

**METODOLOGIA PARA EL DISEÑO CONCEPTUAL DE PLANTAS DE
ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL EMPLEANDO MEMBRANAS
PERMEABLES.**

**MARCELA PAOLA MURILLO JIMENEZ
NICOLAS FABIAN SANTOS RUEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2010

**METODOLOGIA PARA EL DISEÑO CONCEPTUAL DE PLANTAS DE
ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL EMPLEANDO MEMBRANAS
PERMEABLES.**

**MARCELA PAOLA MURILLO JIMENEZ
NICOLAS FABIAN SANTOS RUEDA**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
INGENIERA DE PETROLEOS**

**M. Sc. NICOLAS SANTOS SANTOS
DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Al ingeniero Nicolás Santos Santos por su orientación y apoyo durante el desarrollo de este proyecto. Por ser una excelente persona y maestro, por recordarnos una y otra vez que las cosas siempre se pueden hacer mejor si tenemos siempre la mejor disposición y actitud porque si deseamos lo que queremos y hacemos las cosas correctas el universo nos entregará todo que pedimos.

Al ingeniero Javier Díaz, porque además de ser una excelente persona, siempre estuvo animándome a continuar cuando sentía desfallecer. Por sus valiosos consejos que al final dieron fruto y ocasionaron una sensación de alivio y alegría.

A Nico porque siempre ha sido como mi hermanito e inmensa compañía en Bucaramanga, por cuidarme, quererme, entenderme, porque siempre estuvo cuando más lo necesité, me tranquilizo en momento de tensión, por ayudar a ver las cosa difíciles fáciles y porque siempre lo llevaré en mi mente y corazón. Love u baby!

Al ingeniero Hermes Peña por valioso apoyo y paciencia, por explicarme y enseñarme todo acerca de la programación de la herramienta software, sacando espacio de su valioso tiempo.

A la Universidad Industrial de Santander por permitirme ser parte de ella, sentirme orgullosa y brindarme una formación de excelente calidad.

A Dios, porque nunca se cansa de mí, me busca, me comprende y guía mis pasos. Porque me da valor y fortaleza para seguir adelante, y porque pone en mi camino personas que reflejan su presencia y me orientan a encontrar la solución a todo obstáculo que he considerado imposible.

A mis papitos, porque han infundido en mí esa valentía necesaria para salir adelante, por su esfuerzo constante y su inmenso amor. Este logro es por ellos y para ellos.

A mi abuelis Hilda, porque me ha ayudado a ver fácil lo difícil, por su apoyo incondicional y por sentirse orgullosa de mí con mi bisabuelita Anita.

A mi abuelita Tullia, porque sé que desde el cielo junto con los angelitos me acompaña y me guía por el buen camino y porque siempre creyó en mí.

Al lolito JP, porque siempre ha estado conmigo regalándome una sonrisa, apoyándome y brindándome su compañía en los momentos difíciles.

A mi tía Rosi, Soraya, Alberto y Betty, John, Nazly y Juanchis, porque están presentes en mi vida, en mi corazón y siento una inmensa gratitud hacia ellos.

A mis amigos del alma, los mejores, Castrico, Cosita, Mi Ami Mary, Daniel, Josefito, David, Patico, Mao, Serch, el tío Jeffer, Materile, Diego R. y en especial a mi pollito, porque son personas inolvidables que permanecerán en mi corazón para siempre.

A los ingenieros Du, Risas, Anita, Sando, Lito, Cami Gelvez, Favio, Jules y a las inigualables (Vir, Adri y Daliz) por los momentos agradables, conocimientos brindados cuando los necesité y por todos los inolvidables planes que armábamos y compartimos.

A Pablito y doña Argelia porque fueron mi familia desde el momento que los conocí, por su apoyo, compañía, amor y protección.

A ACEIP 2010, porque creyeron en mi y depositaron toda su confianza, nombrándome coordinadora de la XII Semana técnica y ayudarme a sacar adelante tan magnífico evento.

Marcela Paola Murillo Jiménez.

AGRADECIMIENTOS

Después de todo este tiempo, que en un principio parecía ser un largo trayecto, finalmente puedo agradecer, por haber llegado hasta acá, un momento en el que un logro he cumplido, con la ayuda de muchas personas y experiencias.

Papa Dios, gracias por haberme dado sabiduría para tomar las mejores decisiones, y bendecir todos mis proyectos, hasta tal punto de no poder negar tu existencia.

Gracias madre (Orfidia), por haberme cuidado y alentado a seguir cuando me sentía cansado, y estar siempre orgullosa de todos mis logros, así fueran de diferente tamaño.

A mi papa (Nicolás) por creer siempre en mi, siempre tener una actitud positiva frente a las situaciones por más adversas que fueran. Y sobre incentivar en mi, que todo lo puedo si estoy convencido de ello. En equilibrio con el universo.

Gracias hermanos (Jose y Laura), abrazarlos y saber que estarán conmigo mucho tiempo, es una gran bendición.

A Moca (Marcela), wow, gracias por haberte hecho al lado mío desde el primer día de empezar este camino, y haber permanecido, ahí, incondicional, siempre, comprendiéndome, conociéndome y ayudándome. No sabes lo valiosa que eres y fuiste durante todo este tiempo. Tu hubieras hecho gran diferencia, de no haber estado.

A los amigos que esta universidad me permitió conocer, no voy a nombrar a nadie, luego falta alguien y me quitan la amistad :P. ustedes saben quiénes son, se los he dicho, y saben lo que significan para mí. Encontrarlos a través de ti y encontrarte, fue un muy buen paso.

A mi querida universidad, ser futuro egresado, he hace sentir orgulloso, de saber que en ti formé lo que soy profesional y espiritualmente. Y haberme dado tantas oportunidades y experiencias, inmensas.

TO INFINITY AND BEYOND!

Con aprecio, amor y mucha gratitud... Nicolás Fabián Santos Rueda

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	19
1. CONTAMINANTES ACIDOS DEL GAS NATURAL.....	21
1.1. TIPOS DE PROCESOS DE DESADIFICACION O ENDULZAMIENTO	22
1.2. PROCESO CON SOLVENTES QUÍMICOS.....	23
1.3. PROCESO DE ABSORCIÓN FÍSICA	24
1.4. PROCESOS CON SOLVENTES HIBRIDOS O MIXTOS.....	25
1.5. PROCESOS DE CONVERSIÓN DIRECTA.....	25
1.6. PROCESOS CRIOGÉNICOS	26
1.7. MALLAS MOLECULARES.....	26
1.8. MEMBRANAS.....	27
1.9. CONSIDERACIONES PARA SELECCIONAR UN PROCESO DE ENDULZAMIENTO	29
1.9.1. Impurezas en el gas de alimentación.....	29
1.9.2. Cantidad de CO ₂ a ser removido.	29
1.9.3. Especificaciones del gas tratado.....	29
1.9.4. Corrosión.	29
2. ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL CON SOLVENTES QUIMICOS: TRATAMIENTO CON AMINAS.....	30
2.1. CONSIDERACIONES GENERALES PARA SELECCIONAR LAS AMINAS .	32
2.2. CARACTERISTICAS Y TIPOS DE AMINAS.....	32
2.2.1. MEA (Monoetanolamina).	33
2.2.2. DGA (Diglicolamina).	33
2.2.3. DEA (Dietanolamina).	33
2.2.4. DIPA (Disopropanolamina).	33
2.2.5. TEA (Trietanolamina).....	33
2.2.6. MDEA (Metildietanolamina).	34
2.2.7. Mezcla de Aminas (DGA/MDEA, MEA/MDEA).	34
2.3. EQUIPOS DE UN PROCESO DE ABSORCIÓN QUÍMICA.....	34

2.3.1. Torre contactora.....	34
2.3.2. Tanque Flash.	36
2.3.3. Intercambiador de calor Amina Rica/Amina Pobre.	36
2.3.4. Stripper ó despojadora.....	37
2.4. CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE ABSORCION	39
2.4.1. Corrosión.	39
2.4.2. Formación de espuma.	40
2.4.3. Perdidas químicas.	40
2.4.4. Regeneración térmica de la amina.	41
3. MEMBRANAS PERMEABLES.....	42
3.1 INTRODUCCIÓN.....	42
3.2 SEPARACION DE GAS CON MEMBRANAS.....	43
3.2.1 Aplicaciones actuales para la separación con membrana.	43
3.3. ¿QUÉ SON LAS MEMBRANAS?	44
3.4. ¿CÓMO FUNCIONAN LAS MEMBRANAS?.....	45
3.5. TIPOS DE MEMBRANAS	46
3.6. DISEÑO DEL PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DEL GAS NATURAL...	46
3.7. UNIDADES DE MEMBRANA CON PROCESO DE UNA ETAPA.....	47
3.7.1. Generalidades para un proceso de membrana con una etapa.	47
3.8. UNIDADES DE MEMBRANAS CON PROCESO DE DOS ETAPAS.....	47
3.9. TEMPERATURA DE OPERACIÓN	49
3.10. PRESIÓN DE ALIMENTO.....	49
3.11. PRESIÓN DE PERMEADO	49
3.12. REMOCIÓN DE CO ₂	50
3.13. MEMBRANAS EN EL TRATAMIENTO DEL GAS NATURAL.....	50
3.14. CONDICIONAMIENTO DEL GAS DE ALIMENTO A LA MEMBRANA	53
3.15. ACONDICIONAMIENTO DE GAS COMBUSTIBLE EN LOCACIONES APARTADAS	53
3.16. COMBUSTIBLE CONTAMINADO CON SULFURO DE HIDROGENO	53

3.17. SISTEMA DE UNIDAD DE ACONDICIONAMIENTO DE GAS COMBUSTIBLE PARA OFFSHORE.....	54
3.18. GAS DE ALIMENTO DE UNA TURBINA DE PLANTA DE ENERGÍA DE UTILIDAD	54
3.19. EXPERIENCIAS EN EL MUNDO.....	54
4. ESTADO DEL ARTE, Membranas Permeables.....	55
5. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO CON AMINAS Y MEMBRANAS PERMEABLES.....	55
5.1 COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS	55
5.2. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO CON AMINAS.....	57
5.2.1. Análisis del Diagrama de flujo.....	58
5.2.2. Acondicionamiento del sistema de simulación.....	60
5.2.3. Parámetros y especificaciones de las etapas del diseño.....	60
5.2.4. Modelado de los Equipos Principales	64
5.2.5. RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS DIFERENTES ESCENARIOS DE LA SIMULACION DE AMINAS.....	67
5.3. BALANCE DE MASA DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO CON MEMBRANAS PERMEABLES.....	68
5.3.1. Diseño de la membrana.....	70
5.3.2. Cálculos de corrientes de permeado y residuo	71
5.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA REMOCIÓN DE CO ₂	72
5.5. ANALISIS ECONÓMICO ENTRE LOS PROCESOS.....	73
6. CONCLUSIONES	77
7. RECOMENDACIONES.....	78
8. BIBLIOGRAFÍA	79
ANEXOS CAPITULO 1.....	82
ANEXOS CAPITULO 2.....	67
ANEXOS CAPITULO 3.....	80
ANEXOS CAPITULO 4.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Separación y absorción de gases.....	28
Figura 2. Diagrama de flujo real del proceso de absorción química con aminas.....	84
Figura 3. Aminas Primarias.....	86
Figura 4. Aminas Secundarias.....	87
Figura 5. Aminas Terciarias.....	87
Figura 6. Capacidad de absorción MDEA y MEA.....	93
Figura 7. Esquema de la torre absorbidora de una planta de amina.....	94
Figura 8. Ilustración de la composición de una membrana y un modulo en espiral, del tipo utilizado en las unidades de acondicionamiento del gas combustible...	98
Figura 9. Proceso de separación con membrana CO ₂ y CH ₄	99
Figura 10. Permeación (Difusión y solubilidad) en una membrana.....	101
Figura 11. Estructura de una membrana asimétrica.....	104
Figura 12. Estructura de una membrana compuesta.....	106
Figura 13. Membrana Spiral – Wound.....	107
Figura 14. Membrana de fibra hueca.....	108
Figura 15. Membrana Cynara.....	109
Figura16. Esquema de flujo de una etapa.....	110
Figura 17. Esquema de flujo de dos etapas.....	111
Figura 18. Efecto del número de etapas.....	112
Figura 19. Efecto de la temperatura de operación.....	113
Figura 20. Efecto de la presión de alimento.....	114
Figura 21. Efecto de la presión de permeado.....	115
Figura 22. Efecto de la remoción de CO ₂	115
Figura 23. Membrana para remover CO ₂ de etano.....	117
Figura 24. Sistema de condicionamiento del gas de alimento.....	118

Figura 25a. Ejemplo de puntos de rocío del gas de residuo HP para diferentes temperaturas de pre – enfriamiento.....	119
Figura 25b. Ejemplo de la variación del punto de rocío en una unidad de membrana.....	120
Figura 26^a. Bloque de unidad de acondicionamiento.....	123
Figura 26b. Bloque de unidad de acondicionamiento.....	123
Figura 27. Diagrama de flujo y fotografía de una unidad de acondicionamiento de gas combustible.....	124
Figura 28. Diagrama de flujo de un sistema de membrana para acondicionamiento de gas combustible en una plataforma del Mar del Norte.....	126
Figura 29. Fotografía de un sistema complejo de acondicionamiento del gas combustible para tratar hasta 90MMscfd de gas usado por una planta de energía de utilidad.....	128
Figura 30. Sistema de membrana de Qadirpur.....	130
Figura 31. Mecanismo de transporte dominante en membranas porosas y no porosas.....	134
Figura 32. Diagrama de flujo del proceso de endulzamiento de gas natural, empleando la herramienta Hysys de AspenTech.....	58
Figura 33. Diagrama de la Torre contactora con DEA.	64
Figura 34. Diagrama de la Torre de Destilación utilizada en la simulación.....	65
Figura 35. Opción de Monitor, en el cual se especifican las variables para convergencia del Stripper.....	67
Figura 36. Diseño de la membrana respecto a los valores operacionales esperados.....	71
Figura 37. Porcentajes de remoción de gas ácido de la corriente de entrada....	73
Figura 38. Costos de inversión para el montaje de las plantas.....	75
Figura 39. Valor presente Neto. CAPEX, OPEX, Pérdida de HC's.....	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales impurezas constituyentes del gas.....	82
Tabla 2. Propiedades físicas de las alcanolaminas.....	85
Tabla 3. Rangos de operación recomendadas para las alcanolaminas.....	86
Tabla 4. Datos del comportamiento para una locación alejada FGCU removiendo C_3^+ de una corriente de gas natural.....	121
Tabla 5. Comportamiento del diseño de una unidad para el acondicionamiento de gas combustible que remueve sulfuro de hidrogeno e hidrocarburos pesados...	125
Tabla 6. Datos de comportamiento para un FGCU instalada para brindar las especificaciones adecuadas del gas de entrada de una turbina de una planta de energía de utilidad.....	128
Tabla 7. Permeabilidad de la fase vapor de diferentes componentes en una membrana PMDS.....	147
Tabla 8. Selección del proceso de eliminación de CO_2	56
Tabla 9. Principales característica del proceso con Aminas y Membranas.....	56
Tabla 10. Gas de Entrada a la planta.....	57
Tabla 11. Datos de entrada para la simulación de la MEA.....	62
Tabla 12. Datos de entrada para la simulación de la DEA.....	62
Tabla 13. Datos de entrada la simulación con DGA.....	63
Tabla 14. Datos de entrada la simulación con MDEA.....	64
Tabla 15. Tabla Comparativa de la eficiencia de Aminas en remoción de CO_2 del gas natural.....	68
Tabla 16. Rangos de valores utilizados para el cálculo de remoción de ácido con membranas permeables.....	69
Tabla 17. Composición del gas de alimento a la membrana.....	70
Tabla18. Costos de inversión para el montaje de las plantas.....	74

RESUMEN

TITULO: METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO CONCEPTUAL DE PLANTAS DE ENDULZAMIENTO DE GAS EMPLEANDO MEMBRANAS PERMEABLES¹.

AUTORES: MARCELA PAOLA MURILLO JIMENEZ^{**}
NICOLAS FABIAN SANTOS RUEDA^{**}

PALABRAS CLAVES: Endulzamiento, aminas, membranas, gas agrio, dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno.

DESCRIPCIÓN:

El gas natural que es extraído del yacimiento posee componentes que son perjudiciales tanto para las facilidades como para la viabilidad económica de un proyecto petrolero, en general estos componentes producen problemas de corrosión, contaminación y problemas operacionales, que a no muy largo plazo producen gastos económicos, traducidos en alto capital y baja rentabilidad. Los principales compuestos ácidos que se desean retirar son el dióxido de carbono y sulfuro de hidrogeno. Para este tratamiento se hace pasar el gas proveniente del yacimiento por un sistema de endulzamiento en donde se lleva a cabo un tratamiento para disminuir la concentración de dichos componentes, hasta lograr que se encuentren dentro de los rangos permitidos por la legislación colombiana para el gas de venta.

Existen varios tratamientos para el endulzamiento del gas natural, como son los tratamientos químicos y los tratamientos físicos. La elección del tratamiento para el endulzamiento, depende en gran medida de las condiciones del gas de alimento al sistema; en donde se tiene que considerar composición, tasas de salida deseadas y demás requerimientos que se tienen que tomar en

El objetivo de este proyecto es comparar los resultados en la remoción de CO₂ y H₂S mediante el endulzamiento con aminas (químico) y membranas permeables (físico), donde se pretenderá determinar cuál de estas tecnologías es la más efectiva para retirar el dióxido de carbono y en sulfuro de hidrogeno, de una corriente de gas natural, proveniente de un campo colombiano, teniendo en cuenta la efectividad de cada proceso y los bajos costos de operación.

*Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Ingeniería de Petróleos.
Director: M. Sc., M. E. Nicolás Santos Santos.

ABSTRACT

TITLE: CONCEPTUAL DESIGN METHODOLOGY FOR GAS PLANTS USING PERMEABLE MEMBRANES².

AUTHORS: MARCELA PAOLA MURILLO JIMENEZ^{**}

NICOLAS FABIAN SANTOS RUEDA^{**}

KEY WORDS: SWEETING, AMINES, MEMBRANES, SOUR GAS, CARBON DIOXIDE, HYDROGEN SULFIDE.

ABSTRACT:

The natural gas belongs to the reservoir has harmful components in its composition; therefore there are different facility processes in the industry to strip those components of the gas. Frequently, the worst components are the carbon dioxide and hydrogen sulfide, since both make operation problems like corrosion of devices, contamination, foaming, chemical lost and operational problems as well as an increase the project budget, due this, sweetening process must be developed, to adjust the gas composition among the sale specs.

Therefore there are several processes to treat the sour natural gas, divided into chemical process and physical process, throughout this project will be analyzed amines such as chemical process (the amine makes a chemical reaction to retain the CO₂ and H₂S, therefore needs to stages, the first one is to retain de acid gas, and de second one is to regenerate the amine, in order to reuse, as a recycle) and permeable membranes such as physical process (where the acid gas is separated from the sweet gas, through differential pressure of each component, the CO₂ goes to the low pressure zone, and the sweet gas remains in the high pressure zone).

The issue of this project is to compare the efficiency in the sweetening of the gas through both amines, such as chemical treatment and permeable membranes, such as physical treatment, in order to analyze the results yield to select the best process that adjusts the gas stream belongs of a Colombian field, thinking in the lower operation costs.

