DE AMINA CUSIANA

El gas producido en Cusiana, es un gas asociado a crudo que luego de un proceso de separación entre el petróleo crudo y el gas, el 65% del gas (650 MMscfd) es reinyectado al yacimiento para mantener su presión; y el 35% restante (350 MMscfd) se somete a un tratamiento para retirar sus contaminantes hasta cumplir las condiciones RUT y así poder ser transportado y comercializado como gas natural al interior del país.

En la planta de gas de Cusiana existen dos plantas (trenes) de endulzamiento similares, donde cada una tiene una capacidad nominal para tratar 175 MMscfd. Como referencia para este trabajo, nos citaremos la planta número 1 debido a que la planta número 2 tiene equipos similares. En ellas se realiza el endulzamiento con un proceso de absorción donde se usa una solución acuosa al 45% de aMDEA como solvente químico.

Figura 4.Diagrama con los principales equipos que componen la planta de amina 1.



Fuente: El Autor.

Dentro de los principales equipos que conforman la planta están: torre absorbadora, tanque desgasificador, Filtros, Intercambiador de calor, torre regeneradora con su rehervidor y Aeroenfriador de amina pobre (Figura 4).

Capacidad de endulzamiento de gas : 175 MMscfd cada unidad (x2).

Capacidad de Bypass de gas: 100 MMscfd .

Inventario de solución de amina circulante: 37800 galones cada unidad (x2).

Inventario de amina Pura para reposición: 17000 galones.

3.1 CARACTERISTICAS DEL GAS DE ENTRADA

En la tabla 1 podemos apreciar una cromatografía del gas de alimentación. Esta cromatografía se realiza en base seca y para efectos de ingeniería, y cálculos más finos se debe adicionar la humedad y otros componentes como el H₂S que no fueron analizados.

Tabla 1. Cromatografía del gas en base seca.

COMPONENT	FORMULA	MOLE PERCENT Mol %
Nitrógeno	N ₂	0,45
Carbón Dioxide	CO ₂	5,35
Methane	CH ₄	73,94
Ethane	C ₂ H ₆	11,02
Propane	C ₃ H ₈	5,28
I-Butane	C ₄ H ₁₀	1,10
N-Butane	C ₄ H ₁₀	1,39
I-Pentane	C ₅ H ₁₂	0,60
N-Pentane	C ₅ H ₁₂	0,45
Hexanes Plus	C ₆ +	0,43
TOTAL	TOTAL	100,00

Fuente: Laboratorio Cusiana.

En la Tabla 2 podemos ver una cromatografía normalizada que incluye la humedad y el H₂S. Además, es más completa para los cálculos de ingeniería que se realizan en este trabajo.

El contenido de H₂S medido con analizador de bomba tipo draguer es: **7 ppmv.** y el contenido de humedad (H₂O) medido con analizador portátil es: **120 libras/MMscf.**

Tabla 2. Cromatografía normalizada; incluye H₂O y H₂S.

COMPONENT	FORMULA	MOLE PERCENT Mol %	Peso molecular
Agua	H ₂ O	0,2527	18.0153
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	0,0007	34.082
Carbón Dioxide	CO ₂	5,3359	44.010
Nitrógeno	N ₂	0,4488	28.0135
Methane	CH ₄	73,745	16.042
Ethane	C ₂ H ₆	10,9909	30.069
Propane	C ₃ H ₈	5,2660	44.096
I-Butane	C ₄ H ₁₀	1,0971	58.122
N-Butane	C ₄ H ₁₀	1,3863	58.122
I-Pentane	C ₅ H ₁₂	0,5984	72.149
N-Pentane	C ₅ H ₁₂	0,4488	72.149
Hexanes Plus	C ₆ +	0,4288	93.188
TOTAL	TOTAL	100,00	22,546

Fuente: El Autor.

Net Heating Value: 1102.8 BTU/scf. 19932.9 BTU/lb. (ideal gas @ 60°F/14.696 psia).

Gross Heating Value: 1215.1 BTU/scf. 22052.6 BTU/lb. (ideal gas @ 60°F/14.696 psia).

Molecular Weigh : 22.546 lb/lbmol.

Real Gas Gravity : 0.7785

Woob Index L:1249.8 G:1377.1

Pseudo Critical Pressure : 689.78 Psia

Pseudo Critical Temperature : 414.68 °R

Total de gases ácidos

H ₂ S	0,0007 mol%
CO ₂	5.3359 mol%
Total	5.3366 mol%

3.2 TORRE ABSORBEDORA

Altura: 20' / Diámetro: 96"

Platos: 23 platos numerados de arriba hacia abajo; de contacto Gas/líquido.

Presión de Operación: 500 psig

En la torre absorbedora, donde existe un contacto en contracorriente entre el gas natural que sube y la solución de aMDEA que baja, suceden simultáneamente un gran número de reacciones complejas que se pueden resumir en una reacción más conocida: La reacción de un ácido (CO₂ y H₂S) con una base (Amina); esta reacción forma sales mas agua.

Acido + Base »» Sal + Agua

Antes de entrar a la torre absorbedora, el gas agrio pasa por un separador coalescedor Gas/Líquido para dejar hidrocarburos pesados que vienen en forma de spray; luego el gas entra a la torre por la parte inferior a alta presión y una temperatura relativamente baja (temperatura ambiente). Por el tope de la torre absorbedora sale el gas dulce, libre de gas ácido y listo para pasar a otros tratamientos (deshidratación y enfriamiento). Por la cima de la torre en el plato #1, entra la amina pobre y en cada plato se realiza una reacción de equilibrio entre el gas que sube y la amina que baja. Por el fondo sale la solución de amina contaminada (Amina rica) con gases ácidos y sales, lista para empezar su proceso de regeneración o purificación en el desgasificador, luego en los

filtros e intercambiadores de calor y por último llegar a la torre regeneradora donde es despojada de los gases ácidos.

Las torre absorbedora tienen un Bypass en la corriente de gas, que permite enviar una pequeña porción de gas sin tratamiento (gas agrio) para luego mezclarlo con el dulce y obtener una mezcla aún en condiciones RUT.

3.3 SEPARADOR DESGASIFICADOR (flash tank).

Longitud: 32' / Diámetro: 120"

Presión de Operación: 65 psig

Se utiliza para recuperar los hidrocarburos disueltos en la solución de amina rica, ya que provocan la generación de espuma en la regeneradora. Este equipo trabaja a baja presión (65 psig), esta disminución de presión hace que los hidrocarburos disueltos se vaporicen y arrastren una pequeña cantidad de CO₂. Los hidrocarburos más pesados que no alcanzan a vaporizarse pero que están libres, se hacen rebosar en un compartimiento de este separador.

3.4 FILTROS

Típicamente los filtros para sólidos y de carbón activado en una planta de amina se ubican en la corriente de amina pobre. Pero en esta planta de Cusiana en particular estos filtros están ubicados para retener sólidos (producto de la corrosión), e hidrocarburos antes que la amina rica llegue a los intercambiadores y la torre regeneradora.

En una aplicación de endulzamiento de gas asociado a crudo, la cantidad de hidrocarburos pesados en el gas es tal, que el separador de entrada no alcanza a retener todos los hidrocarburos y un filtro de carbón activado podría no ser suficiente para complementar la remoción de todos los hidrocarburos. Es por esta razón que en Cusiana existe un coalescedor líquido/líquido que separa el hidrocarburo pesado disuelto en la amina rica con un mecanismo o principio de diferencia de su tensión superficial de los dos fluidos (hidrocarburo / Amina).

Todos estos filtros y cartuchos coalescedores deben ser reemplazados para evitar la saturación por suciedad; la saturación de un filtro se puede observar mediante el aumento de la presión diferencial.

3.5 INTERCAMBIADOR DE CALOR (Amina rica / Amina pobre)

DUTY: 38544 ^{MBTU}/HR

TIPO PLACAS

Presión de Operación: 65 psig

En este intercambiador se calienta la amina rica con el calor cedido por la amina pobre; este calentamiento da una buena temperatura de aproximación (210°F) a la torre regeneradora que facilitará la desorción dentro de ella. Además se aprovecha el calor de la amina pobre regenerada, disminuyendo así el requerimiento energético del rehervidor del sistema de regeneración. Para evitar que durante el calentamiento la amina rica libere gases ácidos calientes (gases corrosivos) antes de entrar a la torre regeneradora, se debe mantener la presión igual a la del flash tank ubicando la válvula de control de presión de dicho separador, justo a la entrada de la torre regeneradora.

3.6 TORRE REGENERADORA (Stripper)

Altura:80' / Diámetro: 60"

Platos: 20 platos numerados de arriba hacia abajo; de contacto Gas/líquido.

Rehervidor o reboiler: Tipo sifón.

Fuente de Calor: Circulación de Agua caliente por el rehervidor.

Presión de Operación: 7 psig

Las sales formadas en la reacción química de la absorbidora, no son estables al calor y la reacción puede reversarse a baja presión y alta temperatura; las condiciones de reversión empiezan en 210°F a 10 psig. Este es el tratamiento que se le hace a la amina rica en la torre regeneradora.

La torre regeneradora también trabaja en contracorriente, donde la amina rica entra por la parte superior (plato #3) y desde el fondo sube vapor de agua sobrecalentado y cargado de los gases ácidos ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$); estos, salen por el tope de la regeneradora a un condensador de reflujo (enfriador-separador) donde el vapor de agua se condensa y se utiliza como reflujo de la torre (plato #1), mientras que los gases ácidos removidos son comprimidos para inyectar al yacimiento. De otra parte, por fondo, sale amina pobre y libre de ácidos y otros contaminantes. Esta amina pobre es reenviada a la torre absorbidora en un proceso continuo para seguir removiendo gases ácidos de la corriente de gas natural.

El buen funcionamiento de una planta de endulzamiento de gas con amina depende principalmente de dos cosas:

1. Que las moléculas de H_2S y CO_2 sean absorbidas por la amina con suficiente energía en la torre absorbidora para que no se desprendan

fácilmente de la molécula de amina en todo su recorrido como amina rica hasta no llegar a su destino final que es la torre regeneradora.

2. Que la amina pobre o regenerada que sale del fondo de la regeneradora, esté totalmente libre de H₂S y CO₂. De no ser así, la amina "pobre" llegaría cargada de ácidos a la absorbidora teniendo menor capacidad de absorción y generando corrosión en su camino. Todo este trabajo de buena regeneración se debe realizar empleando la menor cantidad de energía posible.

3.7 AEROENFRIADOR Y TANQUE DE ALMACENAMIENTO

DUTY: 35000 ^{MBTU}/_{HR}

La amina pobre sale del regenerador a alta temperatura y parte de esa temperatura es reducida en el intercambiador de placas, pero el enfriamiento es insuficiente; por ello no se le puede introducir directamente a la torre contactora ya que disminuirá su capacidad de retención de CO₂. Por tal motivo se requiere reducir la temperatura de la amina hasta 15°F por encima de la temperatura de gas de entrada a la torre contactora. Si se baja mucho la temperatura de amina con respecto al gas, se corre el riesgo de condensar pesados del gas y generar espuma en la torre contactora.

Luego que la amina pobre es enfriada al punto ideal (15°F - 20°F por encima del gas de entrada), se almacena transitoriamente en un tanque de balance (surge tank) con capacidad de 100 barriles; este tanque funciona a muy baja presión (4 pulg H₂O) y tiene un gas de cobertura que no permite la entrada de aire; pues el oxígeno es un oxidante que degrada la amina. Desde allí lo toman

las bombas de alta presión y lo envían de nuevo a la torre contactora para seguir de nuevo con el proceso de absorción.

4 PARAMETROS DE OPERACIÓN

Las plantas de amina son particularmente muy sensibles a los cambios en sus variables o parámetros de operación; y encontrar la causa de los problemas operacionales, por lo general, es un proceso de ensayo y error. A menudo, la causa es tan obvia que pudiera pasarse por alto. Por tal motivo se debe tener claridad sobre la estrecha relación que debe existir entre los flujos, la composición del gas, la carga ácida y los perfiles de temperatura que deben tener las torres de tratamiento. Los proceso de endulzamiento con amina, requieren rigurosidad en el manejo de sus variables; pues aunque exista buena flexibilidad operativa en los equipos, no se puede modificar una variable y desconocer las demás. Es decir; cuando se requiera realizar un ajuste por variaciones en la producción, o por variaciones en la composición, es necesario ajustar todas las variables involucradas en las plantas y monitorear en campo y laboratorio: presiones, temperaturas, flujos, concentración de la solución de amina, relación molar (Carga ácida) y relación de reflujo entre otras.

4.1 CONCENTRACION DE LA SOLUCION DE AMINA.

Dentro de las operaciones rutinarias se debe verificar la concentración de amina en la solución acuosa; el método que se utiliza normalmente es el de titulación con ácido clorhídrico (HCl); aunque no es exacto, sirve de buena referencia para los ajustes diarios.

El análisis de concentración por cromatografía es exacto y por ser más especializado, es más costoso y se realiza cada 6 meses. Tiene la ventaja que muestra todos los componentes de la solución como el de la tabla 3. Es necesario hacer una correlación de los resultados entre el método cromatográfico y el de titulación para encontrar un factor y ajustar el método

rutinario de titulación. La concentración ideal de aMDEA GAS/SPEC CS-1110 suministrada por Ineos, para la planta de Cusiana en particular debe estar así:

aMDEA = 45% p (peso) y Agua = 55% p (peso).

Composición de la solución pobre:

Tabla 3. Análisis cromatográfico completo de amina pobre.

Numero de Muestra	20123126A		Dia de Muestra	12/11/2012
Solvente de Amina	GAS/SPEC* CS-1110™		Recibido	26/11/2012
Turbidez de Muestra	Claro		Completado	27/11/2012
Color de Muestra	Amarillo		Tipo de Muestra	Pobre
Cargas de Gases Acidos			Limite Superior	Límite Inferior
CO2 wt%	0.6613			
H2S wt%	< 0.0005			
CO2 mol/mol	0.0376	Alto	0.0080	0.0020
H2S mol/mol	0.0000			
Concentración de Amina			Limite Superior	Límite Inferior
Alkalinity, wt % amine	46.1400	OK	47.0000	45.0000
GC, wt% amine	44.7755	Low	47.0000	45.0000
Solvent Factor	10.4321			
Aniones - ppmw			Limite Superior	Límite Inferior
Bicina	< 50	OK	250.0	
Acetato	275.0	Alto	250.0	
Formato	55.0	OK	500.0	
Cloruro	< 25	OK	250.0	
Sulfato	< 25	OK	500.0	
Oxalato	< 25	OK	250.0	
Tío sulfato	< 25	OK	10,000.0	
Tío cianato	< 25	OK	10,000.0	
Cromatografía Gaseosa			Limite Superior	Límite Inferior
DEA	0.26320			
Additive Level % of Target CS-1110	67.772	OK	100.000	50.000
Sales Termo Estables (STE)			Limite Superior	Límite Inferior
HSAS Neutralized, %	32.7513			
HSAS, wt%	0.0448			
IHSS, wt%	0.0218			
Total HSS, wt%	0.0666			
Análisis			Limite Superior	Límite Inferior
pH	10.21			
Metales Solubles - ppmw			Limite Superior	Límite Inferior
Calcio	< 1			
Cromo	< 1	OK	1.0	
Cobre	< 1			
Hierro	4.0	OK	5.0	
Potasio	12.0			
Sodio	41.0			
Níquel	< 1	OK	1.0	

Fuente: Laboratorio Ineos.

Si la composición de gas cambia con el tiempo, se debe reevaluar esta concentración. Se debe tener presente que cada análisis de concentración en el laboratorio representa una condición puntual o presente en el momento de la toma de la muestra y que no necesariamente perdura en el tiempo.

Esta planta (Cusiana) con un inventario de 37800 galones de solución de amina circulando a una tasa promedio de 1000 gpm (galones por minuto), significa de manera general que cada 38 minutos toda la solución da un ciclo completo y puede cambiar su composición por alteraciones en el mismo proceso.

Cuando se hace reposición por pérdidas, la amina y el agua se deben agregar al sistema de manera proporcional a la concentración esperada (45/55); también tener en cuenta el tiempo de circulación de toda la solución (38 min.) para que la dosificación quede lo más homogénea posible.

La composición de la solución pobre que llega al absorbedor está formada por hasta 20 componentes (tabla 3) entre los que se destacan la aMDEA, Agua, ácidos, sales y metales entre otros; pero los más representativos al momento de hacer un análisis de eficiencia de absorción son los siguientes:

- Moles de amina para realizar el trabajo
- Cantidad de agua para hacer la solución (55%)
- Moles de CO₂ que aún quedan en la amina pobre después de regenerada. Este aspecto cobra especial importancia en la operación porque si no se regenera bien, menor es la eficiencia de la planta.

4.2 RELACION MOLAR (CO_2/Amina).

La carga molar ($\text{mol CO}_2/\text{mol Amina}$) idealmente debe ser la que un mol de amina lleva el CO₂ y no lo suelta durante todo el recorrido de la amina rica hasta llegar

a la regeneradora; teniendo en cuenta que la amina rica se expone a condiciones extremas durante su recorrido, tales como:

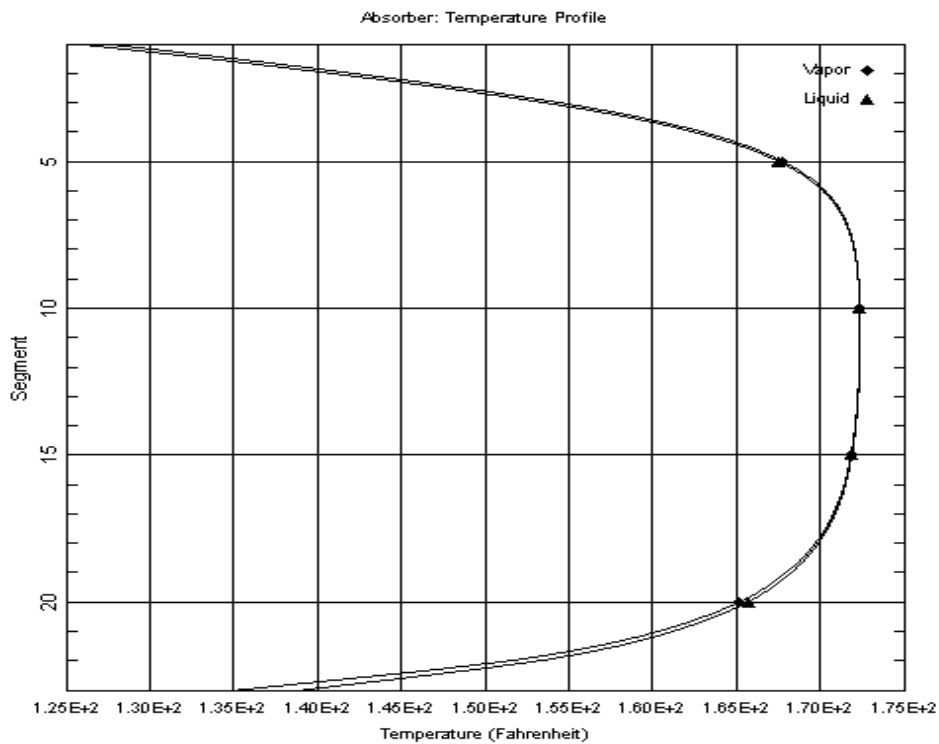
- Incrementos de temperatura en la torre contactora por la reacción exotérmica del CO_2 (600 BTU/lb.) y del H_2S (500 BTU/lb.) con la aMDEA. Otras aminas generan mayor calor en la reacción del CO_2 (850 BTU/lb.) y el H_2S (680 BTU/lb.).
- Caída de presión de la amina rica al pasar de la torre contactora al separador desgasificador (de 500 psig a 65 psig.).
- Incremento de temperatura en el intercambiados de calor amina/amina de placas (de 150°F a 210°F)
- Velocidades de hasta 15 pies/seg en las secciones de tubería.