* Graduate Project

** Physico-Chemical Engineering Faculty, School of Petroleum Engineering.
Tutor: M. Sc., M. E. Nicolás Santos Santos.

INTRODUCCION

En el mundo actual, la tendencia de demanda de combustibles fósiles para generar energía es aumentar con el pasar del tiempo, y su utilización se masifica en campos industriales y domésticos. La generación de energía mediante combustión de hidrocarburos normalmente demanda procesos de acondicionamiento previo a su consumo.

Para el caso del tratamiento de hidrocarburos gaseosos, existen diferentes procesos de endulzamiento en plantas de gas para llevar a cabo la remoción de contaminantes ácidos. Los desarrollos tecnológicos de los últimos años han generado investigaciones sobre nuevos métodos de endulzamiento más eficientes y rentables, los cuales tienen la finalidad de obtener productos de mejores especificaciones de calidad para poder cumplir con el Reglamento Único de Transporte (RUT) de gas en Colombia y de forma similar en cualquier país del mundo.

En este trabajo se plantea un análisis comparativo entre los métodos convencionales de endulzamiento mediante la aplicación de aminas y una nueva tecnología que utiliza membranas permeables para remover del gas cantidades apreciables de CO_2 y H_2S , tal y como se ha determinado en las investigaciones realizadas previamente, las cuales proveerán importante información de referencias.

Un estudio de modelamiento mediante la aplicación de la herramienta Hysys se requiere para evaluar la efectividad del proceso de tratamiento con aminas. De la misma manera para el endulzamiento con aplicación de membranas se aplicarán las ecuaciones que modelan las dos principales leyes que rigen el funcionamiento

de las membranas permeables, donde se pueda evaluar los resultados sobre la eficiencia del proceso.

Con el fin de orientar el análisis técnico sobre la eficiencia de los dos procesos de endulzamiento de gas natural en cuestión, el desarrollo de este trabajo incluye la realización simulaciones con cuatro clases de aminos al gas de un Campo colombiano y el balance general del proceso de tratamiento con membranas permeables al mismo campo, para determinar cual tecnología es más efectiva remoción del dióxido de carbono y del sulfuro de hidrogeno que pueda llegar a tener el gas en su composición. Por tanto, se busca realizar un análisis comparativo tanto técnico (eficiencia de remoción de CO₂ y ventajas de operación e instalación) y económico entre los dos procesos, relacionando sus características generales y/o particulares, identificando sus semejanzas, y que procesos adicionales requiere cada uno, los cuales permitan establecer lineamientos para seleccionar su implementación.

Finalmente, los resultados obtenidos por medio de la aplicación de ambos procesos sirven de soporte para la toma decisiones preliminares, acerca de la implementación de procesos de endulzamiento en nuevas plantas de gas en Colombia.

1. CONTAMINANTES ACIDOS DEL GAS NATURAL

El gas natural además de contener hidrocarburos pesados y vapor de agua contiene gases ácidos como el CO_2 (dióxido de carbono), H_2S (sulfuro de hidrógeno) y otros componentes que requieren de una remoción parcial o completa para que el gas sea aceptado al productor por parte del transportador y el consumidor; predominando la remoción del amplio rango de concentraciones de gases ácidos en el gas natural con proporciones desde partes por millón hasta casos de hasta 50% en volumen dependiendo de la naturaleza de la fuente de donde se originaron y los procesos de cambio de presión y temperatura a condiciones de yacimiento.

El H_2S y CO_2 son indeseados, ya que ellos causan corrosión y reducen el valor calorífico y valor de ventas del gas. La definición de gas ácido se aplica cuando hay presencia de estos contaminantes, sin embargo el CO_2 , no es tan indeseable como el H_2S . Generalmente es práctico reducir el contenido de CO_2 por debajo por el 2% molar. La GPSA define la calidad de un gas para ser transportado como aquel que tiene ≤ 4 ppm de H_2S ; $<3\%$ de CO_2 y ≤ 6 a 7 lbs de agua/1.000, pcn.

Otros componentes indeseables de naturaleza ácida son el sulfuro de carbonilo (COS), el cual es un compuesto inestable corrosivo y tóxico que generalmente se descompone en CO_2 y H_2S ; se encuentran también los mercaptanos de formula general RSH , donde los más comunes son el metil y el etilmercaptano, reconocibles por su olor y poder corrosivo; además son compuestos inestables que reaccionan con algunos solventes haciendo que se descompongan. Los disulfuros, de formula general (RS_2), entre los cuales el más sencillo es el disulfuro de carbono (CS_2); también son inestables, aunque más estables que los mercaptanos, adicionalmente, son corrosivos y tóxicos.

El oxígeno (O_2), el monóxido de carbono (CO) y el mercurio (Hg) son otras impurezas comunes en el gas natural. Este último, particularmente dañino en los intercambiadores de calor a base de aluminio (cajas frías) que se utilizan en la tecnología criogénica.

Para efecto de nuestro caso de endulzamiento, otros componentes ácidos como el COS y CS_2 , tienen una gran importancia debido a su tendencia a dañar las soluciones que se utilizan para endulzar el gas y por lo general, no se reportan dentro de la composición del gas natural que se va a tratar, siendo algo muy costoso para la industria.

Un gas transportado o destinado para consumo doméstico, que contenga mas de 0.25 granos d H_2S por cada 100 pies cúbicos de gas ó 4 ppm,v, se considera un gas ácido. Si este gas es usado como combustible para rehervidores, calentadores de fuego directo o para motores de compresores, se puede aceptar hasta 10 granos de H_2S por 100 pies cúbicos, como lo es el caso de algunas locaciones remotas, que se utilizan gases de hasta 2% de H_2S , dependiendo de las proximidades de habitantes y de la vegetación, esto debe considerarse con extremo cuidado debido al impacto ambiental que pudiera causar una descarga contaminante de esta naturaleza.

1.1. TIPOS DE PROCESOS DE DESADIFICACION O ENDULZAMIENTO

La selección de las tecnologías para el endulzamiento del gas dependen de la presión del CO_2 y H_2S en la corriente de gas de entrada, porcentaje de eliminación necesaria de gases ácidos, sensibilidad del proceso a las impurezas, pureza deseada del gas, de los costos operacionales y costos de los aditivos.

Existen siete categorías con las cuales se puede llevar a cabo el proceso de endulzamiento, las cuales se explican de manera general a continuación:

- Procesos con solventes químicos
- Procesos con solventes físicos
- Procesos con solventes híbridos o mixtos
- Procesos de conversión directa (solamente para remoción del H₂S)
- Procesos criogénicos.
- Procesos con Mallas moleculares.
- Proceso con Membranas.

1.2. PROCESO CON SOLVENTES QUÍMICOS

En este proceso los componentes ácidos del gas natural reaccionan químicamente con un componente activo como es el caso de las aminas, para formar compuestos inestables en un solvente que circula dentro de la planta. La solución rica e inestable, se puede separar en sus componentes originales mediante la aplicación de calor y/o por reducción de la presión de operación, para liberar ó despojar los gases ácidos y regenerar el solvente. Una vez regenerada, la solución se envía nuevamente a la unidad de contacto en donde se lleva a cabo el proceso de absorción, que se logra por la fuerza de la presión parcial del gas el líquido.

La mayoría de los solventes químicos son orgánicos y basados en aminas, ya que presentan mayor afinidad con el dióxido de carbono y producen una cantidad apreciable de calor de reacción (calor exotérmico). Además, como característica importante, es que la efectividad de cualquier tipo de amina en la absorción de CO₂ se debe principalmente a su alcalinidad.

1.3. PROCESO DE ABSORCIÓN FÍSICA

Llamado también proceso con solventes físicos y se caracterizan por su capacidad de absorber de manera preferencial diferentes componentes ácidos de la corriente de hidrocarburos; la mayoría de los solventes utilizados en la absorción física son orgánicos con elevados puntos de ebullición y bajas presiones de vapor.

También llevan asociado calor de solución, el cual es considerablemente más bajo que el calor de reacción en los procesos de solventes químicos. Debido a esta baja cantidad de calor de solución, con el dióxido de carbono, la mayor parte de los solventes físicos pueden ser regenerados por simple reducción de la presión de operación, sin que sea necesaria la aplicación de calor. Cuando se requiere de especificaciones más exigentes (con menos cantidad de gas ácido en el gas tratado), la reducción de la presión podría ir acompañada de un calentamiento adicional.

El desempeño del proceso de absorción es mejor a baja presión parcial de gas ácido y bajas temperaturas, por esto la característica más importante de los procesos de solventes físicos es la remoción bruta de gas ácido con alta presión parcial. La carga de gas ácido en el solvente es proporcional a la presión parcial del componente ácido del gas que se desea tratar.

En general, todos los solventes físicos tienen que tener una buena selectividad para la absorción de CO₂ frente a otros constituyentes primarios de la corriente de gas. Por esto, deben tener baja viscosidad, baja o moderada higroscopicidad³, y

³ La **higroscopicidad** es la capacidad de los materiales para absorber la humedad atmosférica. Para cada sustancia existe una humedad que se llama de equilibrio, es decir, un contenido de humedad tal de la atmósfera a la cual el material ni capta ni libera humedad al ambiente. Si la humedad ambiente es menor que este valor de equilibrio, el material se secará, si la humedad ambiente es mayor, se humedecerá.

una baja presión de vapor a temperatura ambiente. La mayoría de los solventes comerciales que se utilizan no son corrosivos y pueden deshidratar gas simultáneamente.

Una desventaja de los solventes físicos es la solubilidad relativamente alta de hidrocarburos de alto peso molecular (C_3^+) y dependiendo de la composición del gas de entrada, esta pérdida de hidrocarburos puede ser económicamente adversa, debido a que éstos condensados pueden ser usados como combustibles y el costo de su recuperación, podría hacer prohibitiva la utilización de un proceso físico.

1.4. PROCESOS CON SOLVENTES HIBRIDOS O MIXTOS

Los procesos híbridos trabajan con combinaciones de solventes físicos y químicos y, naturalmente, presentan las características de ambos. La regeneración se logra por separación en múltiples etapas y fraccionamiento. Dependiendo de la composición del solvente, pueden remover CO_2 , H_2S , COS , CS_2 y mercaptanos.

La selectividad hacia el H_2S se logra ajustando la composición del solvente y/o el tiempo de contacto. La solubilidad de los hidrocarburos de alto peso molecular se puede mantener dentro de límites razonables.

1.5. PROCESOS DE CONVERSIÓN DIRECTA

Los procesos de conversión directa, se caracterizan por la selectividad hacia la remoción del sulfuro de hidrogeno (H_2S).

El H₂S es removido preferiblemente de la corriente de gas, por un solvente que circula en el sistema. Los solventes pueden ser reducido fácilmente por el H₂S y rápidamente oxidados por el aire, para producir azufre elemental. Estos procesos son particularmente atractivos en lugares donde se desea evitar el impacto ambiental del sulfuro de hidrogeno.

1.6. PROCESOS CRIOGÉNICOS

Este proceso se aplica solamente en circunstancias excepcionales. La separación criogénica es utilizada comercialmente para la purificación de CO₂ precedente de corrientes de que ya tienen una elevada concentración de CO₂ (>50%).

No es utilizado en la recuperación de gases de la combustión de carbón o gas natural debido a que es económicamente inviable. La ventaja que tiene es la producción directa de CO₂ líquido, la cual es útil para un transporte económico. Las aplicaciones más importantes de esta técnica pueden llegar a ser la separación de CO₂ de gases de alta presión, ó la combustión de oxígeno ó aire enriquecido, en la cual la alimentación contiene altas concentraciones de CO₂.

1.7. MALLAS MOLECULARES

Las mallas moleculares pueden ser usadas para absorber físicamente los componentes ácidos, tales como el sulfuro de hidrogeno y el dióxido de carbono y luego se regeneran utilizando temperaturas elevadas o descenso de presión. Las mallas moleculares son lechos fijos que operan con ciclos de trabajo y también se pueden utilizar para la deshidratación del gas natural.

1.8. MEMBRANAS

Actualmente es un proceso cuyo interés de aplicación está en aumento para realizar la separación del gas ácido. Esta separación se logra aprovechando la ventaja de las diferencias de solubilidad/difusividad de los componentes del gas. El agua, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno son moderadamente altos difusores, lo cual indica que se pueden colar a través de una membrana más fácilmente que los hidrocarburos con la misma fuerza motriz. Los gases lentos, son aquellos que tienden a permanecer detrás y que no atraviesan la membrana, por ejemplo los hidrocarburos alifáticos (alcanos, alquenos, alquinos) y el nitrógeno. La fuerza motriz requerida para lograr que los gases se difundan es generalmente alta (1.000 Psia).

Una membrana es un film ó lámina que actúa como una barrera, la cual permite el paso selectivo y específico de los componentes bajo condiciones apropiadas para dicha función. Respecto al CO₂ podemos encontrar dos tipos:

- **Membranas de separación de gases.**

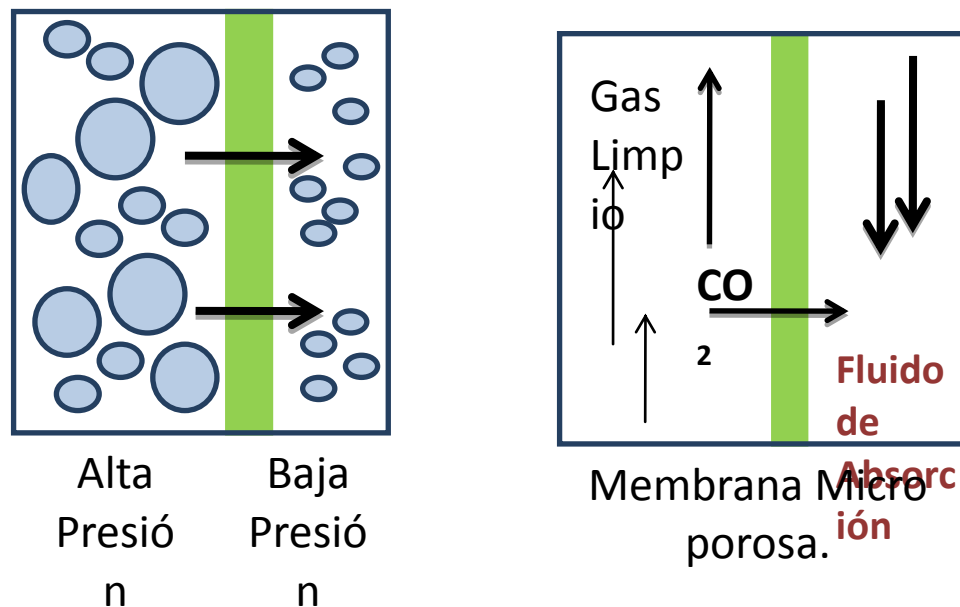
Las membranas para la separación de gases dependen de las diferencias, tanto físicas como químicas, entre la interacción de los gases y el material de la membrana. El resultado esperado es que un componente pase a través de la membrana más rápido que el otro. Varios tipos de estas membranas están disponibles actualmente: cerámicas, poliméricas y una combinación de ambas. Esta separación de los gases depende de la solubilidad ó la difusión de las moléculas de gas en la membrana (diferencias en la presión parcial de un lado a otro de la membrana).

- **Membranas de absorción de gases.**

Las membranas de absorción de gases son membranas sólidas con micro poros que son usadas como forma de contacto entre la corriente de gas y la de líquido. El CO_2 difunde a través de la membrana y es eliminado selectivamente por el líquido absorbente del otro lado de la membrana. Al contrario que las membranas de separación de gas, aquí es el líquido absorbente (no la membrana) el que da al proceso su selectividad.

El efecto de separación no es absoluto y por lo tanto, siempre habrá pérdidas de hidrocarburos en la corriente de gas ácido y cualquier corriente permeabilizada contendrá cantidades significativas de hidrocarburos.

Figura 1. Separación y absorción de gases. A. Membrana de separación de gases. B. Membrana de absorción de gases.



Fuente: Estudio comparativo de procesos de recuperación de CO_2 por absorción con aminas.

1.9. CONSIDERACIONES PARA SELECCIONAR UN PROCESO DE ENDULZAMIENTO

Antes de seleccionar un proceso de tratamiento se debe considerar cuidadosamente la composición del gas de alimentación y las condiciones de flujo, así como los requerimientos específicos del gas residual. Los factores más importantes que se consideran que afectarán la selección del proceso son:

- Regulaciones de contaminaciones en el ambiente, referidas a H₂S, CO₂.
- Tipo y concentración de las impurezas en el gas ácido.
- Especificaciones del gas residual (gas dulce).
- Temperatura y presión del gas ácido y del endulzamiento.
- Corrosión.
- Costos de la planta y operación, teniendo en cuenta el volumen del gas a ser procesado.
- Confiabilidad del proceso.

A continuación se explican algunos de los factores más importantes:

1.9.1. Impurezas en el gas de alimentación.

(Ver anexos, capítulo 1).

1.9.2. Cantidad de CO₂ a ser removido.

(Ver anexos, capítulo 1).

1.9.3. Especificaciones del gas tratado.

(Ver anexos, capítulo 1).

1.9.4. Corrosión.

(Ver anexos, capítulo 1)

2. ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL CON SOLVENTES QUIMICOS: TRATAMIENTO CON AMINAS

El gas natural producido de un pozo de petróleo o de gas, por lo general contiene sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono en concentraciones que pueden hacer imposible su comercialización y transporte de acuerdo al RUT ó su utilización como combustible. A su vez el gas producido con los procesos de refinación de crudo, a menudo contiene cadenas complejas de azufre que deben ser previamente eliminadas.

Los componentes de azufre y el dióxido de carbono, son ligeramente ácidos al igual que los mercaptanos, disulfuro de carbono (CS_2) y el sulfuro de carbonilo (COS); estos dos últimos se suelen encontrar en productos de refinería; contrarios al H_2S que es el más ácido. La cantidad de cada componente ácido que se retire dependerá de la solución que se utilice y el grado de acidez del gas.

Por lo general el H_2S se tiene en concentraciones que van desde unos cuantos *ppm,v* hasta el 2% molar ó volumétrico. El 2% es equivalente a 20000 *ppm,v*, lo cual indica que en un millón de pies cúbicos de gas existirán 20000 pies cúbicos de sulfuro de hidrógeno, los cuales en una planta se pueden reducir de 2 a 4 *ppm,v*.

La aplicación más común en el endulzamiento, es la remoción del H_2S del gas natural antes de enviarlo en al gasoducto, por ello, se suele hablar de especificaciones de tubería a la cantidad de gas ácido permitido para que el gas pueda ser transportado sin peligro de corrosión. Para Colombia este nivel se ubica en 4 *ppm,v*, equivalente a 0.25 granos por cada 100 pies cúbicos normales.

Normalmente, cuando un gas contiene H₂S también lleva CO₂. Los procesos de remoción de amina, remueven el dióxido de carbono con eficiencia; este tratamiento con aminas para hidrocarburos para remover gases ácidos ha existido desde 1930.