Muchas torres absorbedoras tienen sensores de temperatura en sus platos, que ayudan a visualizar el perfil de temperatura en toda la longitud de la torre. En algunos casos donde la torre es en acero al carbono se puede realizar un scan de termografía para visualizar el perfil de temperatura de la torre.

En este caso, que es una torre sin sensores de temperatura en sus platos; y por ser construida en acero inoxidable, el índice de refracción no es el ideal para tomar termografías representativas, se optó por realizar una simulación de las torres para ver su perfil de temperatura con el software ProTreat y se encontró una curva atípica en las condiciones que operábamos (relación molar de $0,6 \text{ mol CO}_2/\text{mol Amina}$). La Figura 5 muestra que se alcanza una temperatura de 172°F y se mantiene desde el plato #6 hasta el plato # 16.

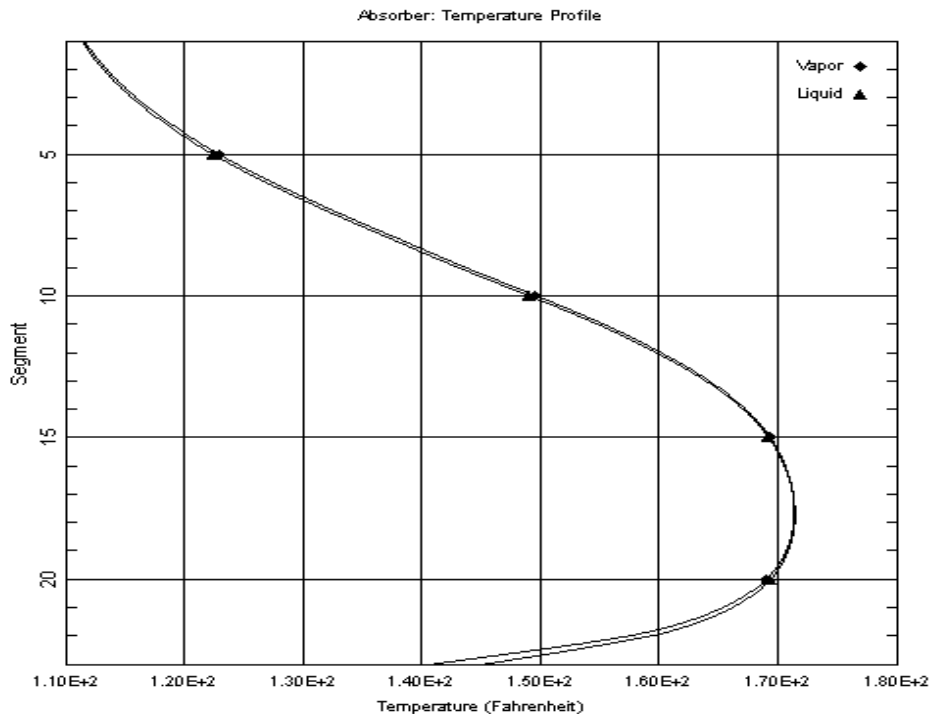
Se conoce que una carga ácida grande produce corrosión; y aunque no se ha detectado corrosión en la torre por ser de acero inoxidable, sí se encontró corrosión en el tanque de flasheo y en las tuberías de acero al carbono. Se procedió a ajustar la simulación con una menor carga ácida hasta lograr $0,37 \text{ mol CO}_2/\text{mol Amina}$, que se traduce en mayor flujo de amina, y el perfil o curva de temperatura de la torre se ajusta perfectamente (Figura 6); se nota que la mayor absorción tiene lugar después del plato 14 y la temperatura de salida de amina rica aumentó en 10°F , situación que disminuye el requerimiento energético del regenerador por que la amina rica llega más caliente.

Figura 5. Perfil de temperatura en torres absorbedoras estimado desde 2008 a 2012



Fuente: Simulación realizada por Ineos en software Pro Treat.

Figura 6. Perfil de temperatura actual en las absorbedoras con relación molar 0,37 mol/mol.



Fuente: Simulación realizada por Ineos en software Pro Treat.

4.3 ALGORITMO PARA CARCULAR LA CARGA ÁCIDA EN AMINA RICA

La carga ácida en amina rica es una expresión matemática que expresa la concentración de gases ácidos disueltos en la solución de amina después de la absorción y está medida en : $(\text{moles } (H_2S+CO_2)) / (\text{moles Amina})$.

$$\text{Carga ácida (amina rica)} = (\text{moles } (H_2S+CO_2)) / (\text{moles Amina}).$$

Para medir el numerador lo podemos hacer por dos métodos:

1. Laboratorio: No muy efectivo por que la muestra se encuentra a alta presión y al momento de tomar la muestra (baja presión) se liberan muchos de los gases ácidos.

- Balance de masa: Es más efectivo si el gas de alimentación no cambia tan a menudo. Este es el método que se propone en este trabajo.

Para medir el denominador también se puede por los dos métodos:

- Laboratorio: La concentración de amina en la solución se mide mediante una titulación con ácido clorhídrico (HCl). Y la carga ácida remanente en la amina pobre se mide analizando la cantidad de hidróxido de sodio (NaOH) gastado para llevar la solución hasta un PH de 11,30.
- Balance de masa: no es muy efectivo por que las condiciones de reposición tanto de agua como de Amina cambian constantemente.

Crear un algoritmo para calcular la relación molar en líquido o la carga ácida (CO_2/Amina) de la amina que sale de la torre absorbadora, cobra vital importancia porque de esa forma le permite al operador verla en tiempo real en el DCS.

Variables de entrada

Tabla 4. Variables para cálculo.

A	CO ₂ Entrada	0,0534	Fracción molar
B	CO ₂ Salida	0,0036	Fracción molar
C	H ₂ S Entrada	0,000007	Fracción molar
D	H ₂ S Salida	0,000001	Fracción molar
E	Presión absorbadora	490	Psig
F	Temperatura Gas de entrada	110	° F
G	Caudal de Gas	140	MMscfd
H	Caudal de amina	1000	gpm
I	Temperatura Amina pobre	125	°F
J	Concentración de Amina	0,45	% peso
K	Carga Acida en amina pobre	0,05	$\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol Amina}}$
L	Peso molecular amina	111	$\frac{\text{lb}}{\text{lbmol}}$
M	Densidad Amina	8,5	$\frac{\text{lb}}{\text{gal}}$
N	Presión cima de la regeneradora	9	Psig
O	Temperatura cima de la regeneradora	200	°F

Fuente: El Autor.

Carga Acida $\left(\frac{\text{mol CO}_2 + \text{H}_2\text{S}}{\text{mol Amina}}\right) =$

$$= \left(\frac{G \cdot 10^6 \cdot (A + C - B - D) \cdot L + K}{379,4 \cdot 1440 \cdot H \cdot M \cdot J}\right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Para nuestro análisis la carga ácida ideal es de $0,37 \frac{\text{mol CO}_2 + \text{H}_2\text{S}}{\text{mol Amina}}$.

Como regla de dedo gordo también se puede tener la relación de flujos (amina/gas) como un parámetro a controlar. En nuestro caso esta relación es así:

Relación de flujos = $\frac{1000 \text{ gpm}}{140 \text{ MMscfd}} = 7,14$. Significa que se requieren 7,14 gpm de amina por cada MMscfd. Si el flujo de gas se requiere incrementar o reducir, este factor (7,14) nos determina la cantidad de flujo de amina a aumentar o disminuir.

4.4 FLEXIBILIDAD OPERATIVA.

Si el operador conoce el rango de flexibilidad operativa, le permitirá hacer sus ajustes sin afectar los perfiles de temperatura ni la eficiencia de la planta.

4.4.1 TEMPERATURA DE AMINA POBRE.

La temperatura de amina pobre entrando a la torre absorbadora debe estar siempre entre 15°F y 20°F por encima de la temperatura del gas de entrada a la misma torre, para evitar condensación de hidrocarburos pesados dentro de la torre.

Según la tabla 4, Temperatura de amina pobre = $20^{\circ}\text{F} > (I - F) > 15^{\circ}\text{F}$.

4.4.2 PRESION EN LA TORRE ABSORBEDORA.

La ley de las presiones parciales de Dalton, establece que la presión de una mezcla de gases, que no reaccionan químicamente, es igual a la suma de las presiones parciales que ejercería cada uno de ellos si sólo uno ocupase todo el volumen de la mezcla, sin cambiar la temperatura. La ley de Dalton es muy útil cuando deseamos determinar la relación que existe entre las presiones parciales y la presión total de una mezcla de gases.

Límite bajo de presión: 450 psig

La presión juega un papel importante en estos sistemas de transferencia de masa; si es muy baja, la presión parcial de los gases ácidos también baja y puede llegar al punto en que no se tiene la suficiente energía (fuerza motriz) para dicha transferencia masa; recordemos que a mayor presión y menor temperatura, se favorece la transferencia de masa en un sistema de endulzamiento. Otra desventaja a tener en cuenta con la baja presión es que se incrementa la velocidad del gas dentro de la torre.

Límite Alto de presión: 575 psig

Este es un límite que está dado por las protecciones de la torre que se calcularon en base a la resistencia mecánica de los materiales de la misma torre y sus accesorios. Se sabe también que se escogió una presión de operación de alrededor de 490 psig porque es la presión óptima para fluir los pozos productores de gas.

4.4.3 FLUJOS EN LA TORRE ABSORBEDORA.

Flujo mínimo de gas: 70 MMscfd.

En algunos casos llamado también como el "Turndown" que básicamente busca que no se pierda el equilibrio y que los platos de la torre no goteen por las válvulas. Ver Figura 7.

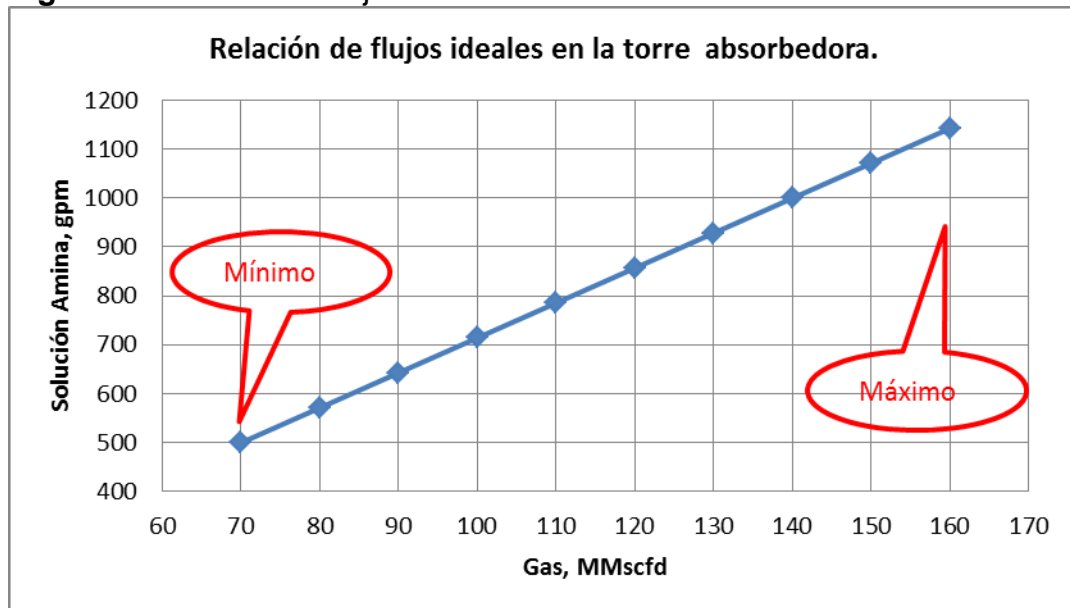
Flujo máximo de gas: 160 MMscfd

Este límite normalmente está determinado por la máxima velocidad del gas permitida sin que genere arrastre de amina hacia el tope de la torre, generando pérdidas del solvente; si solo tenemos en cuenta esta variable el límite sería 175MMscfd. Pero la capacidad instalada de bombeo de solución de amina sólo puede satisfacer de manera eficiente un tratamiento para máximo 160 MMscfd. Ver Figura 7.

Flujo mínimo de amina: Está directamente relacionado con el mínimo flujo de gas; y para 70 MMscfd, el flujo de amina no debe bajar de 500 gpm. Ver Figura 7.

Flujo máximo de amina: Está directamente relacionado con el flujo de gas que para un máximo de 160 MMscfd debe ser máximo 1150 gpm. Ver Figura 7. En la realidad también está limitado por la capacidad de las bombas de transferencia.

Figura 7. Relación de flujos ideales dentro de la torre absorbedora.



Fuente: El Autor.

4.4.4 TEMPERATURA EN LA CIMA (DOMO) DE LA REGENERADORA.

Temperatura en la cima de regeneradora 1: Entre 197°F y 200°F para garantizar una relación de reflujo entre 0,8 y 0,9 $\frac{\text{moles de H}_2\text{O}}{\text{moles de (CO}_2\text{+H}_2\text{S)}}$ según Figura 9.

Temperatura en la cima de regeneradora 2: Entre 207°F y 208°F para garantizar una relación de reflujo entre 1,25 y 1,35 $\frac{\text{moles de H}_2\text{O}}{\text{moles de (CO}_2\text{+H}_2\text{S)}}$ según Figura 10.

4.5 RELACION DE REFLUJO EN TORRE REGENERADORA

El conjunto regenerador - rehervidor regenera la solución de amina por adición de calor necesario para:

1. Aumentar la temperatura de la amina rica entrando al regenerador hasta la temperatura de ebullición (condiciones del fondo del regenerador). Calor sensible ($1/3$).
2. Cambiar o reversar la reacción y remover el CO_2 y H_2S de la solución. Calor de reacción ($1/3$).
3. Generar una masa de vapor de agua (H_2O) constante para mantener la relación de reflujo en la cima de la torre regeneradora. Calor de vaporización ($1/3$).

Todo el vapor de agua necesario para arrastrar los gases ácidos fuera de la torre regeneradora está expresado en $\frac{\text{moles de H}_2\text{O}}{\text{moles de (CO}_2\text{+H}_2\text{S)}}$ en la cima de la torre; esta relación entre vapor de agua y gases ácidos es conocida como Relación de Reflujo.

La regeneradora requiere una relación de reflujo de $\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol(CO}_2\text{+H}_2\text{S)}}$ estable y por tal motivo se recomienda establecer un control automático en la presión de la cima de la torre en 9 psig y otro en la entrada de calor al rehervidor tomando como referencia la temperatura de la cima de la torre. Para este control y cálculo de la relación de reflujo (RR) se utiliza la ecuación de Antoine que describe la relación entre la temperatura y la presión de saturación del vapor de agua y el CO_2 . En la Figura 8 se puede ver la correlación entre presión temperatura y relación de reflujo.

Relación de Reflujo =

Ecuación 2

$$= e^{(14,639-7172,856/(T+388,167))} / (P+14,05 - e^{(14,639-7172,856/(T+388,167))})$$

Donde e = número de Euler 2.71828182846.

T= temperatura de cima de la torre en (°F).

P= presión de la cima de la regeneradora (psig).

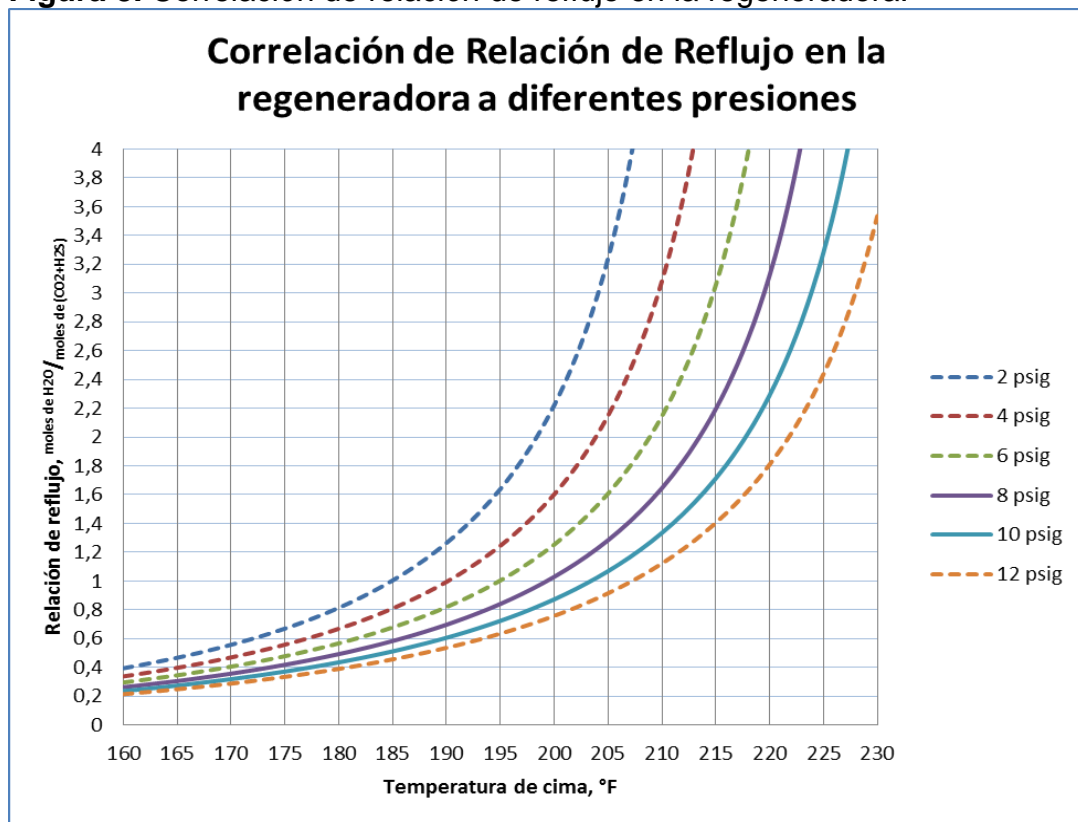
Para efectos de regeneración, cualquier valor de relación de reflujo por encima de 1,5 es suficiente para regenerar la solución de amina rica, pero el éxito de una buena operación está en realizar una buena regeneración empleando la menor cantidad de energía posible. Es por eso que cada sistema se debe probar de manera independiente para ver su punto de mejor eficiencia como lo muestran las Figuras 9 y 10.