En la Figura 2 podemos apreciar un esquema estándar de absorción química de gas ácido. El gas de alimentación (Raw Gas) entra por la parte baja de la columna de absorción (Absorber), donde entra en contacto a contracorriente con la solución acuosa de amina pobre en contenido de CO₂ (ó “amina pobre”). El gas de alimentación sale por la parte de arriba de la columna con un menor porcentaje de CO₂ (Clean ó sweet Gas), que dependerá de las condiciones del proceso, y del tipo y cantidad de solvente utilizado. Por la parte baja de la columna saldrá la solución acuosa rica en CO₂, llamada “amina rica” porque habrá absorbido la mayor parte de CO₂ presente en el gas de alimentación.

La amina rica es bombeada hasta un intercambiador de calor, donde es precalentada antes de ser enviada al stripper. La corriente líquida de amina rica entra por la parte superior y entra en contacto a contracorriente con vapor de agua (el consumo de vapor es uno de los puntos clave del proceso, ya que el dependerá la viabilidad económica del mismo). El stripper produce gas ácido por la parte superior, debido a que lo que se ha producido con el calentamiento del solvente es una desorción; mientras que en la parte inferior tendremos una corriente de amina pobre a elevada temperatura. Este calor se recuperará haciendo circular esta corriente hasta el intercambiador de calor.⁴

Finalmente, así, se conseguirá precalentar la corriente de amina rica, y pre-enfriar la corriente de amina pobre, que a continuación será recirculada hacia la columna

⁴ MOKHATAB, SAEID; POE, WILLIAM A.; SPEIGHT JAMES G. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. Pag. 273.

de absorción, donde volverá a empezar el ciclo. Las pérdidas tanto de agua (como vapor en el stripper, junto al gas ácido) como de solvente (por degradación) se tendrán que ir sustituyendo en el proceso.

2.1. CONSIDERACIONES GENERALES PARA SELECCIONAR LAS AMINAS

Las refinerías usan el procesamiento de aminas para remover el Sulfuro de Hidrógeno y ácido sulfúrico de los hidrocarburos por esto las consideraciones generales para seleccionar aminas en las plantas de endulzamiento de gas han cambiando durante años. La selección de la amina específica para un proceso de tratamiento requerirá un conocimiento de que hace cada amina y el grado de disponibilidad de la misma. Además es fundamental conocer las condiciones de operación tales como la presión, los rangos de temperaturas de operación, la composición del gas a tratar y finalmente la pureza del gas deseado. Como se observa en la tabla 2 y 3.

Los solventes químicos como las aminas presentan alta eficiencia en la eliminación de gases ácidos, aún cuando se trate de un gas de alimentación con baja presión de CO₂ y las principales desventajas son: la demanda de energía, la naturaleza corrosiva de las soluciones y la limitada carga de gas ácido en la solución, debido a la estequiometría de las reacciones.

2.2. CARACTERISTICAS Y TIPOS DE AMINAS

Las aminas que tienen mayor interés de comercialización en la industria para usarlas en la purificación de gases son: la monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), la Diglocolamina (DGA) y la Diisopropanolamina (DIPA). La

trietanolamina (TEA) y la metildietanolamina (MDEA) han sido desplazadas debido principalmente a sus bajas capacidades de absorción (por su alto peso molecular), sus bajas reactividades (como amina terciaria), y su poca estabilidad. En la tabla 2 se observa de manera más detallada las propiedades físicas de las aminas.

Como se observan en las figuras 3, 4 y 5; cada tipo de amina tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo amino. Generalmente se puede considerar que el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor e incrementar la solubilidad del agua, mientras que el grupo amino proporciona la alcalinidad necesaria en soluciones acuosas para dar lugar a la absorción de gases ácidos.

2.2.1. MEA (Monoetanolamina).

(Ver anexos del capítulo 1)

2.2.2. DGA (Diglicolamina).

(Ver anexos del capítulo 1)

2.2.3. DEA (Dietanolamina).

(Ver anexos del capítulo 1)

2.2.4. DIPA (Disopropanolamina).

(Ver anexos del capítulo 1)

2.2.5. TEA (Trietanolamina).

(Ver anexos del capítulo 1)

2.2.6. MDEA (Metildietanolamina).

(Ver anexos del capítulo 1)

2.2.7. Mezcla de Aminas (DGA/MDEA, MEA/MDEA).

(Ver anexos del capítulo 1)

2.3. EQUIPOS DE UN PROCESO DE ABSORCIÓN QUÍMICA

2.3.1. Torre contactora

Usualmente la torre es una columna de bandejas ó platos, aunque también se utilizan columnas empacadas; y cual sea el caso, el objetivo es proporcionar un alto contacto entre el gas y la amina solvente, de esta manera las moléculas de H₂S y CO₂ pueden transferirse por absorción desde la fase de gas a la fase del solvente líquido.

El gas proveniente del separador entra a la torre contactora por la parte inferior de la columna y entra en contacto con la solución de amina pobre o regenerada, que ingresa por la parte superior de esta torre (llamada también Absorbadora) y desciende (*Ver Figura 7*). En este contacto el gas ácido es removido de la corriente gaseosa y transferido a la solución que se retira por el fondo de la torre.

En la torre de platos la absorción de H₂S y CO₂ toma lugar sobre cada plato y no en el vapor entre los platos. Cada bandeja tiene un nivel del líquido entre 2 ó 3 pulgadas de altura.

Por otra parte, en las columnas empacadas el solvente líquido es disperso en la corriente de gas, mediante la formación de una película sobre el empaque,

proporcionando una amplia área superficial para la transferencia del H₂S y CO₂ desde el gas ácido al solvente líquido.

El grado de endulzamiento a obtener depende en gran parte de los números de platos ó de la altura disponible del empaque en la absorbidora. Esta torre trabaja a alta presión y baja temperatura.

La solución que sale por el fondo del absorbidor puede contener:

- Agua
- Amina
- Componentes ácidos (CO₂, H₂S, COS, CS₂, Mercaptanos, etc.)
- Gas natural que ha quedado en la solución
- Hidrocarburos líquidos retirados de la corriente de gas
- Sólidos y otras impurezas (por ejemplo: asfaltenos)

Cuando se forman depósitos de sedimentos sobre los platos y sobre el empaque estos causan espumas, altas pérdidas de aminas y deficiente remoción de gases ácidos por esta razón deben mantenerse limpios. La temperatura del gas de entrada debe mantenerse entre 100 y 110 °F para obtener una buena remoción del gas ácido y bajas pérdidas de aminas; la temperatura de la solución limpia de amina que entra a la absorbidora debe estar por lo menos 10 °F más alta que la del gas de alimento para prevenir condensación de hidrocarburos y la subsiguiente formación de espumas. El espaciamiento entre platos es generalmente de 24 pulgadas.

La cantidad de gas disuelto dependerá del tipo de solución que se utilice. La MEA retiene menos contaminantes que otras soluciones. Finalmente el fluido que sale por el fondo de la torre se conoce como solución rica, ácida o contaminada.

2.3.2. Tanque Flash.

(Operación opcional)

En varias unidades, la solución rica en amina es enviada desde el absorbedor a un tanque flash para recuperar los hidrocarburos que pudieron haberse disuelto o condensado en la solución de amina en el absorbedor debido a que estos pueden promover a la formación de espumas, es decir el propósito de esta etapa es separar el gas que se disuelve en la solución, los cuales se envían a la tea o se utilizan como gas combustible; de esta manera se evita la formación de espuma y se logra una mejor operación de la planta.

Normalmente este tanque se instala cuando la presión del absorbedor es mayor de 500 [Psia] , y se opera a una presión de aproximadamente 75 [Psia].

Esta separación se lleva a cabo con una caída de presión en cuanto la solución rica en aminas entre al tanque, para permitir que los hidrocarburos más livianos se liberen, ya que estos hidrocarburos tienen una densidad más baja que la solución acuosa de amina y son drenados por el fondo del tanque.

2.3.3. Intercambiador de calor Amina Rica/Amina Pobre.

El propósito del intercambiador de calor es aprovechar una parte de la energía de la amina pobre o limpia que sale del regenerador. Esto representa aproximadamente el 50% del calor requerido en el rehervidor de la columna de

regeneración. La solución pobre que sale del rehervidor, se enfría al pasar por el intercambiador de calor, mientras que la amina rica que viene del absorbedor, se calienta hasta 200 [°F] para hacer más fácil la separación de los gases ácidos que transporta, aunque es conveniente evitar que no se separe el gas en la tubería, antes de entrar a la columna de regeneración, porque el sistema se vuelve muy corrosivo.

2.3.4. Stripper ó despojadora⁵.

Es una columna de bandejas o lecho empacado similar a la absorbidora que típicamente entre 18 a 24 platos y su propósito es remover el gas ácido contenido en la solución rica. Normalmente opera entre 10 a 20 Psig con 20 platos, un rehervidor de fondo y un condensador en la cima. La amina rica es introducida en el tercer o cuarto plato a partir de la cima de la torre. Algunos de estos regeneradores cuentan con una sección de lavado con agua en la cima de la columna con unas 4 ó 6 bandejas adicionales para controlar las perdidas por vaporización de la amina.

La amina rica precalentada entra a la columna y fluye en contracorriente con el corriente de vapor de agua, H₂S y CO₂, generado en el rehervidor para entrar en contacto con la solución y lograr el equilibrio que permite el despojamiento del gas ácido, además de obtener la compensación energética a través de la torre; obteniendo como resultado la reducción de la presión parcial del H₂S y CO₂ en la corriente de gas.

⁵ FUENTE: BUTWELL K. F, KROOP L. Fundamentals of gas sweetening. Union Caribe Corporation. Tarrytown, New York. 1983.

El gas que sale por la cima (overhead) es una mezcla de vapor de agua y gas ácido y es pasado a través de un condensador para recuperar el agua y los gases ácidos también conocidos como gases de cola salen de la planta.

- **Rehervidor.**

Provee el calor necesario para remover los componentes ácidos que lleva la amina rica para convertirla en amina pobre.

El calor duty del rehervidor de amina varía con el diseño del sistema. A mayor duty del rehervidor mayor será el duty del condensador ubicado en la cima de la torre despojadora, mayor será la relación de reflujo y menor será el número de platos requerido en la torre despojadora.

Normalmente para una torre despojadora de 20 platos el duty del rehervidor debe ser:

- Sistema MEA : 1000 – 1200 BTU/ galón de amina pobre.
- Sistema DEA : 900 – 1000 BTU/ galón de amina pobre.

Para diseño, la temperatura del rehervidor para una torre despojadora que opera a 10 Psig puede ser asumida como 245 °F para MEA al 20% y 250 °F para DEA al 35%.

- **Condensador de tope.**

Los condensadores normalmente son enfriadores con aire. La temperatura de entrada al enfriador puede ser calculada dependiendo de la presión parcial de la

corriente de cima para determinar la temperatura a partir de las condiciones de vapor. La temperatura a la salida del condensador normalmente es 130 – 145°F dependiendo de la temperatura ambiente.

2.4. CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE ABSORCION

Las características que más sobresalen debido a los inconvenientes y repercusiones que estos proporcionan al proceso de absorción química se enuncian a continuación. Son difíciles de tratar y modelar en simuladores y por esto son factores que se tienen en cuenta en el momento de la selección de un proceso de endulzamiento.

- Corrosión
- Formación de espuma.
- Pérdidas químicas
- Regeneración térmica de la amina.

2.4.1. Corrosión⁶.

Concentraciones de H₂S de algunos *ppm,v* con rangos de concentración del 2% aproximadamente de CO₂, presentan tendencias corrosivas, y se potencializan con la temperatura, que también tiene un efecto marcado sobre esta corrosión.

Uno de los grandes impactos sobre la velocidad de corrosión es el tipo de solución endulzadora y su concentración, Cuando se trabaja con soluciones fuertes y con

⁶ MARTINEZ, MARCIAS J. Ingeniería de gas, principio y aplicaciones, Endulzamiento el gas natural. Ingenieros Consultores, S.R.L. Maracaibo, Venezuela. 1995.

gran cantidad de gas tratado, el efecto corrosivo es mayor, por lo tanto se debe tener en cuenta en el diseño que las plantas de endulzamiento tengan caudales equivalentes a la mitad de los que se utilizarían para fluidos dulces.

- **Prácticas Operacionales para reducir el efecto de la corrosión.** (Ver anexos, capítulo 2).

2.4.2. Formación de espuma.

Es uno de los problemas de operación más comunes, y se presentan en la absorbidora, aunque a veces puede tener lugar en el stripper. La Espumación es causada por los contaminantes presentes en la solución: hidrocarburos condensados en caso de una mala combustión o la degradación de las aminas ácidas.

Además, los procesos de operación y mantenimiento también pueden ser causantes de este problema (excesiva utilización de antiespumantes).

- **Detección de la espuma.**

(Ver anexos, del Capítulo 2)

- **Acciones para enfrentar el problema de espuma.**

(Ver anexos, del Capítulo 2).

2.4.3. Perdidas químicas.

En la mayoría de los procesos químicos hay pérdida de solvente. Para este caso, su pérdida se debe principalmente a la volatilidad intrínseca de las alcanolaminas y su degradación.

Las pérdidas por volatilidad son las menos significantes, debido a que su presión de vapor es baja en las condiciones de operación normales tanto la absorbedora como del stripper. En el caso de que se tenga, un lavado con agua es suficiente para evitar este problema.

Por otra parte, la degradación de la solución está determinada por reacciones irreversibles de la alcanolaminas tanto con el oxígeno como con el propio gas ácido. Los productos degradados pueden reducir la capacidad de absorción del sistema, por lo que es necesaria una purga constante de una cantidad baja de la corriente de amina pobre que sale del stripper (+/- 5%) para su posterior regeneración, y el desecho de una parte de esta como producto degradado.

2.4.4. Regeneración térmica de la amina.

La operación de regeneración depende de la extracción suficiente del gas ácido de la solución de amina rica. Para que la solución de amina no alcance altos niveles de producto degradado, se hace una purga.

3. MEMBRANAS PERMEABLES

Alternativa para el endulzamiento del Gas Natural

3.1 INTRODUCCIÓN.

La separación de gas mediante membranas se ha popularizado en la industria del petróleo, gas y petroquímica. Las aplicaciones más comunes incluyen el tratamiento de gas natural, recobro de dióxido de carbono para su inyección en proyectos de recobro mejorado, recobro de hidrogeno para la variedad de corrientes de gas, generación de gas inerte para el blanketing de combustibles, y el recobro y purificación del helio. Esta separación de gas mediante membranas para la aplicación industrial ha sido exitosa desde hace apenas 10 años. Aunque la tecnología de tratamiento de gas con membranas es aún joven, esta está mostrando ser una de las nuevas operaciones más significativas, debido a su bajo capital, bajo costo de operación y su simplicidad de operación.

Las membranas de gas están encontrando un gran uso en la remoción de dióxido de carbono (CO_2), humedad y sulfuro de hidrogeno (H_2S) del gas natural. El procedimiento del tratamiento con las membranas permeables compite principalmente con solventes químicos como las aminas (DEA, MDEA, etc.), solventes físicos (Selexol), y procesos de deshidratación del glicol.

En los últimos años, Membrane Technology and Research and ABB Lummus Global (Randall Gas Technologies) han estado desarrollando la tecnología de membranas como tratamiento de las corrientes de gas que ocasionan problemas. Esta tecnología está ahora en su fase comercial y un número de unidades de acondicionamiento del gas han sido instaladas en una variedad de corrientes de gas combustible. Como ya es sabido la idea de emplear membranas para tratar el gas combustible no es nueva ya que en tiempos anteriores 1980's, Roger Fenstermaker (1) en Phillips Petroleum describió un proceso similar, sin embargo, el proceso no fue desarrollado en su tiempo, debido a la carencia de membranas adecuadas para desempeñar la separación. Estos tipos de membranas están ahora aprobadas y las unidades basadas en membranas para el acondicionamiento del gas han sido instaladas.

3.2 SEPARACION DE GAS CON MEMBRANAS

La tecnología de membranas para la separación de las corrientes líquido/líquido y líquido/sólido ha sido practicada en la industria por muchos años aplicando procesos como la ósmosis inversa, ultrafiltración, micro filtración, y otros procesos con membranas. Por los avances tecnológicos de las membranas en estas otras áreas se ha incentivado gradualmente el desarrollo apropiado de las membranas en la separación industrial para el tratamiento de gas.

3.2.1 Aplicaciones actuales para la separación con membrana.

(Ver anexos, del capítulo 3).

3.3. ¿QUÉ SON LAS MEMBRANAS?

Las membranas usadas para separar las mezclas de gas se componen en su estructura de una película extremadamente delgada, densa de polímero soportado en un sustrato micro poroso, como la mostrada en la *Figura 8*, las cuales buscan obtener altas tasas de penetración en donde la capa selectiva es elaborada de forma muy delgada y puede estar directamente cubierta en el soporte micro poroso. Aunque unas mejores membranas usualmente resultan cuando se usa una “capa con canal” intermedia hecha de una alta permeabilidad y material de baja selectividad. Esta capa con canal provee una superficie suave en la cual pueda ser colocada la capa selectiva ultra delgada. La capa con canal también sirve para conducir el gas impregnado a los poros del soporte micro poroso. Finalmente, una capa de 1 a 2 μm de capa protectora de otro material de alta permeabilidad puede ser aplicada para proteger la membrana selectiva de capa ultra delgada de un ataque químico o una abrasión mecánica.

Para procesar grandes volúmenes de gas, varios de cientos de metros cuadrados de membrana pueden ser requeridos. Las membranas son formadas por una envoltura sellada de membrana, y luego con un alimento apropiado y un espaciador de canal permeado neto, son enrollados en espiral a una tubería perforada de recolección central. El módulo es situado en el interior de un envase a presión tubular, de tal manera que de uno a seis módulos puedan ser conectados en serie entre cada tubería. El gas presurizado de alimento pasa axialmente debajo del módulo a través de la envoltura de la membrana. Una porción del alimento penetra en la envoltura de membrana donde sus espirales lo guían hacia el centro y es recolectado mediante el tubo perforado de recolección de permeado.

Las membranas utilizadas para filtrar los líquidos son usualmente de micro poros muy finos, pero las membranas usadas para separar gases tienen poros

demasiado pequeños que se encuentran en el rango del movimiento térmico de las cadenas del polímero que conforman la capa del polímero selectivo. La penetración a través de las membranas de separación del gas tiene una mejor descripción a través de un proceso llamado solución-difusión. Este proceso consiste en que las moléculas de gas se disuelven en la membrana polimérica en forma líquida y luego se difunden a través de la membrana. La tasa de penetración del gas es entonces un resultado del término de solución (cuantas moléculas están disueltas en la membrana), y del término de difusión (de cuán rápido cada molécula individual se difunde a través de la membrana).

Las membranas de acondicionamiento del gas son elegidas de materiales que maximicen el efecto del término de solución, debido a esto es que las membranas son penetradas por moléculas relativamente largas, como el propano, butano y sulfuro de hidrogeno, mientras que retiene las moléculas más pequeñas como el metano y etano. Cada molécula individual, por ejemplo como el butano, se difunde más lentamente a través de la membrana que cada molécula individual de metano. Sin embargo, debido a que el butano tiene una mayor sorción que el metano, el número de las moléculas de butano en la membrana es elevado y lo suficientemente alto como para compensar la baja difusión de cada molécula individual de butano. Las membranas de gas combustible acondicionado tienden por lo tanto a ser penetradas preferentemente por componentes como el agua, gases ácidos (dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno) y los hidrocarburos pesados (propano, butano, Hidrocarburos C_5^+ y los aromáticos BTX (Benceno, Tolueno, Xileno), mientras que retiene el metano y el etano.

3.4. ¿CÓMO FUNCIONAN LAS MEMBRANAS?

(Ver anexos del Capítulo 3).

3.5. TIPOS DE MEMBRANAS

(Ver anexos del Capítulo 3).

3.6. DISEÑO DEL PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DEL GAS NATURAL

Varias generalizaciones pueden ser hechas para destacar que factores son importantes a la hora de minimizar el costo del proceso de la membrana. Por ejemplo se debe tener en cuenta la importancia del diferencial de presión entre las corrientes de entrada y el permeado para un determinado desempeño de la membrana, este diferencial de presión impactará tanto en la cantidad de área de membrana requerida como el volumen y composición de las corrientes de residuo y permeado. Sin embargo otros factores claves son la presión absoluta de la corriente de permeado, la calidad del gas de alimento y las especificaciones del producto en cuanto al gas.

Un análisis cuidadoso de los datos muestra algunas ventajas y desventajas inherentes en el diseño del proceso de membrana. Hay tres elementos importantes en una valoración económica:

- 1) El costo de la planta de membrana (elementos de la membrana y la presión de alojamiento),
- 2) El capital y gastos de operación de los requerimientos de compresión,
- 3) Cualquier pérdida de producto (ej. Metano en la corriente permeado).

El objetivo de una optimización económica es diseñar un proceso que balancee estas ventajas y desventajas de una aplicación determinada, para esto a continuación son presentados diseños uni-etapa y de dos etapas para ilustrar la flexibilidad de los procesos con membranas para el gas natural.

3.7. UNIDADES DE MEMBRANA CON PROCESO DE UNA ETAPA.

Un proceso de una etapa es el diseño más sencillo y utilizado en muchos procesos de separación. Este proceso no provee al ingeniero mucha libertad para mejorar la eficiencia de separación o alguna otra alternativa diferente acerca de los diferenciales de presión. Esto puede ser económicamente justificado para incrementar la presión del gas de alimento por encima del requerido para el gas producto (o reducir la presión de permeado) para lograr un proceso de mas bajo costo. Este diseño cambia el mejoramiento del comportamiento de la separación de la membrana y reduce la cantidad de membrana requerida.

El esquema del proceso de membrana más simple es el de una sola etapa (Figura 16). El gas de alimento es separado en una corriente permeada rica en CO₂ y una corriente de residuo rica en hidrocarburo.

3.7.1. Generalidades para un proceso de membrana con una etapa.

(Ver anexos, del capítulo 3).

3.8. UNIDADES DE MEMBRANAS CON PROCESO DE DOS ETAPAS.

El recobro del producto es mejorado a través del uso de un circuito de reciclo. El permeado de la primera membrana es recomprimido y transferido a la segunda membrana y el gas producto de la segunda membrana es reciclado a la primera unidad para una purificación final. Este proceso mejora dramáticamente el recobro del producto y sobretodo economiza el proceso siendo los costos adicionales la compresión y la segunda membrana empleada. Ver figura 17.

En general, para el tratamiento de gas natural, un diseño de una etapa ofrece bajo costo de capital de inversión y el más largo retorno de esta inversión. Las unidades de membranas de dos etapas ofrecen el costo más bajo del proceso debido a el desempeño mejorado del recobro del metano, teniendo en cuenta que el costo de producto perdido (ej. Metano en el permeado) es incluido en el costo del proceso.

Acerca de estos procesos se han hecho varias referencias en la literatura indicando que la perdida de producto, para una operación con membrana, es alta en comparación con el proceso de competencia. Esto es una declaración engañosa que es usualmente basada en un diseño de una etapa, con frecuencia con una elección pobre de las condiciones de operación. De hecho, los procesos multi-etapa con membrana pueden ser diseñados para altas tasas de recobro.

Si el proceso de membrana fuera limitado al diseño de una etapa entonces la optimización económica no sería tan dificultosa, desde que la presión sea la única variable importante. Un sistema uni-etapa también inhibe la habilidad del proceso ingenieril para encontrar un desempeño preseleccionado y un criterio de proceso. Existen, sin embargo, una amplia variedad de diseños de procesos con membranas que pueden ser empleados de manera beneficiosa para resolver un problema en particular.

Cuando se decide si usar un sistema de una etapa o uno de múltiples etapas, muchos factores deben ser considerados. Un análisis económico debe ser realizado para asegurar que el costo de instalación y operación de un compresor de reciclo no excede las ganancias en la recuperación de hidrocarburo. La *figura 18* ilustra este punto. El porcentaje de recuperación de hidrocarburo es graficado vs el porcentaje de remoción de CO₂ para un sistema de una y dos etapas a ciertas condiciones de proceso. El *porcentaje de recuperación de hidrocarburo* es definido como el porcentaje de hidrocarburo recuperado en las ventas de gas vs el hidrocarburo en el gas de alimentación.

La recuperación de hidrocarburo en un sistema de dos etapas es significativamente mejor que para una sola etapa. Sin embargo, cuando se decide si usar un sistema de una etapa o uno de múltiples etapas, el diseñador debe también considerar el impacto del compresor de reciclo. Este impacto incluye el hidrocarburo adicional usado como combustible, el cual incrementa las pérdidas totales de hidrocarburo, así como el costo capital de compresores y la dificultad de mantenerlos en locaciones remotas. Para aplicaciones de remoción de CO₂ moderadas, esto es, aproximadamente el 50%, los sistemas de membrana de una etapa usualmente proveen mejores retornos económicos que sistemas de múltiples etapas.

3.9. TEMPERATURA DE OPERACIÓN

(Ver anexos del capítulo 3)

3.10. PRESIÓN DE ALIMENTO

(Ver anexos del capítulo 3)

3.11. PRESIÓN DE PERMEADO

(Ver anexos del capítulo 3)

3.12. REMOCIÓN DE CO₂.

Para una especificación de CO₂ dada en gas de venta, un incremento en el alimento de CO₂ incrementa el requerimiento de área de membrana así como las pérdidas de hidrocarburo (como más CO₂ debe ser permeado, consecuentemente más hidrocarburo permea). Esto se ilustra en la *figura 22*.

3.13. MEMBRANAS EN EL TRATAMIENTO DEL GAS NATURAL

Las membranas son usadas en la industria del gas natural principalmente para remover dióxido de carbono (CO₂), humedad y sulfuro de hidrogeno (H₂S). Muchas unidades tratan el gas a las especificaciones de tubería directo en cabeza de pozo para alcanzarlos requerimientos CO₂< 2%, H₂S< 4 ppm y <6 lb/MMscf. Las membranas también han demostrado una efectividad enorme en la remoción de altos niveles de dióxido de carbono como los encontrados en el recobro mejorado con CO₂ o en el tratamiento del gas de los rellenos sanitarios. Otras aplicaciones incluyen el recobro con helio y el mejoramiento de la producción líquida de gas natural.

Actualmente, muchas aplicaciones de las membranas de gas tratan principalmente la remoción de dióxido de carbono de las corrientes de gas. La remoción de CO₂ hidratara simultáneamente el gas a condiciones por debajo de las especificaciones de tubería de 6 lb/MMscf. El sulfuro de hidrogeno (H₂S), si se presenta en bajas concentraciones (debajo de 50 ppm), también será removido debajo de los 4 ppm exigidos, dependiendo de las condiciones de separación.

Las membranas remueven humedad y H_2S , en ausencia de CO_2 , pero el proceso se vuelve más complicado debido a las bajas concentraciones de estos componentes en el producto. La fuerza que conduce a la separación con membranas es la diferencia de presión parcial entre las corrientes de gas de alimento y gas permeado del gas en cuestión. El objetivo de una humedad de 6 lb/MMscf requiere que el gas producto contenga menos de 0.0015 en porcentaje volumen de agua. Esto representa una presión parcial de H_2S (producto) de 0.15 psi para una corriente de alimento de 1000 psia. Si el permeado está a presión atmosférica (14.7 psia) entonces deberá tener una humedad menor al 1% para que existan las fuerza de separación necesaria. Si el dióxido de carbono también es removido, la presencia de CO_2 "diluye" la humedad en la corriente de permeado y entonces la separación se hace de manera sencilla, pero si el CO_2 está en, el metano deberá actuar como el diluyente y esto resulta en altas pérdidas de hidrocarburo para lograr la separación.

Una discusión similar aplica para la remoción de H_2S en ausencia de CO_2 . Sin embargo, el H_2S puede ser encontrado con frecuencia en muchas más altas concentraciones que la humedad, y las membranas pueden ser usadas para separaciones grandes de H_2S antes que se realicen los pasos para alcanzar los requerimientos de tubería.

La remoción de los componentes H_2O y H_2S de la corriente de gas puede ser mejorado ampliamente a través de algunas modificaciones en el proceso de diseño. Por ejemplo, un vacío en la zona de permeado mejora en gran manera la eficiencia de separación; otra manera es rociar la zona de permeado con nitrógeno o algún otro gas de purga para bajar la presión parcial del permeado del gas contaminante. También existen otros diseños de procesos pueden ser usados para minimizar los requerimientos del área de membrana y reducir las pérdidas de gas durante la remoción de los componentes impuros con la separación del gas con membranas.

Las membranas para tratamiento de gas natural trabajan primero con solventes químicos como las aminas y solventes físicos como el glicol. Una variedad de publicaciones han aparecido, las cuales analiza el costo del proceso de membranas versus las tecnologías antiguas de separación. Los sistemas con membranas antiguos fueron funcionales para muchos casos pero su baja eficiencia no permitía una amplia aplicabilidad. Las tecnologías actuales y novedosas han mejorado en gran manera la situación del costo a tal punto que los sistemas con membranas son los más considerados en las aplicaciones de tratamiento del gas natural.

Una comparación minuciosa de costos entre las aminas y el tratamiento con membranas fue recientemente completada. Este análisis de costo detallado incluyó el costo del capital, utilidades, mano de obra, mantenimiento, y los valores de pérdida del producto. En la optimización, el estado del arte del proceso con membranas fue comparado con la amina DEA y con los sistemas optimizados de amina MDEA. El proceso con membranas mostro avances económicos en los procesos con aminas en gas de alimento con composiciones de rangos amplios y en las tasa de flujo. Las membranas fueron particularmente competitivas a bajas tasas de flujo (debido a su modularidad) y a altas concentraciones de dióxido de carbono.

El procedimiento con membranas fue mostrado para probar las ventajas en el costo del capital de inversión, mano de obra y gastos directos, sobre la separación con aminas. Las membranas, sin embargo, fueron encontradas para proporcionar bajos tasa de recobro del producto debido a las pérdidas de hidrocarburos (principalmente metano) dentro de la corriente de permeado debido a la separación incompleta con membranas. Las pérdidas de hidrocarburo pueden ser minimizadas a través de un proceso de diseño apropiado, dichas pérdidas deben ser consideradas como otro gasto de operación. En realidad, estas pérdidas

pueden ser muy mínimas si la corriente de permeado con bajo BTU puede ser usada para el proceso de calentamiento o para cualquier requerimiento de compresión.

La economía del tratamiento de gas con membranas dependerá de las especificaciones de la aplicación. Es claro, sin embargo, que las membranas han demostrado algunos costos clave y ventajas operacionales sobre las aminas para un amplio rango de condiciones. Los proveedores de los procesos de membranas pueden proporcionar estimativos de costo para un problema de separación que puede ser comparado con procesos alternativos.

3.14. CONDICIONAMIENTO DEL GAS DE ALIMENTO A LA MEMBRANA

(Ver anexos del capítulo 3)

3.15. ACONDICIONAMIENTO DE GAS COMBUSTIBLE EN LOCACIONES APARTADAS

(Ver anexos del capítulo 3)

3.16. COMBUSTIBLE CONTAMINADO CON SULFURO DE HIDROGENO

Es muy común que el gas crudo contenga altos niveles de hidrocarburo pesado, y poco contenido de Sulfuro de Hidrogeno (H_2S), sin embargo el sulfuro de hidrógeno puede ser particularmente un contaminante problemático cuando es encontrado en el gas combustible. En aquellos casos en donde el H_2S es el principal contaminante a ser removido, las membranas selectivas (de sulfuro de hidrogeno) MTR pueden ser usadas Figura 27.

El operador en este caso fue una empresa productora de gas de Alberta, Canadá quien necesitaba de 07-02 MMSCFD de gas limpio para los motores de sus compresores y calentadores in-situ. El gas aprobado contenía 3400 ppm de sulfuro de hidrógeno, el cual es un valor demasiado alto para sus motores. Una planta de amina podría haber sido utilizada para limpiar el gas pero era, de lejos, una técnica muy costosa, y necesitaría la atención de un operador. De igual manera, debido a los inviernos fríos, la planta de amina necesitaría ser instalada en algún edificio con calefacción. Los scrubbers químicos podrían haber sido una buena opción y tendrían un bajo costo de instalación, pero resultan muy costosos en gastos de productos químicos y eliminación. El costo de instalación de una unidad de membrana fue calculado para ser menor que el costo de químicos durante un año. El comportamiento de un sistema con membranas es mostrado en la tabla 6.

3.17. SISTEMA DE UNIDAD DE ACONDICIONAMIENTO DE GAS COMBUSTIBLE PARA OFFSHORE

(Ver anexos del capítulo 3)

3.18. GAS DE ALIMENTO DE UNA TURBINA DE PLANTA DE ENERGÍA DE UTILIDAD

(Ver anexos del capítulo 3)

3.19. EXPERIENCIAS EN EL MUNDO

(Ver anexos del capítulo 3)

4. ESTADO DEL ARTE, MEMBRANAS PERMEABLES.

(Ver Anexos del Capítulo 4)

5. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO CON AMINAS Y MEMBRANAS PERMEABLES

En el proceso de selección de tecnología adecuada para tratar el contenido de dióxido de carbono en el gas natural depende de varios factores tales como: presión parcial del CO₂ en la corriente de gas, porcentaje de recuperación de CO₂ necesario, sensibilidad a las impurezas, pureza deseada del producto, costes de capital y de operación necesarios en el proceso, coste de aditivos necesarios para evitar las espumas y/o la corrosión, etc. En este estudio nos enfocaremos en la tecnología de remoción de CO₂ con aminas y de igual manera mediante la aplicación de las membranas permeables, para finalmente analizar sus ventajas y desventajas al aplicarlas.

5.1 COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS

De acuerdo con la composición de la mezcla gaseosa, ésta puede ser muy variada teniendo en cuenta el número y proporción de los componentes principales (típicamente CO₂ y H₂S), como en diversas impurezas como las que se observan en la tabla 1, (ver anexos del capítulo 1) que pueden estar presentes e incidir en la forma de llevar a cabo la separación.

En la *tabla 8* se muestra que técnica es más aconsejable para las diferentes condiciones que se pueden encontrar, donde se tienen en cuenta las variables del tamaño de la planta y la presión parcial del CO₂ en la alimentación.

Tabla 8. Selección del proceso de eliminación de CO₂.

Tipo de Proceso	Gas ácido	Tamaño de la planta	Presión Parcial
Absorción en solución alcalina (Aminas)	✓	Grande	Baja (100 psi)
Absorción Física	✓	Grande	Alta
Membranas	✓	Pequeña	Alta
Criogénica	✓	Pequeña	Alta

FUENTE: POLASEK, J., BULLIN, J. *Selecting Amines for Sweetening Units*. Bryan Research & Engineering. Texas, USA: 2001.

Tabla 9. Principales característica del proceso con Aminas y Membranas.

ITEM		Proceso	
		AMINAS	MEMBRANAS
Cont. De gas ácido a la entrada		Mayor al 70% V	Mayor al 90% V
Cont. De gas ácido a la salida		Desde 2% V hasta la eliminación total	1% V.
Tasa de flujo de gas (MMSCMD)		Desde bajas a mas de 10	Desde muy bajas hasta más de 10
Condiciones de operación	Presión	Absorbedora: 72 psi a 1740 psi Regenerador: 21,7 psi	De 391.6 a 1450 psi
	Temperatura	Desde 86 °F a 140 °F.	< 140°F
Pérdida de HC's		Menos de 1%	1 etapa: 8-15 % 2 etapas: 2%
Equipos principales		- Contactora - Sistema de regeneración (nota 1)	- Pre-tratamiento de entrada (Nota2) - Skid de membrana

	<ul style="list-style-type: none"> - Tanque Flash - Intercambiador Amina - Cooler- Amina pobre - Bombas de circulación 	<ul style="list-style-type: none"> - Coolers y compresor de reciclo (para sistemas de 2 etapas) 	
Materiales requeridos	Acero inoxidable para algunas partes: (Intercambiador de Calor, tubos del reboiler, sistema superior del regenerador)	Pre-tratamiento: Acero de carbono or Acero inoxidable (alto contenido de gas acido) Skid de la membrana: Acero de carbón.	
Servicios requeridos	<ul style="list-style-type: none"> - Calentador intermedio - Potencia - Quimicos (ej: antiespuma) 	<ul style="list-style-type: none"> - Requerimientos de pre-tratamiento (ej: potencia, refrigeración). - Para 2 etapas: potencia (para compresión) 	
Facilidad de operación	Muy compleja	Baja complejidad (nota 3)	
Contaminantes	Oxigeno, HC's pesados (estado liquido), partículas sólidas, acidos orgánicos.	HC's pesados, BTEX, Glicoles, Aminas, Agua liquida.	
Costos	Inversión	Alta	Media
	Operación	Media	1 etapa: baja 2 etapas: media
Notas	Gas a la salida: saturado con agua.	Gas a la salida: deshidratado.	

Notas:

1. El sistema de regeneración incluye: Columna de regeneración (still), Condensador, acumulador, bombas de reflujo y rehervidor.
2. El pre-tratamiento de la entrada depende de la composición del gas. Un pre-tratamiento simple incluye: filtros de coalescencia, capas de adsorbente no regenerable (carbón activado) y calentadores.
3. Solo para la unidad de membraba: la complejidad incrementa con la compresión del recyclo en 2 etapas y con un esquema de pre-tratamiento mejorado.