4.5.1 PRUEBA DE RELACION DE REFLUJO EN REGENERADORA 1.

La prueba de relación de reflujo en la unidad 1 se realizó durante los días 16 y 17 de abril del 2012 en las siguientes condiciones:

Caudal de Gas	140	MMscfd
Caudal de amina	1000	gpm
Concentración de Amina	0,45	% peso
Presión cima de la regeneradora	9	psig

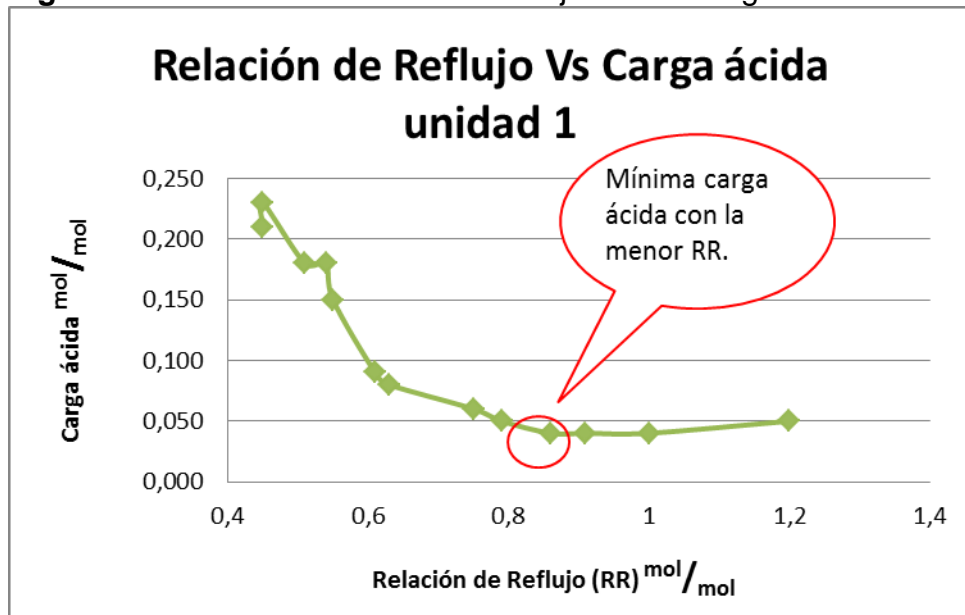
Figura 8. Correlación de relación de reflujo en la regeneradora.



Fuente: El Autor.

Se empezó con la relación de reflujo (RR) el cual estaba operando, que era relativamente baja ($0,45 \text{ mol/mol}$) y se fue incrementando la temperatura de cima cada 2 horas para incrementar la RR; antes de cada movimiento de RR se tomaron muestras de amina pobre para ver la carga ácida mediante análisis de laboratorio. El incremento de temperatura se suspendió cuando se hallaron resultados de laboratorio del orden de $0,04 \text{ mol/mol}$, que son valores relativamente buenos y se notó que al seguir incrementando la RR, no se notó una reducción en la carga ácida; razón por la cual se concluye que el punto más eficiente para operar la unidad 1 es mantener una Relación de Reflujo entre $0,8$ y $0,9 \text{ mol/mol}$. Terminada la prueba, se deja la planta operando con una RR de $0,8 \text{ mol/mol}$.

Figura 9. Prueba de Relación de Reflujo en torre regeneradora unidad amina 1.



Fuente: El Autor.

4.5.2 PRUEBA DE RELACION DE REFLUJO EN REGENERADORA 2.

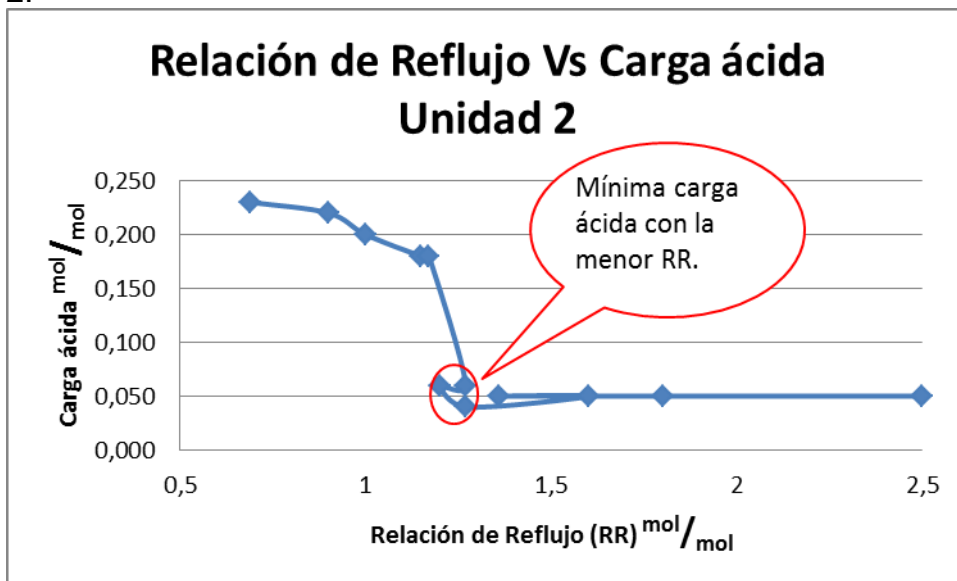
Terminadas las pruebas de la unidad 1, se procedió con la prueba de relación de reflujo en la unidad que se realizaron durante los días 18 y 19 de abril del 2012 en las siguientes condiciones:

Caudal de Gas	140	MMscfd
Caudal de amina	1000	gpm
Concentración de Amina	0,45	% peso
Presión cima de la regeneradora	9	psig

Se empezó con la relación de reflujo (RR) con la cual estaba operando, que es relativamente baja ($0,69 \text{ mol/mol}$) y se fue incrementando la temperatura de cima cada 2 horas para incrementar la RR; antes de cada movimiento de RR se tomaron muestras de amina pobre para ver la carga ácida mediante análisis de laboratorio. El incremento de temperatura se suspendió cuando se hallaron resultados de laboratorio del orden de $0,05 \text{ mol/mol}$, que son valores relativamente buenos y se notó que al seguir incrementando la RR, no se notó

una reducción en la carga ácida; razón por la cual se concluye que el punto más eficiente para operar la unidad 2 es mantener una Relación de Reflujo entre 1,25 y 1,35 mol/mol. Terminada la prueba, se deja la planta operando con una RR de 1,25 mol/mol.

Figura 10. Prueba de Relación de Reflujo en torre regeneradora unidad amina 2.



Fuente: El Autor.

5 PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN

Este procedimiento cubre los pasos generales que se deben seguir para una operación eficiente en las plantas de endulzamiento de la planta de gas en Cusiana. Aunque la mayoría de detalles pueden aplicar para uso en otra planta similar, sólo se recomienda tenerlo como referencia y que un especialista en el tema lo valide para su uso.

5.1 PREPARACION PARA ARRANQUE

Antes de poner en servicio la unidad de amina, ya sea que esté nueva o después de un mantenimiento, se debe garantizar un perfecto lavado interno con desengrasante que remueva los residuos orgánicos, así como una pasivación de toda la planta para crear una capa protectora (magnetita) resistente a la corrosión.

Pre requisitos:

- Disponibilidad de facilidades de cargue y drenaje de agua en la unidad de amina.
- Disponibilidad de almacenamiento de 2000 bls. de agua desmineralizada.
- Disponibilidad de tanques para almacenamiento de solución de amina.
- Drenaje de toda la unidad de amina.
- Aislamientos mecánicos de entrada y salida de gas a la unidad de amina.

- Disponibilidad de camión con nitrógeno líquido o planta generadora de N₂.
- Disponibilidad de Bombas y mangueras certificadas para la realización de trasiego de fluidos.

Para realizar el lavado y pasivación se deben seguir los siguientes pasos:

1. Inertizar y presurizar toda la planta con N₂, garantizando 120 psig en la torre contactora, 50 psig en el tanque de flasheo, y 9 psig en la torre regeneradora.
2. Transferir a la planta la solución de agua y desengrasante Nalco EC9008B en una concentración del 1,5%. Si se opta por otro desengrasante, se debe seguir la concentración recomendada por el fabricante.
3. Poner en circulación la solución de desengrasante a una rata de 500 gpm y dejando todas las vasijas con un nivel del 30%.
4. Subir temperatura en el fondo de la regeneradora hasta 120 °F para que el desengrasante mejore su eficiencia.
5. Verificar el buen funcionamiento de los filtros, y en caso de taponamiento, cambiarlos.
6. Dejar en circulación la solución desengrasante por al menos 4 horas y proceder a drenar. La solución que se drena se debe someter a un tratamiento para neutralizarla y dejarla en condiciones óptimas para juntarla con el agua de producción.
7. A medida que drena la solución desengrasante, se debe reemplazar por agua desmineralizada hasta que toda la unidad quede con agua limpia.
8. Una vez esté circulando agua limpia, proceder a aplicar carbonato de potasio (K₂CO₃) hasta obtener una circulación de solución acuosa al 2%

de K_2CO_3 para empezar un proceso de pasivación en todas las tuberías de acero al carbono.