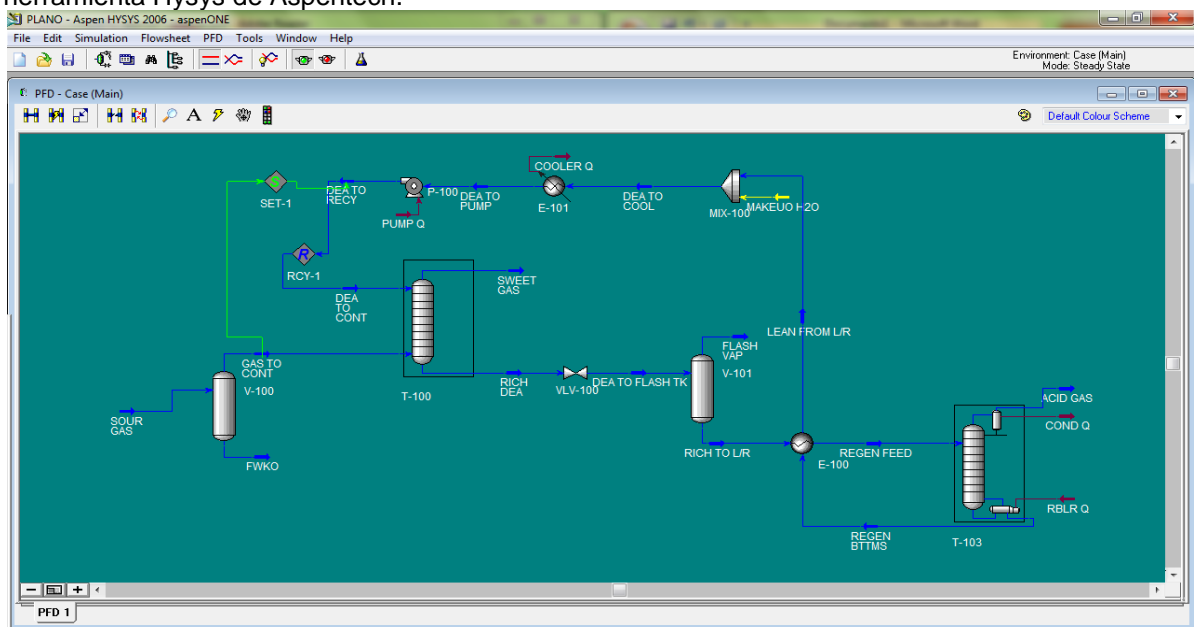
FUENTE: BERGEL, Marco; TIERNO, Ignacio. SWEETENING TECHNOLOGIES – A LOOK AT THE WHOLE PICTURE. *TECNA Estudios y Proyectos de Ingeniería S.A.*

5.2. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO CON AMINAS

5.2.1. Análisis del Diagrama de flujo

Para modelar el proceso de endulzamiento del gas natural con aminas, utilizamos una herramienta informática, Hysys de AspenTech. El cual nos permite, mediante un diagrama de flujo (ver figura 32), obtener los resultados simulados de un proceso real.

Figura 32. Diagrama de flujo del proceso de endulzamiento de gas natural, empleando la herramienta Hysys de AspenTech.



FUENTE: Manual Hysys.

En el diagrama de la *figura 32* se puede apreciar el esquema estándar de absorción química de dióxido de carbono. El gas de alimentación (Sour Gas) entra por la parte baja de la columna de absorción (*Absorber*), donde entra en contacto a contracorriente con la solución acuosa de amina pobre en contenido de CO₂ (o “DEA to Cont”). El gas de alimentación sale por la parte de arriba de la columna con un menor porcentaje de CO₂ (Sweet Gas), que dependerá de las condiciones del proceso, y del tipo y cantidad de solvente utilizado: es el llamado “gas dulce”, puesto que se le ha extraído la mayor parte de gas ácido que

contenía, y se expulsará directamente al exterior. Por la parte baja de la columna saldrá la solución acuosa de amina rica en CO₂ (“Rich DEA”), ya que habrá absorbido la mayor parte del CO₂ presente en el gas de alimentación (los moles de CO₂ que transporta la corriente de amina rica, entre los moles de amina que hay en esa corriente, es lo que se conoce como índice de absorción, o “*loading*”).

La amina rica es bombeada hasta un intercambiador de calor, donde es precalentada antes de ser enviada al stripper (llamado *Regenerator*). La corriente líquida entra por la parte superior de esta columna (más adelante se estudiará el punto de entrada), y entra en contacto a contracorriente con vapor de agua (el consumo de vapor es uno de los puntos clave del proceso, ya que de él dependerá la viabilidad económica del mismo). El stripper produce gas ácido por la parte superior, ya que lo que se ha producido con el calentamiento del solvente es una desorción. En la parte inferior, en cambio, tendremos una corriente de amina pobre (“Regen Bttms”), baja concentración de CO₂, a elevada temperatura. Este calor se recuperará haciendo circular esta corriente hasta el intercambiador de calor del que hablábamos previamente. Así conseguiremos precalentar la corriente de amina rica, y pre-enfriar la corriente de amina pobre, que a continuación será recirculada hacia la columna de absorción, donde volverá a empezar el ciclo. Las pérdidas de agua (como vapor en el stripper, junto al gas ácido) se tienen que ir sustituyendo en el proceso, para ello se ingresa una corriente de agua (Make Up H₂O), donde el simulador determina cuanto de esa corriente necesita para mantener la concentración e amina adecuada.

En el stripper hay que tener en cuenta varios factores como lo son la presión parcial del gas ácido (en el rebolier) y la tasa de reflujo de la fase vapor (en el condensador), estos dos elementos están presentes en la reacción química de las aminas.

La concentración de equilibrio del CO₂ en la solución es proporcional a su presión parcial en la fase gaseosa (Ley de Henry), por lo que las tres reacciones tienden a la derecha al aumentar la presión parcial de CO₂. El equilibrio de la reacción es sensible también a la temperatura, haciendo que la presión de vapor de los gases ácidos absorbidos crezca rápidamente al aumentar la temperatura. Como consecuencia, es posible una separación de los gases absorbidos con la solución acuosa de aminas mediante la aplicación de calor (es el proceso que se lleva a cabo en el stripper).

5.2.2. Acondicionamiento del sistema de simulación

Para esta simulación como primer paso se tuvieron que determinar los parámetros y esquemas adecuados de simulación, los cuales vienen incluidos en el simulador. Iniciando con el paquete preciso que aplicara los proceso con aminas, eligiéndose entonces el Paquete: Amine Pkg, Modelo termodinámico: Li-Mather, Modelos Fase Vapor: Non-Ideal

Posteriormente se agregaron los componentes que se van a tomar en cuenta en esta etapa de endulzamiento, tanto los del gas natural como las aminas. Los cuales aparecen enlistados las tablas 10, 11, 12, 13 y 14.

5.2.3. Parámetros y especificaciones de las etapas del diseño

Como se dijo anteriormente las simulaciones en este trabajo se hicieron con base a el esquema común de un proceso de endulzamiento con aminas (Figura 32), variando en cada una de las simulaciones las condiciones de la corriente que entra a la torre contactora 'Adsorber' como amina pobre (porcentaje en peso y

GPM), así como otras condiciones (presiones y temperaturas) a lo largo del diseño.

A continuación se enunciarán las especificaciones de cada una de las operaciones unitarias de la simulación.

Tabla 10. Gas de Entrada a la planta.

Nombre	SOUR GAS
Presión (psig)	1000
Temperatura (F)	90
Flujo Molar (MMSCFD)	140

- **Composición del Gas de entrada**

Componente	Fracción Molar
Metano	0.7494
Etano	0.1125
Propano	0.0436
i-Butano	0.0109
n-Butano	0.0133
i-Pentano	0.0046
n-Pentano	0.0029
n-Hexano	0.0027
n-Heptano	0.0016
n-Octano	0.0004
n-decano	0.0007

Benzeno	0.0001
Tolueno	0.0004
Agua	0.0000
Sulfuro de Hidrogeno	0.0000
Dióxido de Carbono	0.0498
Nitrógeno	0.0041
Amina	0.0000

- **Entrada de Amina Pobre**

En esta parte de la simulación se cambiaron los parámetros de acuerdo al tipo de Amina, cada una maneja diferentes rangos de porcentaje en peso (%wt), así como de GPM. A continuación se enlistan los valores de porcentaje en peso y GPM que se emplearon para cada amina.

Tabla 11. Datos de entrada para la simulación de la MEA

Nombre	MEA TO CONT
Presión (psig)	1000
Temperatura (F)	90
Porcentaje en peso utilizado (%wt)	15/ 20/ 25
Stand Ideal Liq Vol Flow (USGPM)	1670/1257,3/ 1005

Tabla 12. Datos de entrada para la simulación de la DEA

Nombre	DEA TO CONT
---------------	--------------------

Presión (psig)	1000
Temperatura (F)	90
Porcentaje en peso utilizado (%wt)	30/ 35/ 40
Stand Ideal Liq Vol Flow (USGPM)	2150/ 2000/ 1600

Tabla 13. Datos de entrada la simulación con DGA

Nombre	DGA TO CONT
Presión (psig)	1000
Temperatura (F)	90
Porcentaje en peso utilizado (%wt)	50/ 55/ 60
Stand Ideal Liq Vol Flow (USGPM)	1917/ 1743/ 1597

Tabla14. Datos de entrada para la simulación con MDEA

Nombre	MDEATO CONT
Presión (psig)	1000
Temperatura (F)	90
Porcentaje en peso utilizado (%wt)	35/ 40/ 50
Stand Ideal Liq Vol Flow (USGPM)	1004/ 874,7/ 696,4

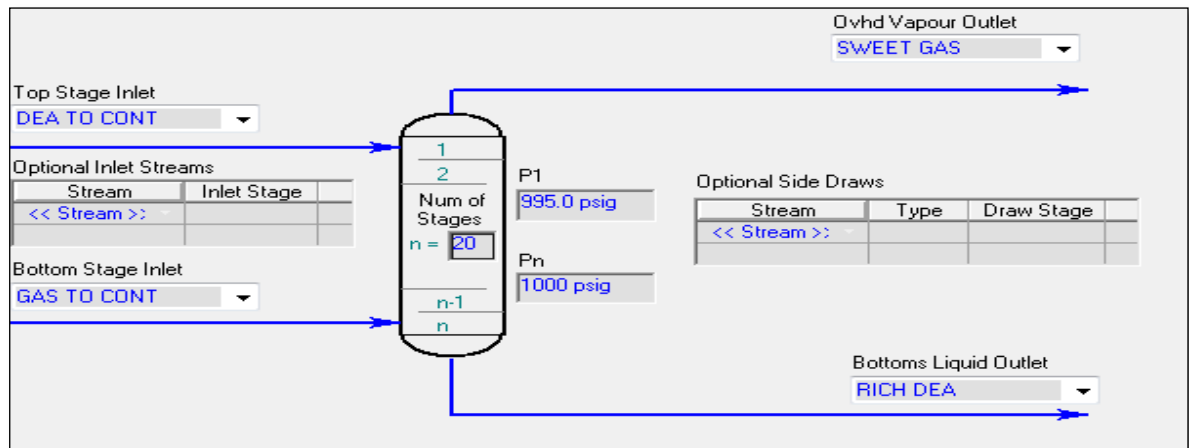
5.2.4. Modelado de los Equipos Principales

EL proceso de endulzamiento general se divide en dos etapas, endulzamiento del gas ácido y regeneración de la corriente de amina rica. En estos dos procesos las operaciones unitarias que tienen mayor relevancia son, la torre contactora y la torre de destilación o stripper, respectivamente.

• Torre Contactora.

La torre contactora trabaja con ciertos requerimientos (*ver figura 33*), debido a las razones explicadas en el módulo 2 de este trabajo, los rangos de presión recomendados para mejor contacto son 900 a 1000. La temperatura adecuada a la entrada de la torre es aproximadamente de 100 - 110 F. Con las anteriores especificaciones de diseño la corriente de gas endulzado, sale con una presión que cuenta con los requerimientos de ingreso al sistema de tuberías. Las composiciones finales de esta corriente se enlistarán más adelante como tabla de resultados (porcentaje de remoción de CO₂) y posterior comparación con el proceso empleando membranas permeables.

Figura 33. Diagrama de la Torre contactora con DEA.

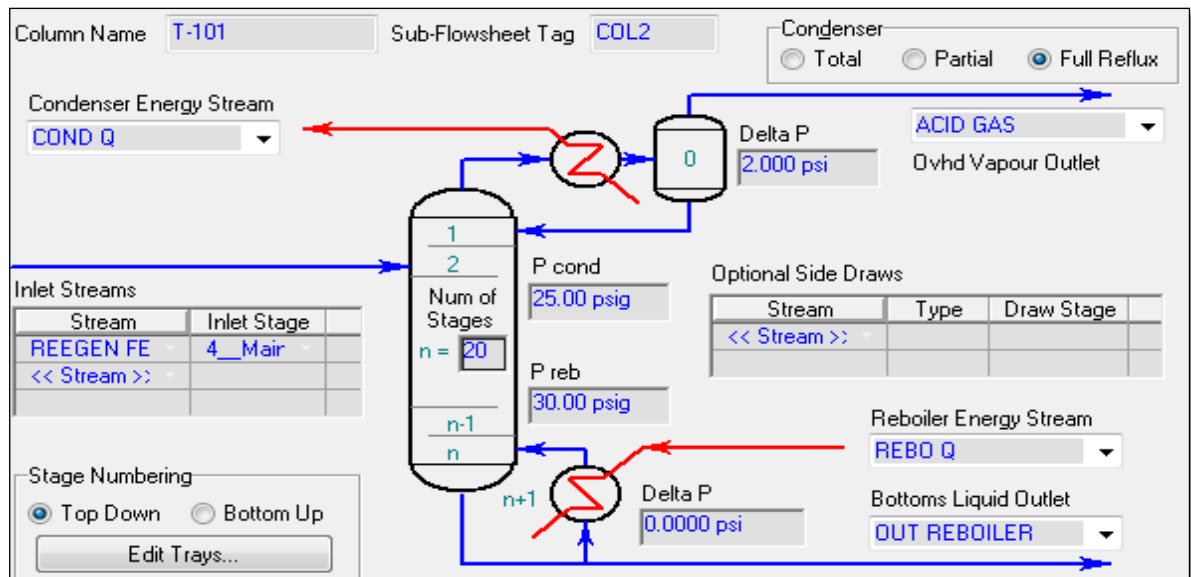


FUENTE: simulación AspenTech Hysys.

• Stripper.

La etapa de stripping se ha simulado con la ayuda de una columna de destilación que trabaje con condensación parcial, es decir, que por cabezas salga una corriente en estado vapor (el vapor de agua es condensado y recirculado), ver figura 34.

Figura 34. Diagrama de la Torre de Destilación utilizada en la simulación.



FUENTE: Simulación AspenTech Hysys

La relación de reflujo suele estar en un rango de 3:1 hasta un mínimo de 1:1.⁷

Las columnas de stripping contienen de 12 a 20 etapas por debajo del punto de alimentación, y de 2 a 6 por encima, para capturar así la amina que se pueda evaporar⁸. Para una amina más volátil como la MEA es aconsejable que sean entre 4 y 6, mientras que para la DEA o la MDEA será suficiente con tener de 2 a

⁷ [Kohl, A. Gas Purification. 5th Edition., p.124].

⁸ [Kohl, A. Gas Purification. 5th Edition 5th Ed., p.114-115].

4 por encima. Esto nos ha llevado a definir nuestra columna de la siguiente manera: un total de 20 etapas, más el condensador y la caldera (en total 22 etapas). La alimentación entra en la etapa 4, por lo tanto tendrá 3+1 etapas por encima de la alimentación, y 16+1 por debajo de la misma. La temperatura de entrada de la amina rica será del orden de los 140°F, mientras que el agua de reflujo del condensador entrará por la parte superior a unos 140°.⁹

La mezcla resultante irá incrementando su temperatura hasta salir la amina pobre por la parte inferior de la columna a unos 250°F (para DEA) y 245 °F (para MEA).

El calor en la columna será suministrado por vapor o a través de un sistema de tubos que se encuentran en el interior del reboiler y ceden la energía necesaria (contacto directo o indirecto). El calor debe ser suficiente para suministrar:

- ✓ Calor suficiente para calentar la corriente que entra a la columna (amina rica) hasta la temperatura en que ésta deja la caldera (amina pobre).
- ✓ Energía para hacer reversibles las reacciones amina-gas ácido que han tenido lugar en el absorbedor y poder disociar los componentes gas ácido y amina.

La cantidad de vapor requerida dependerá del nivel de purificación deseado, de la altura de la columna, el índice de absorción de CO₂ que ha tenido lugar en la absorbedora, y de la presión de trabajo en el stripper.

Es importante destacar las características de la simulación de esta etapa con la ayuda de *Hysys*. Para una entrada que viene fijada por el absorbedor (la de amina rica que entra por la parte superior del stripper) será necesario fijar dos variables dentro de la columna que nos ayudarán a calcular las dos corrientes de salida: el gas ácido por la parte superior y la corriente de amina pobre por la inferior. Para ello el programa cuenta con el menú *Monitor* (ver [Figura 35](#)) dentro de la pestaña *Design*, que es el que nos muestra las características de la columna y su diseño.

⁹ F [Kohl, A. Gas Purification. 5th Edition 5th Ed., p.125].

Figura 35. Opción de Monitor, en el cual se especifican las variables para convergencia del Stripper.

Specifications						
	Specified Value	Current Value	Wt. Error	Active	Estimate	Current
Reflux Ratio	1.500	1.50	-0.0001	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Ovhd Vap Rate	100.0 kgmole/h	100	0.0001	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Reflux Rate	<empty>	150	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Btms Prod Rate	<empty>	2.85e+003	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Duty	<empty>	1.71e+007	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

View... Add Spec... Group Active Update Inactive Degrees of Freedom 0

FUENTE: Simulación AspenTech Hysys

Para la convergencia de la columna es necesario definir (mantener activas) dos variables. En este estudio, mientras se trataba la amina DEA, se ha fijado el ratio de reflujo en 1,5 y el caudal de salida del gas ácido (en kmol/h). Además hay otras variables añadidas que se pueden mantener inactivas y seguir su evolución, o desactivar las anteriores y fijar otras.

5.2.5. RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS DIFERENTES ESCENARIOS DE LA SIMULACION DE AMINAS

Durante este estudio, se emplearon los diferentes rangos de porcentaje en peso, enunciados anteriormente, y como resultado se arrojaron diferentes valores de remoción de CO₂ (*tabla 15*), ya que de esta manera se puede determinar cual amina es la adecuada para obtener los porcentajes de remoción de CO₂ y H₂S deseados, según las características del gas de entrada.

Tabla 15. Tabla Comparativa de la eficiencia de Aminas en remoción de CO₂ del gas natural.

Tipo de Amina	Porcentaje en peso [%wt]	Porcentaje de CO ₂ removido de la corriente de entrada.	Cantidad de CO ₂ en la corriente de gas dulce [fracción]
MEA	15	17%	0,04101 molar
	20	36%	0,03179 molar
	25	35%	0,03196 molar
DEA	30	31,8%	0,04928 molar
	35	37,1%	0,04916 molar
	40	42,45%	0,04904 molar
DGA	50	53%	0,04881 molar
	55	58,3%	0,04869 molar
	60	63,6%	0,04857 molar
MDEA	35	40%	0,02983 molar
	40	52%	0,023812 molar
	50	50%	0,024818 molar

FUENTE: Autores.

5.3. BALANCE DE MASA DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO CON MEMBRANAS PERMEABLES

En esta sección del trabajo de investigación, se determino de manera cuantitativa los porcentajes de remoción de CO₂ empleando las unidades e membranas permeables. Así mismo estos cálculos se determinaron de acuerdo a unas características del producto y pruebas o datos esperados que se realizaron previamente por parte de la industria.

A continuación se expondrá los métodos y cálculos realizados para determinar porcentaje de CO2 removido al final del proceso, y así poder comparar los datos previamente mostrados con los que fueron arrojados en esta sección de membranas permeables. En la siguiente tabla 16 se muestran los rangos de los datos empleados durante el proceso de cálculo.

Tabla 16. Rangos de valores utilizados para el cálculo de remoción de ácido con membranas permeables.

Componente	Característica	Valor
Alimento	Presión (psig)	950
	Temperatura (F)	90-130
	Caudal (MMSCFD)	245
Permeado	presión (psig)	20
	Cantidad de metano y otros hidrocarburos (%vol)	60%-70%
Residuo	Presión (psig)	1230
	Temperatura (F)	120
	%vol CO ₂	1.9%
	Caudal esperado (MMSCFD)	140
Membrana	Tipo	Acetato de Celulosa

FUENTE: Ingeniería Planta de Gas Cupiagua. CO₂ Separation Membrane Package duty Specification. Ecopetrol S.A. Documento: CGP-F-SG-P1-MEX-24-001_PA3-CO₂.