9. Repetir los pasos 6 y 7. Una vez haya sacado la solución de K_2CO_3 y nuevamente se haya puesto en circulación agua limpia (desmineralizada), se procederá a aplicar una pequeña porción de aMDEA para obtener una solución de 3% de concentración.

10. Dejar circulando la solución de aMDEA al 3% durante mínimo 8 horas a una rata de flujo de 1000 gpm para garantizar una buena formación de capa de magnetita (pasivación) en los equipos y tuberías de acero al carbono.

11. Drenar la solución del 3% e ir reemplazando por la solución de amina definitiva al 45%.

Con los pasos anteriores se garantiza un mínimo impacto por corrosión, y un buen funcionamiento de la unidad con pocos eventos de espumamiento por sólidos o material orgánico presente dentro de la unidad.

5.2 OPERACIÓN NORMAL

Pre requisitos

- Unidad de amina limpia y debidamente pasivada. Cargada de una solución de amina al 45% y circulando a 1000 gpm.
- Regeneradora presurizada con N_2 a 9 psig.
- Desconectar el N_2 de la torre absorbadora.
- La unidad desaislada y lista para circulación de gas.

- Disponibilidad del sistema de agua caliente como medio de calentamiento para el rehervidor.

Pasos y variables de seguimiento:

1. Subir temperatura del rehervidor manualmente hasta 230 °F.
2. Poner circulación de gas desde un flujo bajo, con incrementos de 10 MMscfd hasta llegar al valor deseado (140 MMscfd).
3. Una vez se haya llegado a los valores deseados cerca a los nominales, verificar los siguientes niveles:

V-81101/201 40% Separador de entrada.

CT-81101/201 50% Torre contactora.

V-81103/203 35% Vasija post contactora.

V81102/202 50% desgasificador.

V-81104/204 35% Vasija de reflujo.

CT-81102/202 70% Torre regeneradora.

TK-81101/201 50% Surge Tank.

4. Verificar que el gas de cobertura del surge tank esté en funcionamiento y que su presión esté en 4" H₂O y así evitar la entrada de O₂ del aire.
5. Establecer circulación de amina a una rata de flujo que cumpla con una carga ácida en la amina rica de 0,37 ^{mol}/_{mol} de acuerdo a la Figura 7.
6. Establecer la temperatura de cima en 198 °F en la unidad 1 y 207 °F la unidad 2. Esta temperatura mantendrá una Relación de reflujo adecuada

en cada unidad de acuerdo a los resultados de la prueba realizada. Ver Figuras 9 y 10.

7. Si durante la operación normal, cualquiera de las torres presenta un incremento de hasta 4 psig en su presión diferencial, aplique una dosis de antiespumante de 0,5 litros y realice análisis de laboratorio para determinar la causa de la espuma.
8. Revisar diariamente el estado de los filtros para sólidos y el de carbón. En caso de tener alta presión diferencial, proceder a reemplazarlos.
9. Realice diariamente análisis de laboratorio para determinar concentración de amina en la solución, carga ácida, y prueba de espuma.
10. La calidad del gas se puede monitorear desde el cromatógrafo en línea, y si requiere ajustar volúmenes, lo puede realizar haciendo uso de bypass de gas.

5.3 PARADAS DE EMERGENCIA

Realizar parada de emergencia si se presenta cualquiera de las siguientes situaciones:

- Si existe un incremento en más de 4 psig en la presión diferencial de cualquiera de las torres.

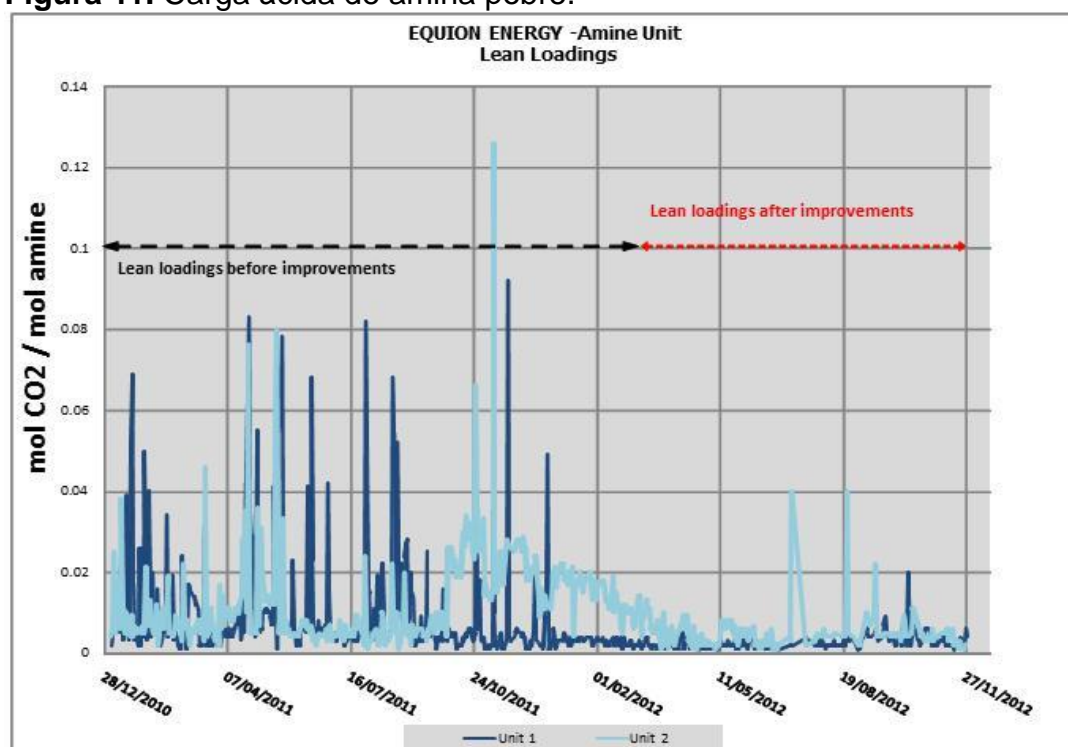
- Si existe una pérdida repentina en los niveles de las torres, o el tanque desgasificador , o el surge tank.
- Si existe una fuga de gas ácido con alta concentración de H₂S.
- Si existe una caída de presión en alguno de los equipos o tuberías.
- Si se presenta alto nivel de líquidos hidrocarburos en el separador de entrada, antes de la torre absorbedora.
- Si existe alguna situación que ponga en riesgo las personas o la misma operación.

6 RESULTADOS

6.1 REGENERACION OPTIMA DE AMINA POBRE.

El objetivo de una regeneración apropiada es alcanzar una carga ácida baja y estable en la amina pobre a través del tiempo, con un costo energético aceptable; esto se logra con un adecuado control de la relación de reflujo basado en pruebas reales de la planta como las que muestran las Figuras 9 y 10. En la Figura 11 se pueden ver picos de hasta $0,8 \text{ mol CO}_2/\text{mol Amina}$ antes de realizarse los cambios; y la tendencia muestra claramente una reducción en el año 2012, que alcanza sólo picos de hasta $0,04 \text{ mol CO}_2/\text{mol Amina}$.

Figura 11. Carga ácida de amina pobre.

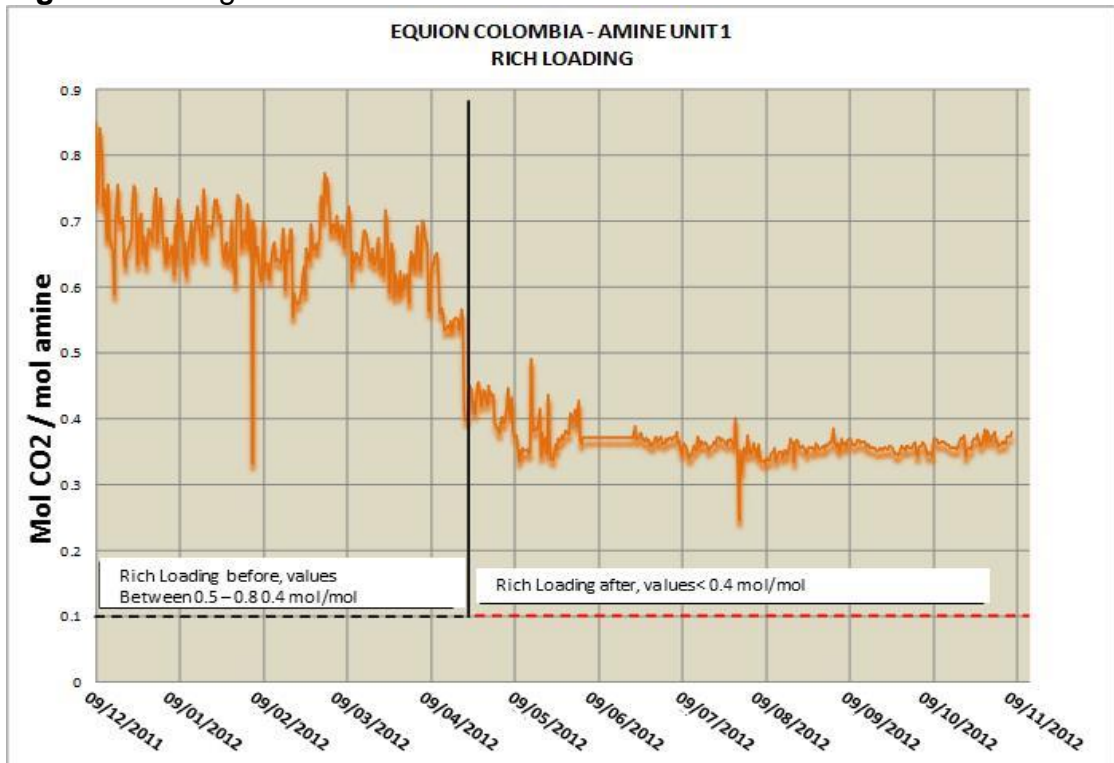


Fuente: Equión – Energía.