Como se explico en el capítulo 3 de este trabajo de investigación, el gas de alimento de la membrana debe tener ciertas características o acondicionamientos, como lo es la eliminación de líquidos en la corriente de entrada, ya que esto podría destruir el material de la membrana, que en este caso es Acetato de celulosa, así como disminuye la eficiencia de remoción de esta unidad de endulzamiento. Por lo tanto la corriente de alimento es aquella que proviene de la sección de deshidratación.

A continuación en la *tabla 17*, se encuentra la composición del gas de alimento a la membrana.

Tabla 17. Composición del gas de alimento a la membrana.

Componente	Fracción molar
Dióxido de Carbono	0.0545
Nitrógeno	0.0045
Metano	0.8184
Etano	0.1222
Propano	0.0004

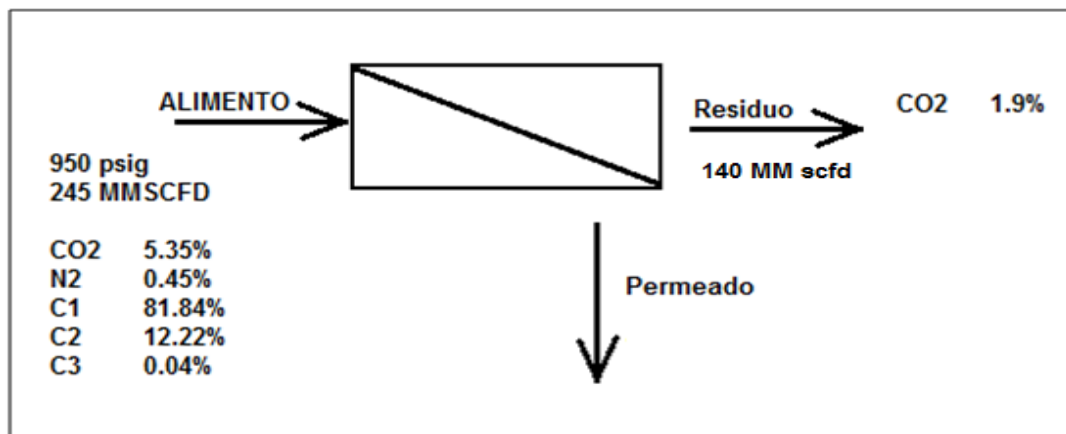
FUENTE: Ingeniería Planta de Gas Cupiagua. CO₂ Separation Membrane Package duty Specification. Ecopetrol S.A. Documento: CGP-F-SG-P1-MEX-24-001_PA3-CO2.

5.3.1. Diseño de la membrana.

De acuerdo a las especificaciones requeridas por la regulación Colombiana para la venta del gas, se llevó a cabo el esquema del diseño de la membrana mostrado en la *figura 36*; y se tuvo en cuenta que para hacer uso de este proceso se debe

hacer primero un pre-tratamiento de deshidratación para no ver afectado el funcionamiento y material de la membrana, lo cual hace que la concentración del CO₂ respecto al volumen total aumente en comparación con la cantidad que ingresa a la unidad de aminas, ya que este tratamiento de deshidratación se lleva a cabo en tratamientos posteriores.

Figura 36. Diseño de la membrana respecto a los valores operacionales esperados.



FUENTE: Autores.

5.3.2. Cálculos de corrientes de permeado y residuo

- Balance de materia general

$$245 \text{ (MMSCFD)} = X + Y$$

- Balance de materia para el CO₂

$$245 * (0.0545) = 140 * (0.019) + 105 * X$$

X= 0.10183= 10.1833%vol de CO₂ en la corriente de permeado.

- Cantidad de CO₂ Removido de la corriente de entrada es de 4.46% vol. de CO₂.

$$\frac{105 * 0.10183}{245 * 0.0545} = 0.80076$$

= 80.077% de CO₂ removido del 5.45% que entró a la sistema de membrana.

5.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA REMOCIÓN DE CO₂.

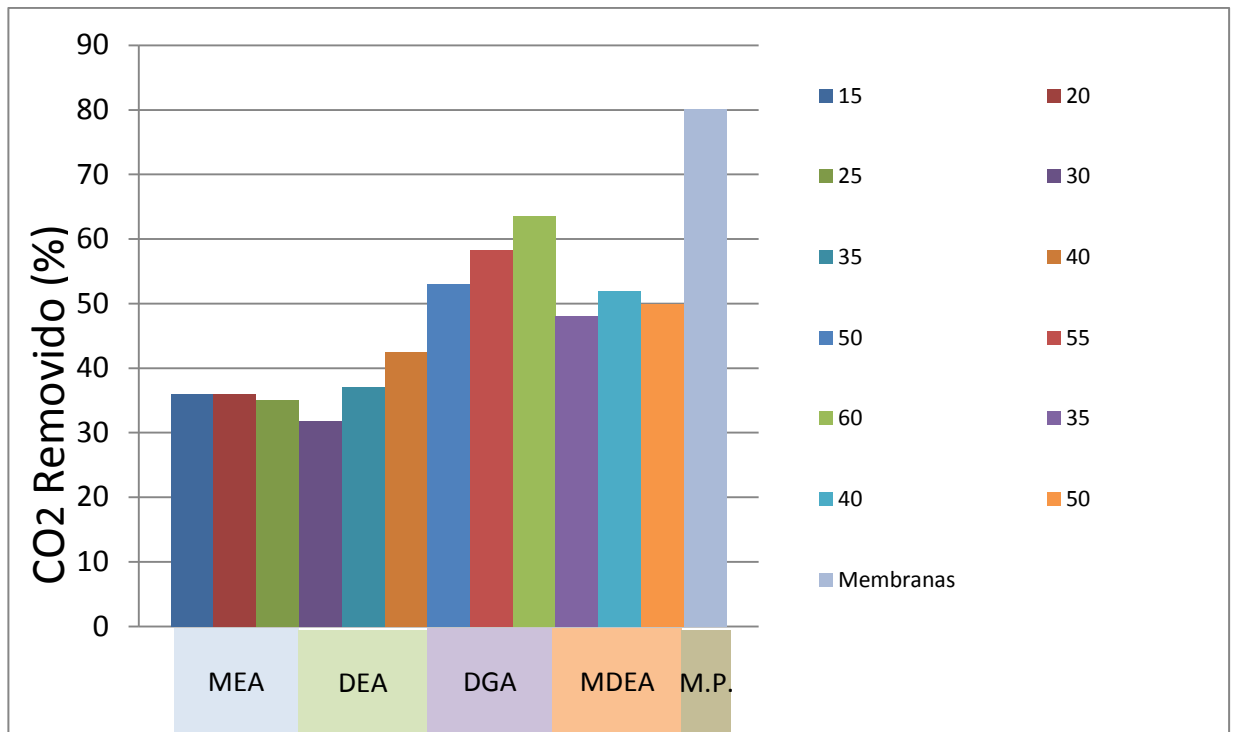
Posteriormente de la generación de resultados en cuanto a la remoción de dióxido de carbono CO₂, a partir de los dos sistemas de endulzamiento, aminas y membrana permeable, se obtuvo la figura 37, con el fin de ordenar los datos que permitan evidenciar los resultados en cuanto a la efectividad del proceso y seleccionar el adecuado de acuerdo a las especificaciones del gas de venta.

En la figura 37 se observan los 4 grupos de aminas y sus respectivas concentraciones en peso utilizadas con las cuales se trabajo a lo largo de este proyecto. Así mismo se adicionó una última columna correspondiente al valor de la membrana permeable, que muestra un notable (80.08%) resultado en remoción y así finalmente poder comparar notablemente la efectividad de los procesos.

De igual manera, al analizar el método químico (amina) se encuentra que los valores en remoción más altos son los para la DGA, con un porcentaje de remoción del 53%, 58% y 63% para unas concentraciones en peso de 50, 55 y 63 %wt respectivamente. Sin embargo este valor no supera el valor obtenido,

empleando el proceso de membranas permeables, ya que con este proceso se obtiene un 16.78% de más efectividad en remoción de gas ácido.

Figura 37. Porcentajes de remoción de gas ácido de la corriente de entrada.



FUENTE: Autores

5.5. ANALISIS ECONÓMICO ENTRE LOS PROCESOS

En esta sección del trabajo se pretende realizar una comparación económica frente a los dos sistemas de endulzamiento, tratamiento con aminas y tratamiento con membranas permeables, con el fin de establecer el costo de la inversión en equipos que se debe realizar para montar esta sección de la planta de gas.

De forma resumida, en la *Tabla18* se refleja el balance económico general de una planta de endulzamiento de gas. En este valor se incluyeron los equipos más importantes y utilizados en esta etapa, los cuales son el absorbedor, stripper, el intercambiador de calor, el enfriador, y finalmente algunas bombas utilizadas. De igual manera si incluyeron sus dimensionamientos, material del cual están elaborados y costo en el mercado.

La *figura 38* permite comparar cuantitativamente los valores y costos de los dos sistemas de endulzamiento de gas, analizados en este estudio. Llegándose a concluir que si el análisis se en los equipos básicos, el sistema de membranas permeables resulta más económico tanto en precio de inversión “CAPEX”, como en gastos futuros (mantenimiento y reparación “OPEX”) ya que se trata de una única unidad a tratar; contrario al sistema con aminas que posee 8 unidades que necesitan atención durante la ejecución del proyecto que en este caso serán 2 años. Aunque se debe tener en cuenta que para los dos procesos se tiene un punto de equilibrio respecto a los costos a cierta tasa de flujo de gas a ser tratado y que a medida que aumenta esta tasa, incrementará el CAPEX (MM USD) para el sistema de membranas en una mínima cantidad.

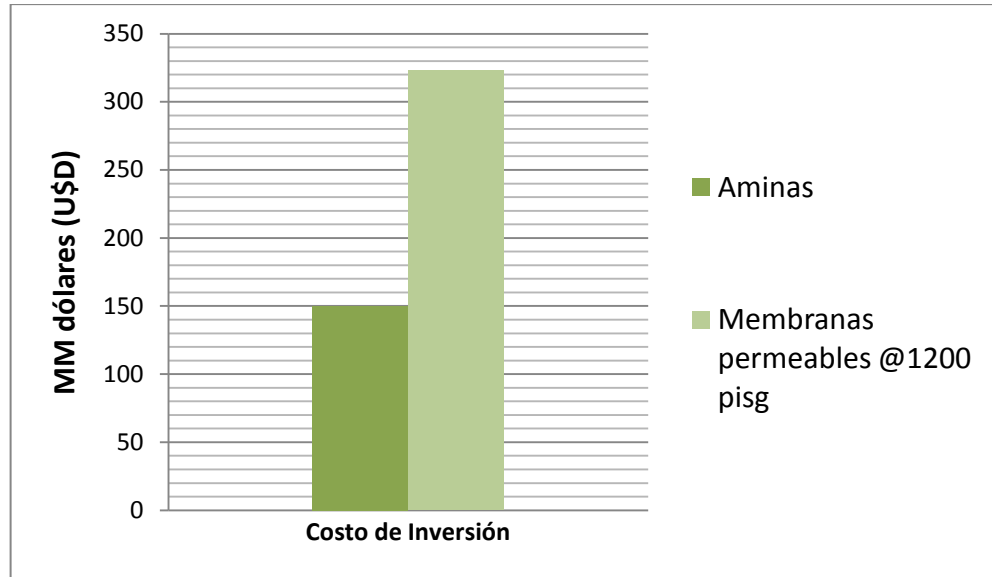
Tabla18. Costos de inversión para el montaje de las plantas.

Sistema	Coste de Inversión
Aminas*	150 MM USD
Membranas permeables @ 1200 psig**	323 MM USD

FUENTE: *Carta Petrolera. Edición 110. Octubre-Noviembre.

http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta%20petrolera%20110/rev_gas.htm. **Ingeniería Planta de Gas Cupiagua. CO₂ Separation Membrane Package duty Specification. Ecopetrol S.A. Documento: CGP-F-SG-P1-MEX-24-001_PA3-CO2.

Figura 38. Costos de inversión para el montaje de las plantas.



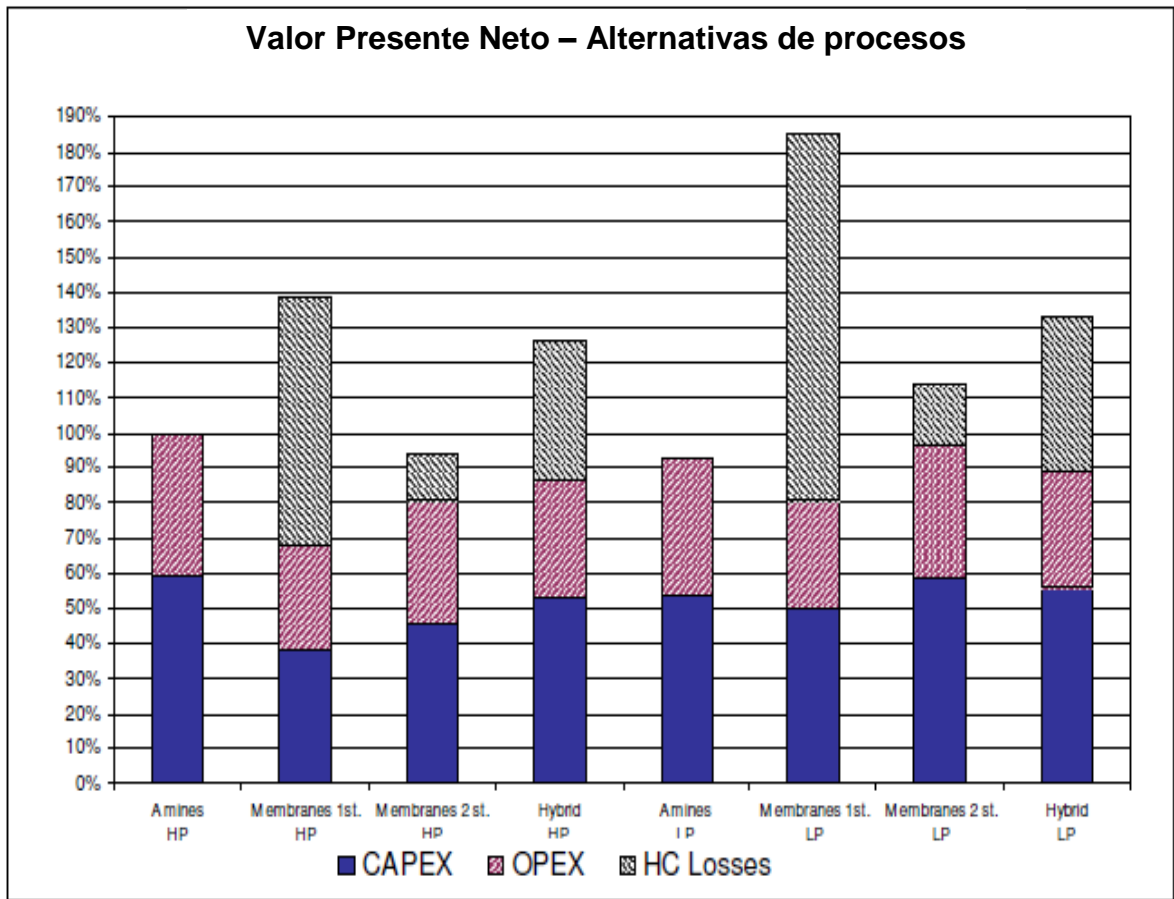
FUENTE: *Carta Petrolera. Edición 110. Octubre-Noviembre.

http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta%20petrolera%20110/rev_gas.htm. **Ingeniería Conceptual Planta de Gas Cupiagua. CO₂ Separation Membrane Package duty Specification. Ecopetrol S.A. Documento: CGP-F-SG-P1-MEX-24-001_PA3-CO₂.

Algunas condiciones que se tuvieron en cuenta para el estudio económico fueron las que se nombran a continuación y se reflejan en la *figura 39*:

- La comparación del capital de gastos (CAPEX, +/- de un 30%) y los gastos operacionales (OPEX) durante un periodo de 25 años.
- En el caso de los gastos operacionales, el reemplazo de los elementos de las membranas y del solvente (amina) fueron tomados en cuenta.
- En todos los casos, se consideró una tasa constante de flujo de gas que iba a ser tratado.
- Los costos adicionales que se generan en el tratamiento de aminas para la deshidratación del gas con una unidad de TEG, para poder encontrar las especificaciones de venta de gas.

Figura 39. Valor presente Neto. CAPEX, OPEX, Pérdida de HC's.



FUENTE: BERGEL, Marco; TIERNO, Ignacio. SWEETENING TECHNOLOGIES – A LOOK AT THE WHOLE PICTURE. *TECNA Estudios y Proyectos de Ingeniería S.A.*

6. CONCLUSIONES

- Los resultados de remoción de CO₂, indican que al implementar la nueva metodología de membranas en un proceso de endulzamiento de gas natural se obtiene una efectividad superior al respecto al método químico con aminas de concentración pura.
- En términos económicos se genera una inversión mayor al emplear una unidad de membrana, respecto al capital necesario para una planta de endulzamiento con aminas; sin embargo para las membranas se tienen menos problemas operacionales, y el OPEX es muy bajo comparado con la planta de aminas, lo cual finalmente balancea los costos.
- La herramienta software Hysys de AspenTech es efectiva al momento de simular los procesos de endulzamiento con aminas y de esta manera obtener como resultado los valores de remoción de CO₂ de las corrientes de entrada; sin embargo, para algunas concentraciones de aminas, se optó por aplicar la empleando la ingeniería conceptual para hallar dichos porcentajes de manera manual, debido a que el simulador presentaba problemas en la convergencia de los datos, o el paquete de aminas, que se emplea en el software, no se encontraba dentro de los rangos de diseño de Hysys.
- Después de haber generado resultados de efectividad del proceso de endulzamiento y encontrado valores monetarios de las unidades y facilidades; se puede concluir que para la corriente de gas de este campo colombiano, es más rentable implementar membranas permeables, en cuestión de presupuesto como los costos menores de mantenimiento y que resultan ser a largo plazo; por supuesto el cumplimiento de las especificaciones del RUT.

7. RECOMENDACIONES

- La metodología empleada en este proyecto puede ser aplicada para el desarrollo de otras investigaciones acerca de endulzamiento con membranas permeables, con lo cual se sugiere realizar un estudio más a fondo acerca del estado del arte y la determinación de los coeficientes de difusividad y solubilidad para poder hacer uso de la ecuación de la Ley de Frick la cual modela el flujo de CO₂, a través de la membrana por unidad de área.
- Para poder llevar a cabo futuras comparaciones respecto a la efectividad de los procesos de endulzamiento estudiados en este trabajo, se recomienda que las simulaciones con aminas se lleven a cabo realizando mezclas o combinaciones entre ellas, es decir variando los porcentajes de concentración en peso. Con base en la bibliografía estudiada se observó que esto resulta mejor para la remoción de ácidos que usar cada amina de manera pura; aunque los porcentajes de remoción de gas ácido no superarán el efectividad de las membranas.
- En el estudio económico se tuvieron en cuenta costos generales de los procesos, por tanto se recomienda realizar un estudio más detallado, donde se tengan en cuenta los costos de inversión (CAPEX) de los equipos de acuerdo a la carga a tratar dimensiones, material y los costos de mantenimiento y operación (OPEX).
- Al diseñar una planta de endulzamiento de membranas permeables se debe tener en cuenta que cuando se aplica el proceso con una sola etapa y con baja presión en la corriente de entrada se generan pérdidas de hidrocarburo en grandes cantidades; por tanto se recomienda la implementación de una segunda etapa y así minimizar esta pérdidas que serán reflejadas en el presupuesto.