6.2 RELACION MOLAR O CARGA ACIDA EN AMINA RICA.

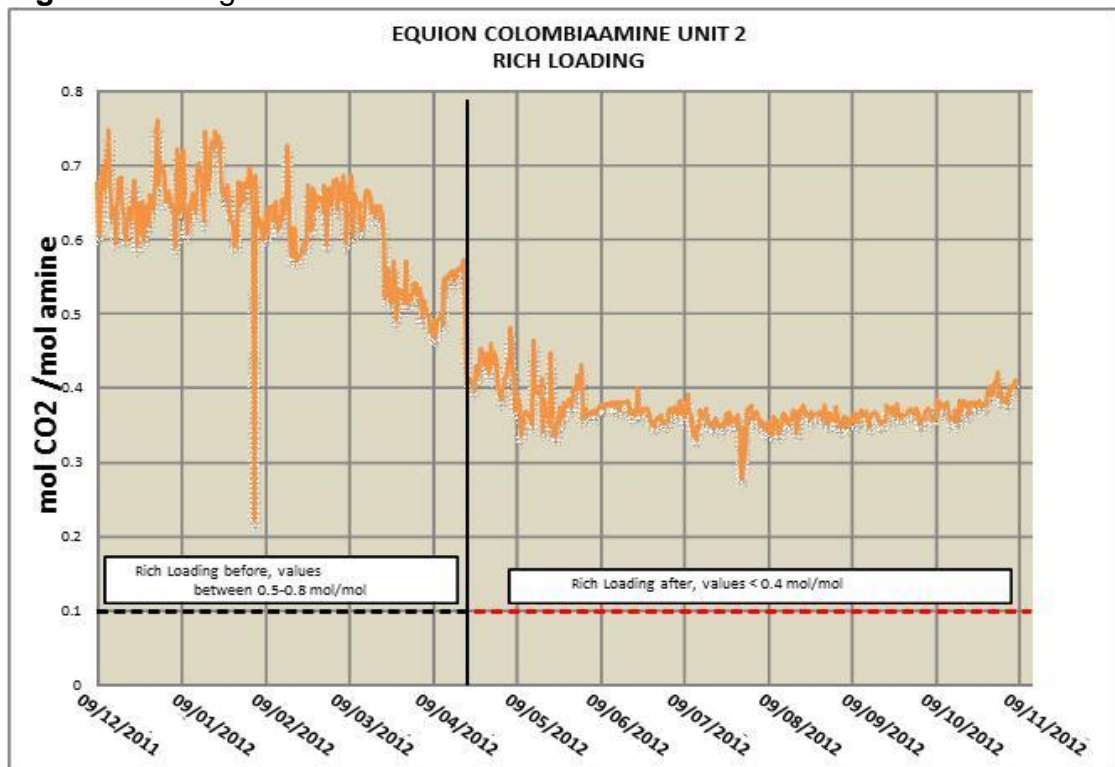
En las Figuras 12 y 13 se pueden ver las tendencias de la carga ácida de la amina rica y se nota una clara reducción en esta relación molar, que venía del orden de 0,65 y bajó a promedios de 0,38 $\text{mol CO}_2/\text{mol Amina}$ en las dos unidades.

Figura 12. Carga ácida de amina rica. Unidad 1.



Fuente: Equión – Energía.

Figura 13. Carga ácida de amina rica. Unidad 2.

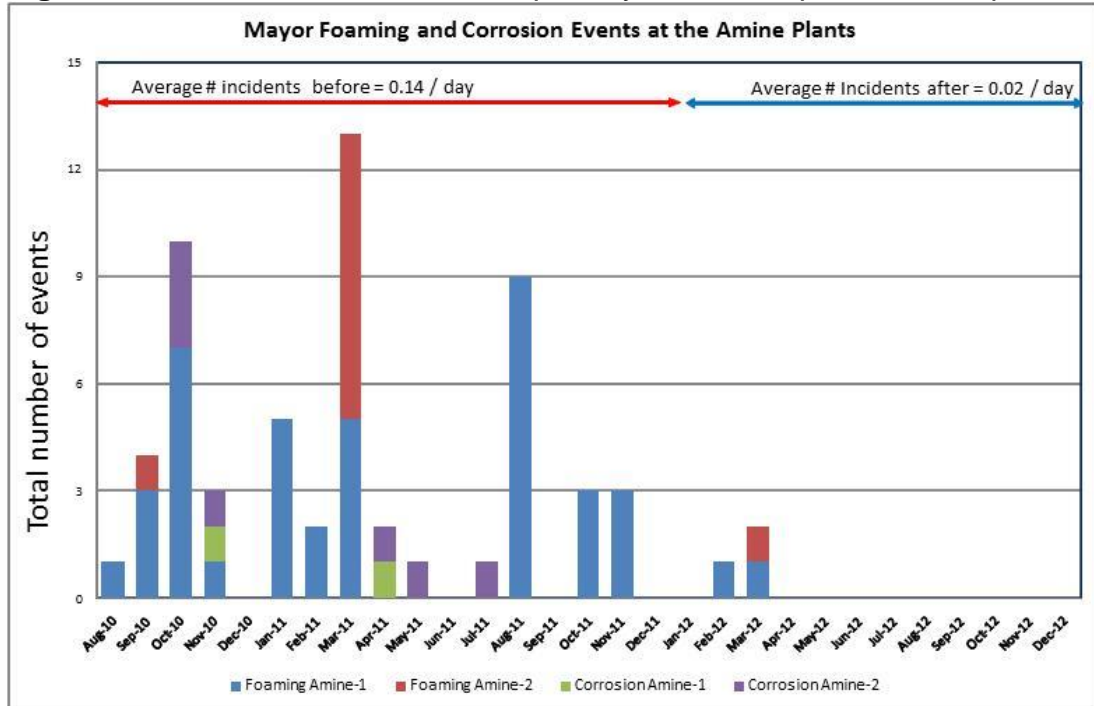


Fuente: Equión – Energía.

6.3 EVENTOS DE PARADA DE PLANTA POR ESPUMA O CORROSION.

La Figura 14 muestra el número de eventos donde hubo pérdidas relacionadas con paradas de planta, por eventos de espumamiento o por eventos de corrosión. El índice medido como número de incidentes por días de operación pasó de 0,14/día a 0,02/día; esto representa una reducción del 85% y el resultado de esta mejor disponibilidad y confiabilidad se asocia al control estricto de carga ácida tanto en la amina rica como en la amina pobre.

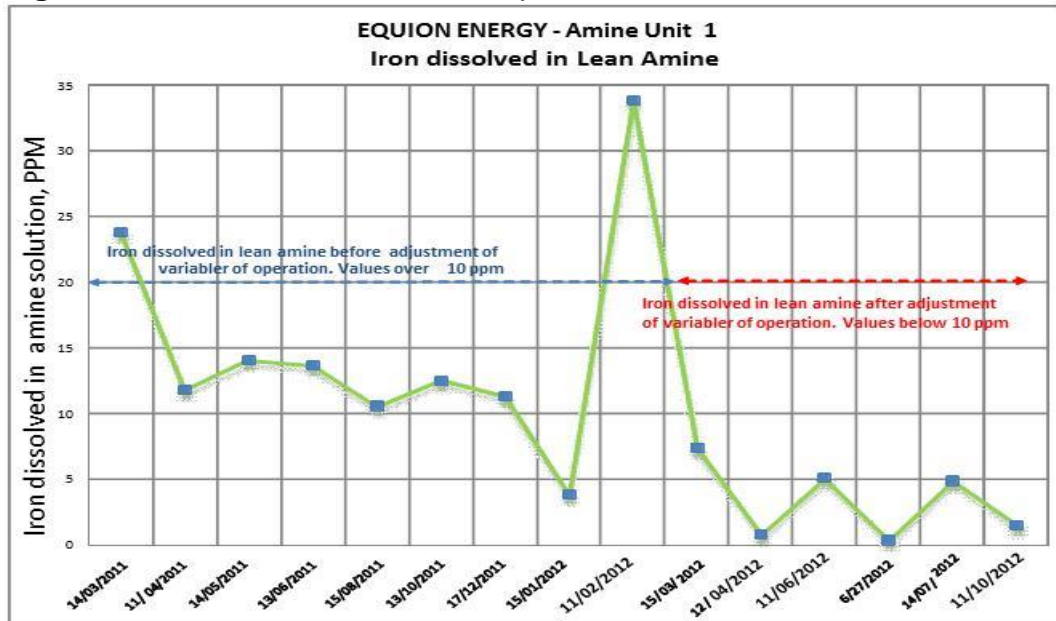
Figura 14. Número de eventos de espuma y corrosión que causaron pérdidas.



Fuente: Equión – Energía.