8. BIBLIOGRAFÍA

ABDEL-AAL, H.K., AGGOUR, M., FAHIM, M.A., Petroleum and Gas Field Processing, Marcel Dekker, 2003

ARMSTRONG Tim, GARDNER Art. Artículo: Amine Selection. Refining details notebook. Amine Treating 2. Today's Refinery. Abril 2008.

ARNOLD, Ken; STEWART Maurice. Surface production operations, Vol. 2. Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Second edition. 1999.

BERGEL, Marco; TIERNO, Ignacio. SWEETENING TECHNOLOGIES – A LOOK AT THE WHOLE PICTURE. *TECNA Estudios y Proyectos de Ingeniería S.A.*

CAMPBELL, John., Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants, John Campbell and Company, 2003, Cap. 7.

Carta Petrolera. Edición 110. Octubre-Noviembre.

http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta%20petrolera%20110/rev_gas.htm

DORTMUNDT, David. DOSHI, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology.

Gas Processors Suppliers Association. Engineering Data Book. Volumes I & II. Sections 20 and 21. Tulsa, Oklahoma. 2004.

HALE, Patrick (MTR). LOKHANDWALA, Kaeid (ABB). Advances in Membrane Materials Provide New Gas Processing Solutions.

Ingeniería Conceptual Planta de Gas Cupiagua. CO₂ Separation Membrane Package duty Specification. Ecopetrol S.A. Documento: CGP-F-SG-P1-MEX-24-001_PA3-CO2.

JARIWALA, ANKUR; LOKHANDWALA KAAEID. Nitrogen-rejecting membranes to increase gas heating value and recover pipeline natural gas: a simple wellhead process approach. Membrane Technology & Research, Inc. USA.

KENNEY, Tom; SCOTT, Bruce and GARDNER, Art. Amine Treating. Refining details notebook. Today's Refinery. August 1994.

LOKHANDWALA, Kaaeid. JARIWALA, Ankur AND BAKER, Richard. Membrane Technology and Research Inc. Only Raw Sour Gas Available for Engine Fuel? Proven Membrane Process Cleans Gas for Engines. Febrero 27 – Marzo 1. 2006. Norman, OK.

LOKHANDWALA, Kaaeid A., JARIWALA Ankur AND BAKER Richard. Only Raw Sour Gas Available for Engine Fuel? Proven Membrane Process Cleans Gas for Engines Membrane Technology and Research, Inc. The 56th Laurance Reid Gas Conditioning Conference. February 27 – March 1, 2006 Norman, OK.

MADDOX, Robert N; SHEERAR Leonard F. Gas Conditioning and processing. Vol. 4 Gas and liquid sweetening. Oklahoma State University. Third Edition. 1982.

MARTINEZ, Marcias J. Ingeniería de gas, principio y aplicaciones, Endulzamiento el gas natural. Ingenieros Consultores, S.R.L. Maracaibo, Venezuela. 1995.

MOKHATAB, Saeid; POE, William A.; SPEIGHT James G. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. ELSEVIER. 2006.

MTR EXPERIENCE AND SELECTED INSTALLATIONS HYDROCARBONS
SELECTIVE MEMBRANES.

R.W. BAKER (MTR INC.), Membrane Technology and Applications, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England (2004).

SANTOS SANTOS, Nicolás. Especialización Ingeniería de Gas. Cap. 6. Endulzamiento de gas. Escuela Ingeniería de Petróleos.

SOHBI, B; MEAKAFF, M; EMTIR, M and ELGAMI, M. The Using of Mixing Amines in an Industrial Gas Sweetening Plant. World Academy of Science, Engineering and Technology. 2007.

SPEIGHT, James G. Natural Gas, A Basic Handbook. Cap. 6, section 6.4 Acid Gas removal. University of Trinidad and Tobago. 2007.

THUNDYIL Mathews J; KOROS William J. Factors Affecting Membrane-Based Gas Processing. The University of Texas at Austin. Winter 1997/1998.

ANEXOS DEL CAPITULO 1

1.9.1 Impurezas en el gas de alimentación.

En la selección de un proceso que se cumpla las satisfacciones de las necesidades es necesario examinar cuidadosamente la composición del gas de entrada, donde se puede encontrar que las impurezas más comunes presentes en el gas natural son además del CO_2 y H_2S , el COS , CS_2 , mercaptanos, sulfuros, disulfuros, hidrocarburos pesados, algunas veces los líquidos hidrocarburos y el agua.

Tabla 1. Principales impurezas constituyentes del gas.

1. Sulfuro de Hidrógeno	8. Compuestos volátiles de Flúor (HCl , Cl_2)
2. Dióxido de carbono	9. Compuestos básicos de nitrógeno
3. Vapor de agua	10. Monóxido de carbono
4. Dióxido de azufre	11. Sulfuro de carbonilo
5. Óxidos de nitrógeno	12. Disulfuro de carbono
6. Componentes Volátiles Orgánicos	13. Componentes orgánicos de azufre
7. Componentes volátiles de cloro (HF)	14. Cianuro de hidrógeno

FUENTE: MARTINEZ, Marcias J. Ingeniería de gas, principio y aplicaciones, Endulzamiento el gas natural. Ingenieros Consultores, S.R.L. Maracaibo, Venezuela. 1995.

1.9.2. Cantidad de CO₂ a ser removido.

Sólo algunos procesos son realmente efectivos en el momento de remover el CO₂ en cantidades pequeñas; pero para esto se debe tener en cuenta la selección del proceso de endulzamiento en función de los costos de capital y operacionales, ya que al incrementarse el volumen de CO₂, se requieren mayores gastos en instalaciones y adecuación de las mismas.

1.9.3. Especificaciones del gas tratado.

Para hablar de este factor se parte de que no todos los diseños pueden alcanzar la satisfacción económica de las especificaciones, por tanto cuando se fijan especificaciones y sean muy ajustadas los costos de operación aumentan notablemente.

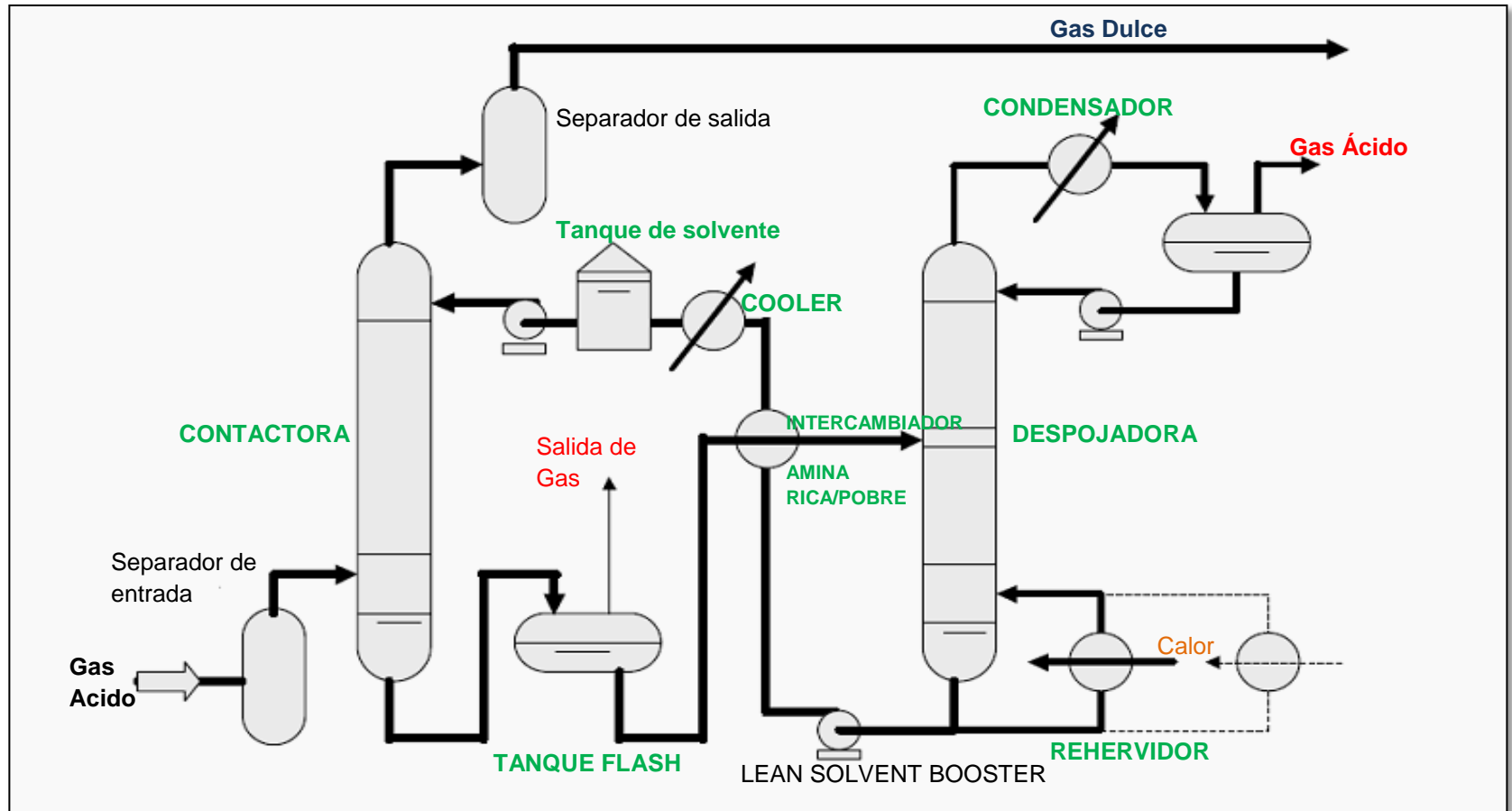
1.9.4. Corrosión.

La corrosión es una condición operacional que se debe manejar en todas las instalaciones de endulzamiento. La combinación de H₂S y CO₂ con agua y con un efecto de la temperatura, asegura condiciones corrosivas dentro de cualquier instalación. Las corrientes con alta relación H₂S/CO₂ son menos corrosivas que las que tienen muy poca cantidad de H₂S en presencia de CO₂.

Los lugares menos propensos a la corrosión son el rehervidor, el intercambiador de calor (amina-amina) y el regenerador, debido a las temperaturas elevadas que se manejan, debido a que degradan los compuestos ácidos.

ANEXOS DEL CAPITULO 2.

Figura 2. Diagrama de flujo real del proceso de absorción química con aminas.



Fuente: GPSA Engineering Data Book. Modificada.*

* GPSA Engineering Data Book, 12 Edición, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, Oklahoma, 2004, Capítulo 21.

Tabla 2. Propiedades físicas de las alcanolaminas.

Propiedad	MEA*	DGA**	DEA*	DIPA*	TEA*	MDEA*
Peso molecular	61.09	105.14	105.14	133.19	149.19	119.17
Punto de ebullición, [°F]@760 mmHg	338,9	516,2 (Descomp.)	516 (Descomp.).	430	680 (Descomp.)	447
Presión de Vapor [mmHg a 68°F]	0.36	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Freezing Point. [°F]	50,9	-49,1	82,4	107,6	9,5	-69,8
Solubilidad en agua [%peso a 20°C]	Completa	Completa	96.4	87	completa	Completa
Costo aproximado [\$/lb]***	0.59	0.93	0.60	----	0.61	1.40
Calor de vaporización [Btu/Lb]@ 1 atm	355	219,1	288 (23 mm) (168.5 °c)	184,5	230	223
Carga de gas ácido scf/gal @ 100°F	3,1 – 4,3	4,7 – 7,3	6,7 – 7,5			3 – 7,5

* Datos de la Compañía Química Union Carbide (1957) excepto para precios.

** Datos de la Compañía Química Jefferson, Inc. (1969) excepto para precios.

*** Kenney (1995). Prices are for bulk sales. Add \$0.10 per pound for drum sales.

FUENTE: MADDIX, ROBERT N; SHEERAR LEONARD F. Gas Conditioning and processing. Vol. 4 Gas and liquid sweetening. Oklahoma State University. Third Edition. 1982.

Tabla 3. Rangos de operación recomendadas para las alcanolaminas.

Amina	Lean Amine Strength	Máxima Carga del Gas ácido para cada componente. (Moles de gas ácido/Mol de Amina.)		Pick up, rango general. (Mol gas ácido/Mol amina)
		CO ₂	H ₂ S	
MEA	15-25%	0.50	0.35	0,33 – 0,4
DEA	25-35%	0.45	0.30	0,20 – 0,8
TEA, MDEA	35-50%	0.30	0.20	0,20, - 0,80
DGA	45-65%	0.50	0.35	0,25 – 0,38
DGA/MDEA*	35-50%	0.45	0.30	
MEA/MDEA*	35-50%	0.45	0.30	

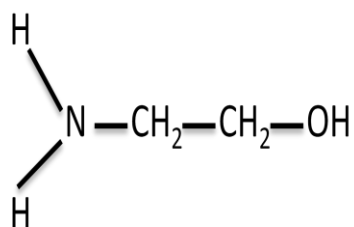
*En las mezclas de aminas se asumen que son principalmente MDEA.

** Dependen de la presión parcial del gas ácido, corrosividad de la solución.

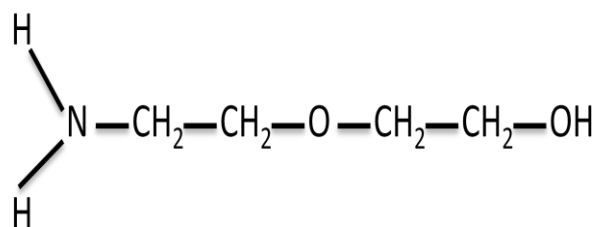
FUENTE: SPEIGHT, JAMES G. Natural Gas, A Basic Handbook. Cap. 6, section 6.4 Acid Gas removal. University of Trinidad and Tobago. 2007.

Figura 3. Aminas Primarias.

Monoetanolamina MEA

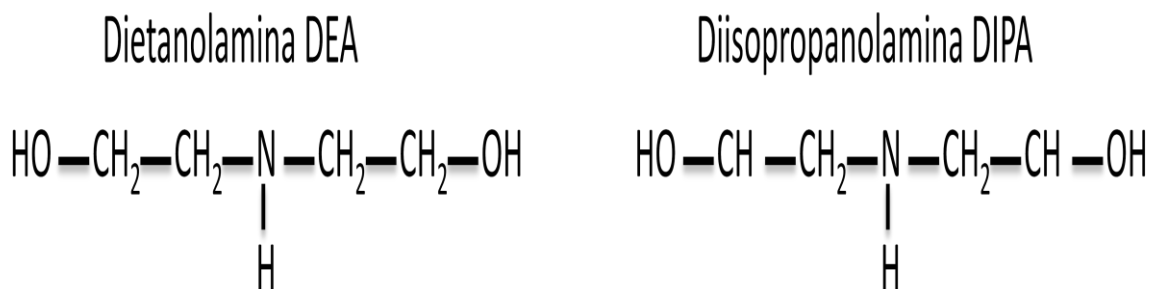


Diglicolamina DGA



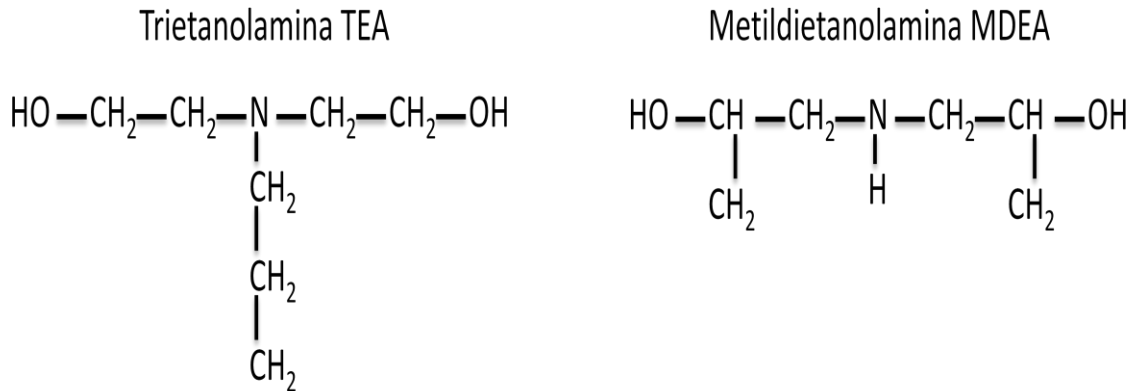
FUENTE: ARMSTRONG Tim, GARDNER Art. Artículo: Amine Selection. Refining details notebook. Amine Treating 2. Today's Refinery. Abril 2008.

Figura 4. Aminas Secundarias



FUENTE: ARMSTRONG Tim, GARDNER Art. Artículo: Amine Selection. Refining details notebook. Amine Treating 2. Today's Refinery. Abril 2008.

Figura 5. Aminas Terciarias



FUENTE: ARMSTRONG Tim, GARDNER Art. Artículo: Amine Selection. Refining details notebook. Amine Treating 2. Today's Refinery. Abril 2008.

2.1.1 MEA (Monoetanolamina)

Actualmente es el solvente preferido para el tratamiento de corrientes de gas natural que contengan bajas concentraciones de H_2S y CO_2 y especialmente para corrientes que contienen pocos contaminantes minoritarios tales como el COS y CS_2 , debido a que se requiere cuando el gas tiene que ser tratado a baja presión ó la presión parcial del gas ácido de entrada sea baja, y se exige una máxima eliminación de los gases ácidos.

La MEA es generalmente usada como una solución de 15 a 25% en agua. Cuando esta amina es utilizada en equipos de acero carbonatado la carga de gas ácido, es decir el gas que se alcanza a remover está usualmente limitado de 0.3 a 0.4 moles de gas ácido por mol de amina; mientras que para equipos de acero (sin problemas de corrosión), se han utilizado cargas tan altas como del 0.7 a 0.9 mol/mol. Es de resaltar que la amina MEA no es considerada ser corrosiva por si sola; sin embargo sus productos de degradación son muy corrosivos.

Una de las principales ventajas de esta amina es su bajo peso molecular ya que esto le permite tener mayor capacidad de transporte para gases ácidos, otras principales ventajas son su alta alcalinidad y su facilidad de recuperación.

Por otra parte la desventaja principal que presenta este tipo de solvente es que da lugar a productos (con COS y CS_2) procedentes de reacciones irreversibles, dando lugar a importantes pérdidas si el gas contiene cantidades significativas de estos componentes. Además, las soluciones de Monoetanolamina son más corrosivas que otras soluciones de aminas, especialmente cuando la concentración es superior al 20% (en peso) y las soluciones absorben grandes cantidades de gases ácidos. Sin embargo, y especialmente para la absorción de

CO₂, se han desarrollado inhibidores que permiten la utilización de soluciones de MEA hasta un 30%.