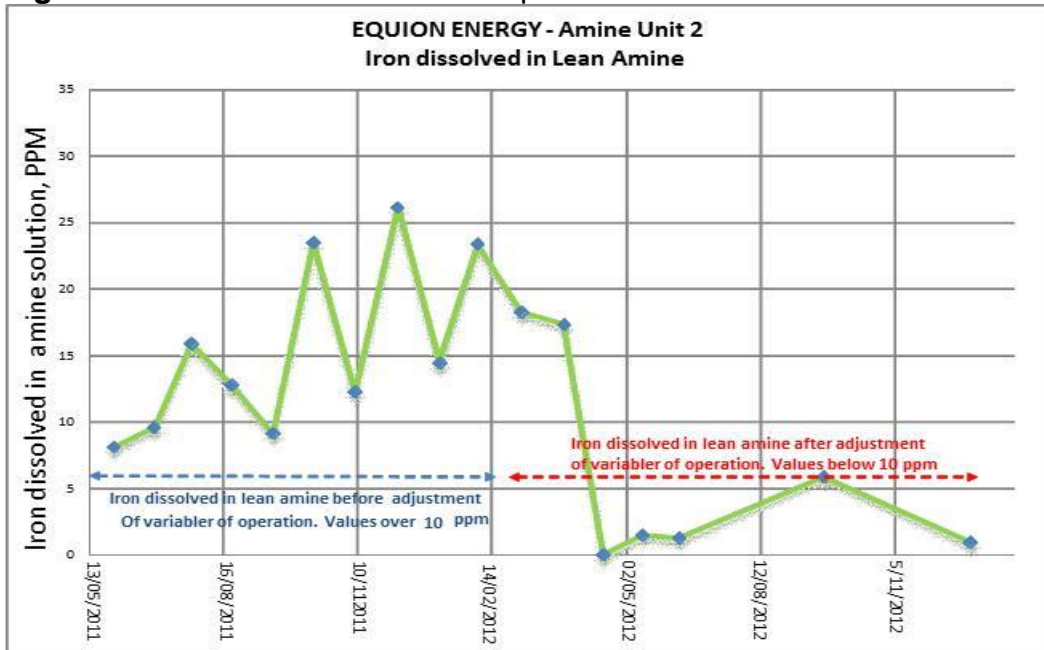
Las Figuras 15 y 16 muestran el contenido de hierro (fe) soluble en amina pobre, que es un claro indicador de la actividad corrosiva dentro de las unidades de amina. En estas se nota que antes se obtenían valores superiores a 10 ppm y después se reportaron valores por debajo de este indicador.

Figura 15. Hierro disuelto en amina pobre. Unidad 1.



Fuente: Equión – Energía.

Figura 16. Hierro disuelto en amina pobre. Unidad 2.



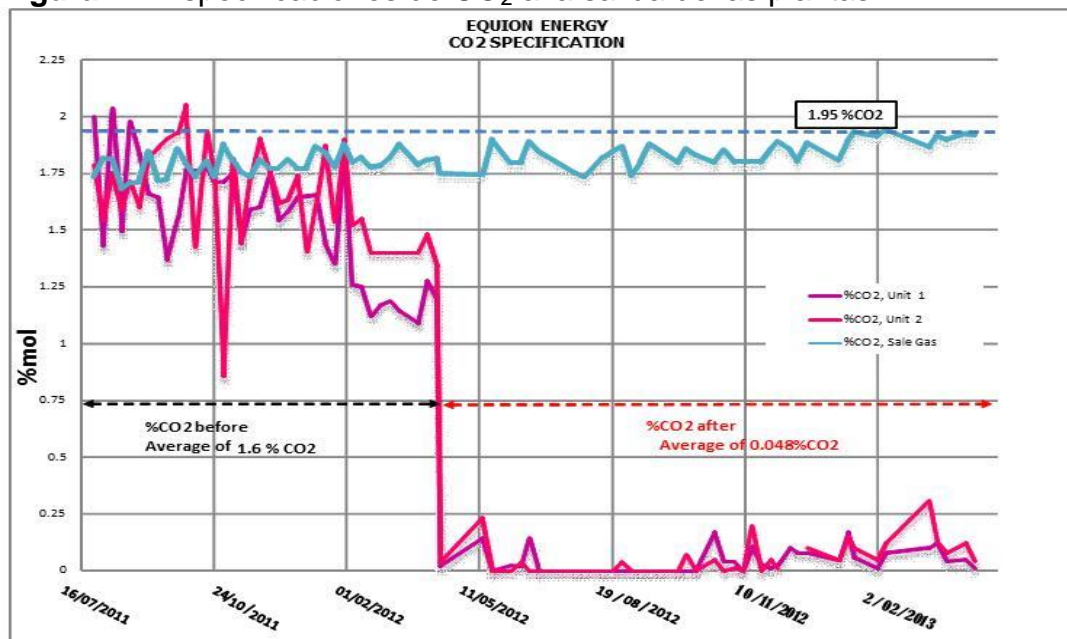
Fuente: Equión – Energía.

6.4 MEJORA EN ABSORCION Y REDUCCION DE PERDIDAS DE AMINA.

Después de modificar la relación molar entre el CO₂ y la amina, se notó una mejor eficiencia en la absorción (Figura 17), lo cual permitió tener mejor flexibilidad para mezclar gas dulce con gas agrio cumpliendo las exigencias del RUT.

En la Figura 17 se puede ver que el CO₂ a la salida de las torres contactoras o absorbedoras pasó de un promedio de 1,6 % mol a 0,048 % mol.

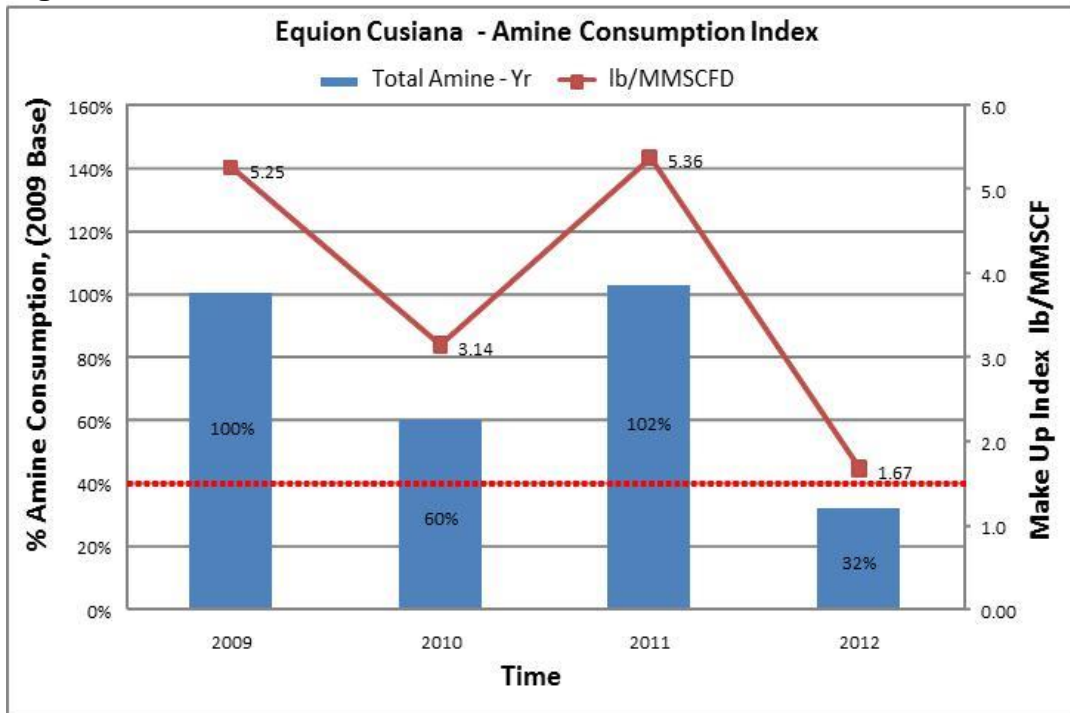
Figura 17. Especificaciones de CO₂ a la salida de las plantas.



Fuente: Equión – Energía.

En la Figura 18 se muestra el histórico del consumo de amina de los últimos 4 años, el cual tuvo una apreciable reducción en las pérdidas, pasando de un promedio de 4,5 lb/MMscfd a 1,6 lb/MMscfd. Este valor es más común y aceptable como pérdidas en este tipo de plantas.

Figura 18. Consumo de amina desde el año 2009.



Fuente: Equión – Energía.

CONCLUSIONES

- Un buen lavado interno con desengrasante antes de cargar por primera vez la planta con amina, previene la contaminación de la solución de amina con productos orgánicos y así se disminuye la probabilidad de espuma.
- Una buena pasivación de las paredes internas de las tuberías y equipos de acero al carbono, forma una capa protectora (magnetita); esto, sumado a un buen control de la carga ácida, previenen el ataque corrosivo de la solución de amina.
- Los resultados de una prueba de relación de reflujo garantizan una buena regeneración de la solución de amina y muestra el punto más eficiente con el menor costo energético.
- Una operación confiable debe mantener bajo control las principales variables que comandan el proceso. En las plantas de amina es muy importante que los operadores conozcan y entiendan las variables operacionales tales como carga ácida y relación de reflujo, y que su entrenamiento sea constante; este conocimiento se debe interiorizar en toda la organización.

BIBLIOGRAFÍA

1. Nicolás Santos Santos, Diseño y operación de unidades de tratamiento y procesamiento de gas, Septiembre del 2011.
2. Marcías J. Martínez. Ingeniería de Gas, Principios y Aplicaciones, Noviembre 1994, www.gas-training.com
3. Marcías J. Martínez. Endulzamiento del Gas Natural, Noviembre 1994, www.gas-training.com
4. LRGCC Conference Proceedings and Fundamentals Manual, presented by The University of Oklahoma. Febrero 2012
5. John M Campbell, Technical Assistance Service for the Design, Operation, And Maintenance of Gas Plants, Septiembre 2003
6. INEOS GAS/SPEC, Endulzamiento con solventes formulados, Septiembre 2011.
7. CREG, Resolución No. 071 de 1999 RUT "Reglamento Único de Transporte de Gas Natural" ,