Una última desventaja que presenta la MEA es su elevado calor de reacción con el CO₂ y el H₂S (un 30% superior a la Dietanolamina para ambos gases). Esto da lugar a la necesidad de un mayor gasto energético en la etapa de agotamiento o stripping.

2.2.2 DGA (Diglicolamina)

Es generalmente utilizada como soluciones de 40% a 60% en peso de concentración en agua, debido a su baja presión de vapor y dando como resultado un bajo ratio de circulación (se necesita menos cantidad de corriente para absorber el gas ácido) y un bajo consumo de vapor cuando lo comparamos con las soluciones típicas de monoetanolamina; por tanto, los reducidos problemas de corrosión con la DGA permiten cargar mol por mol de solución equivalente a la MEA en la mayoría de las aplicaciones incluso con estos altos porcentajes en peso.

DGA tiene una tendencia preferencialmente a reaccionar con el CO₂ que con el H₂S. Esta tiene también un pH alto que la MEA y además puede fácilmente alcanzar ¼ gr H₂S/100 SCF excepto en algunos casos donde grandes cantidades de CO₂ están presentes en relación con el H₂S.

La ventaja es que puede operar a elevada temperatura ambiente y producir gas dulce a presiones moderadas.

2.1.2 DEA (Dietanolamina)

La reacción de la DEA con COS y CS₂ es más lenta que con la MEA y los productos de la reacción son diferentes, lo cual causa menores pérdidas de amina al reaccionar con estos gases.

Características:

- La DEA 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).
- LA DEA es mucho menos corrosiva que la MEA, pero la solución se vuelve muy viscosa en altas concentraciones.
- Es más adecuada para presiones por encima de los 500 [psig] ó donde no se requieren los 0.25 granos de sulfuro/100 SCF.

Su aplicación en el tratamiento del gas natural empezó en el año 1959 en Francia. Se pudo observar que una solución acuosa de DEA con una concentración importante (25% a 30% en peso) podía absorber gases ácidos por encima del ratio estequiométrico, tanto como 0,7 hasta 1 mol de gas ácido por mol de DEA (teniendo en cuenta una presión parcial del gas ácido en la corriente de alimentación suficientemente elevada).

La DEA se usa para endulzar corrientes de gas natural que contengan un total de un 10% o más, de gases ácidos (H_2S más CO_2) a presiones de operación de unas 500 libras o mayores.

Tiene dos importantes desventajas: una es que la recuperación de las soluciones contaminadas se tiene que hacer por destilación al vacío, y la otra es que da lugar a muchas reacciones irreversibles con el CO_2 , formando productos corrosivos. Por ellos no es recomendable para el tratamiento de gases con alto contenido de este gas ácido.

2.1.3 DIPA (Disopropanolamina)

Es una amina secundaria como la DEA, y es ampliamente utilizada en Europa y Japón. Las soluciones DIPA, tienen una gran capacidad para transportar gas ácido, con base molar, pero debido al alto peso molecular del solvente, requiere de tasas másicas muy altas. Difícilmente el proceso DIPA, puede competir en la remoción de CO_2 con otros procesos, pero sí, en la remoción del H_2S donde es más eficiente.

2.1.4 TEA (Trietanolamina)

Se presenta como un líquido viscoso (aunque cuando es impuro puede presentarse como un sólido, dependiendo de la temperatura), límpido, de color amarillo pálido, poco higroscópico y volátil, totalmente soluble en agua y miscible con la mayoría de los solventes orgánicos oxigenados.

A pesar de que la trietanolamina acuosa fue la primera amina aplicada comercialmente para el proceso de endulzamiento, esta ha sido ampliamente desplazada por la MEA, DEA ó DGA; ya que las aminas terciarias son mas reactivas con el CO_2 y H_2S .

2.1.5 MDEA (Metildietanolamina)

Esta amina no se recomienda por su baja capacidad para la absorción de CO_2 , baja reactividad y estabilidad muy pobre. Sin embargo, las aminas terciarias se usan cuando se requiere alta selectividad hacia el H_2S , aunque tenga menos afinidad para el H_2S y CO_2 que la DEA.

Es normalmente usada en un rango del 20 al 50% en peso, y generalmente de bajas concentraciones en presiones muy bajas. Debido a los pocos problemas con la corrosión, unos índices de absorción entre 0,7 y 0,8 mol CO_2 /mol MDEA son posibles en equipos de acero al carbono.

LA MDEA tiene bastantes ventajas frente a las aminas primarias y secundarias, tales como: baja presión de vapor, bajos calores de reacción con los gases ácidos, alta resistencia a la degradación, bajos problemas de corrosión, y sobre todo la selectividad en la absorción de H_2S en presencia de CO_2 .

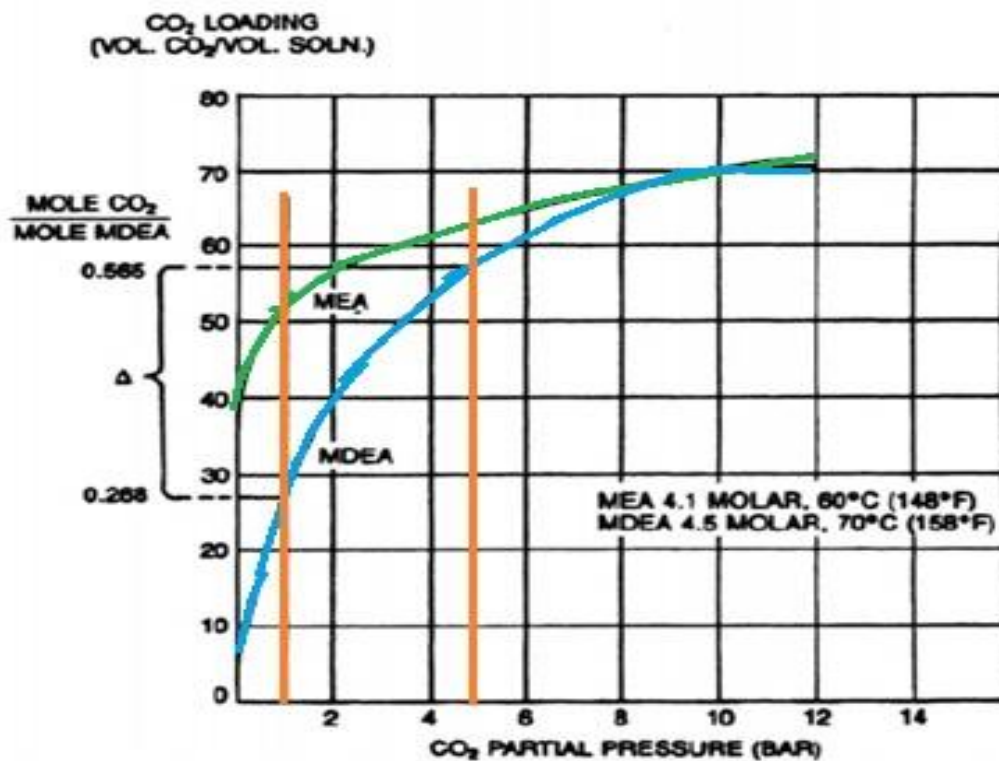
2.1.6 Mezcla de Aminas (DGA/MDEA, MEA/MDEA).

Las mezclas de aminas son generalmente mezclas de MDEA con DEA o MEA, y son usadas para mejorar la absorción de CO_2 mediante la MDEA, debido a que a

bajas concentraciones de MEA o DEA, la concentración total de la mezcla puede llegar hasta el 55% en peso.

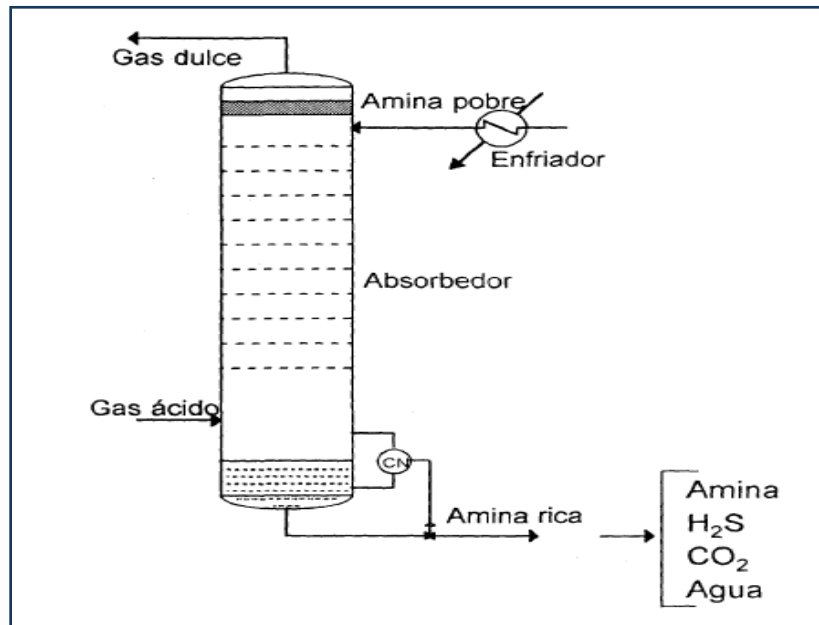
En la *figura 6* se puede observar una comparación de las capacidades de absorción de CO₂ de la MDEA y la MEA. Este proceso es especialmente útil cuando el CO₂ está presente a altas presiones parciales, ya que se requerirá una cantidad de vapor muy baja para la recuperación de la amina.

Figura 6. Capacidad de absorción MDEA y MEA.



Fuente: Estudio comparativo de procesos de recuperación de CO₂ por absorción con aminas.

Figura 7. Esquema de la torre absorbedora de una planta de amina.



FUENTE: MARTINEZ, MARCIAS J. Ingeniería de gas, principio y aplicaciones, Endulzamiento el gas natural. Ingenieros Consultores, S.R.L. Maracaibo, Venezuela. 1995.

- **Prácticas Operacionales para reducir el efecto de la corrosión.**

Muchos problemas de corrosión pueden solventarse con el uso de inhibidores, sin embargo se debe tener en consideración lo siguiente:

- ✓ Utilización de temperaturas lo más bajas posibles en el rehervidor.
- ✓ Si se dispone, de medios, se sugiere calentar los fluidos poco a poco en lugar de un calentamiento rápido utilizando fuego directo.
- ✓ Minimizar los sólidos y productos de degradación.
- ✓ Mantener el sistema libre de oxígeno, utilizando presiones positivas en los tanques y en las succiones de las bombas.
- ✓ Usar agua desionizada o condensada para la reposición.

- ✓ Limitar la concentración de la solución endulzadora a los niveles mínimos requeridos para el tratamiento.
- ✓ Mantener adecuado nivel de burbujeo en los tubos del rehervidor. Se recomiendan tubos sumergidos a 6" como mínimo.

Algunas causas específicas de la corrosión han sido:

- ✓ *Tipo de Amina utilizada y su concentración*, tiene un gran impacto sobre la velocidad de corrosión, es decir que cuando se trabaja con soluciones fuertes incluyendo una combinación entre ellas y con gran cantidad de gas tratado, el efecto corrosivo es mayor. Cabe resaltar que las aminas primarias son consideradas más corrosivas que las secundarias, debido a que los productos de degradación de las aminas primarias son agentes quelantes¹⁰ mas fuertes.
- ✓ *Presencia de contaminantes*, como la Amonia del gas tratado se acumulará en el cabezal del regenerador causando una excesiva corrosión.
- ✓ El índice de absorción del gas ácido.
- ✓ *Altas temperaturas*, como las del rehervidor, el intercambiador de calor (amina-amina) y el regenerador.
- ✓ *Altas presiones*, como la presión de succión a través de las bombas para las caídas de presión en diferentes partes del proceso.

¹⁰ Agentes quelantes: es una sustancia que forma complejos con iones de metales pesados. Una de las aplicaciones de los quelantes es evitar la toxicidad de los metales pesados para los seres vivos.

- ✓ *Velocidad de las corrientes*, a unas grandes velocidades de flujo de la amina (3 [ft/s] en acero carbonatado y 8 [ft/s] en acero inoxidable); por eso se recomienda diseñar las plantas de endulzamiento con caudales equivalentes a la mitad de los que se utilizarían para fluidos dulces.
- ✓ Fugas en la parte de los tanques y bombas succión, las cuales permiten el paso de oxígeno al sistema al no utilizar presiones positivas.
- ✓ Inapropiadas localizaciones de válvulas e inadecuada metalurgia.

- **Detección de la espuma.**

Para actuar frente a este problema se pueden seguir una serie de acciones, tales como:

- ✓ Reducción de la eficacia en la captura de gas ácido.
- ✓ Alto grado de pérdidas.
- ✓ Errores en la toma de datos de presión a lo largo del absorbedor.
- ✓ Solución de aminas de color opaco, con sólidos en suspensión.
- ✓ Aumento del gasto de utilidades (electricidad, vapor).

- **Acciones para enfrentar el problema de espuma.**

- ✓ Lavado con agua del gas de alimentación para eliminar partículas
- ✓ Filtración mecánica y con carbón activo.
- ✓ Se recomienda que la fracción de solución que se envía al regenerador no sea superior al 10%.
- ✓ Utilización de anti espumas.

ANEXOS DEL CAPITULO 3

3.2.1 Aplicaciones actuales para la separación con membranas.

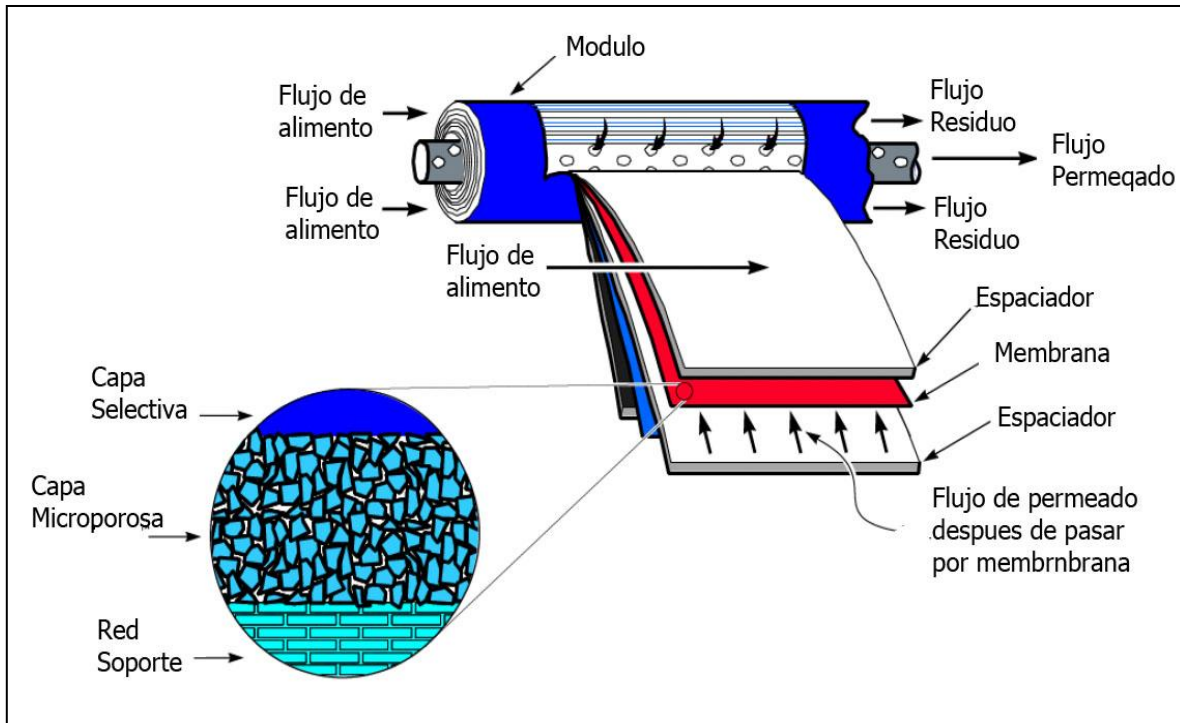
Áreas de aplicación de las membranas de gas

Separación de Gas Convencional

Aplicación

CO₂/ Hidrocarburos	→	tratamiento de gas ácido Landfill gas upgrading
H₂O/ Hidrocarburos	→	Deshidratación de gas natural
H₂S/ Hidrocarburos	→	Tratamiento de gas agrio
He/ Hidrocarburos	→	Separación de Helio
He/ N₂	→	Recobro de Helio
H₂/ Hidrocarburos	→	Recobro de Hidrógeno en Refinería
H₂/ CO	→	Ajuste de las proporciones del Gas
H₂/ N₂	→	Gás Amoníaco de Purga
Hidrocarburos/ Aire	→	Recobro de Hidrocarburos Control de Polución
O₂/N₂	→	Enriquecimiento de Oxígeno
H₂O/ Aire	→	Des humificación del aire

Figura 8. Ilustración de la composición de una membrana y un módulo en espiral, del tipo utilizado en las unidades de acondicionamiento del gas combustible.



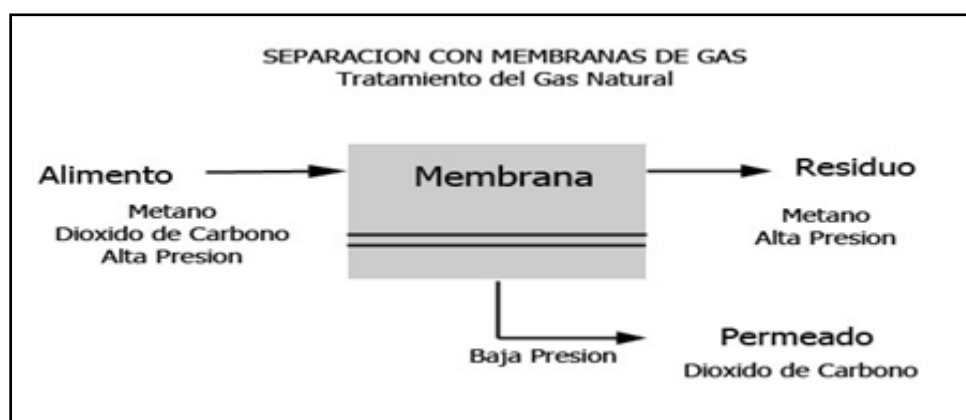
FUENTE: LOKHANDWALA, Kaaeid A.; JARIWALA, ANKUR and Richard Baker. Only Raw Sour Gas Available for Engine Fuel? Proven Membrane Process Cleans Gas for Engines Membrane Technology and Research, Inc. The 56th Laurance Reid Gas Conditioning Conference February 27 – March 1, 2006 Norman, OK.

3.4 ¿CÓMO FUNCIONAN LAS MEMBRANAS?

Los principios de operación de los gases de separación con membranas no son complicados, ya que las membranas son barreras delgadas que permiten el paso preferencial de ciertas sustancias y se basan principalmente en material polimérico pero también existen algunas membranas de cerámica, vidrio y metal. En este

proceso algunos gases pasan a través de la membrana que tiene diferentes valores de permeabilidad más rápido que otros debido a la diferencia de solubilidad de ese gas en el polímero y de la tasa a la cual se difunde a través de la membrana proporcionando la separación. Los polímeros comúnmente empleados para las membranas de separación del gas incluyen derivados de celulosa, polisulfona, poliamidas y poliamidas.

Figura 9. Proceso de separación con membrana CO_2 y CH_4 .



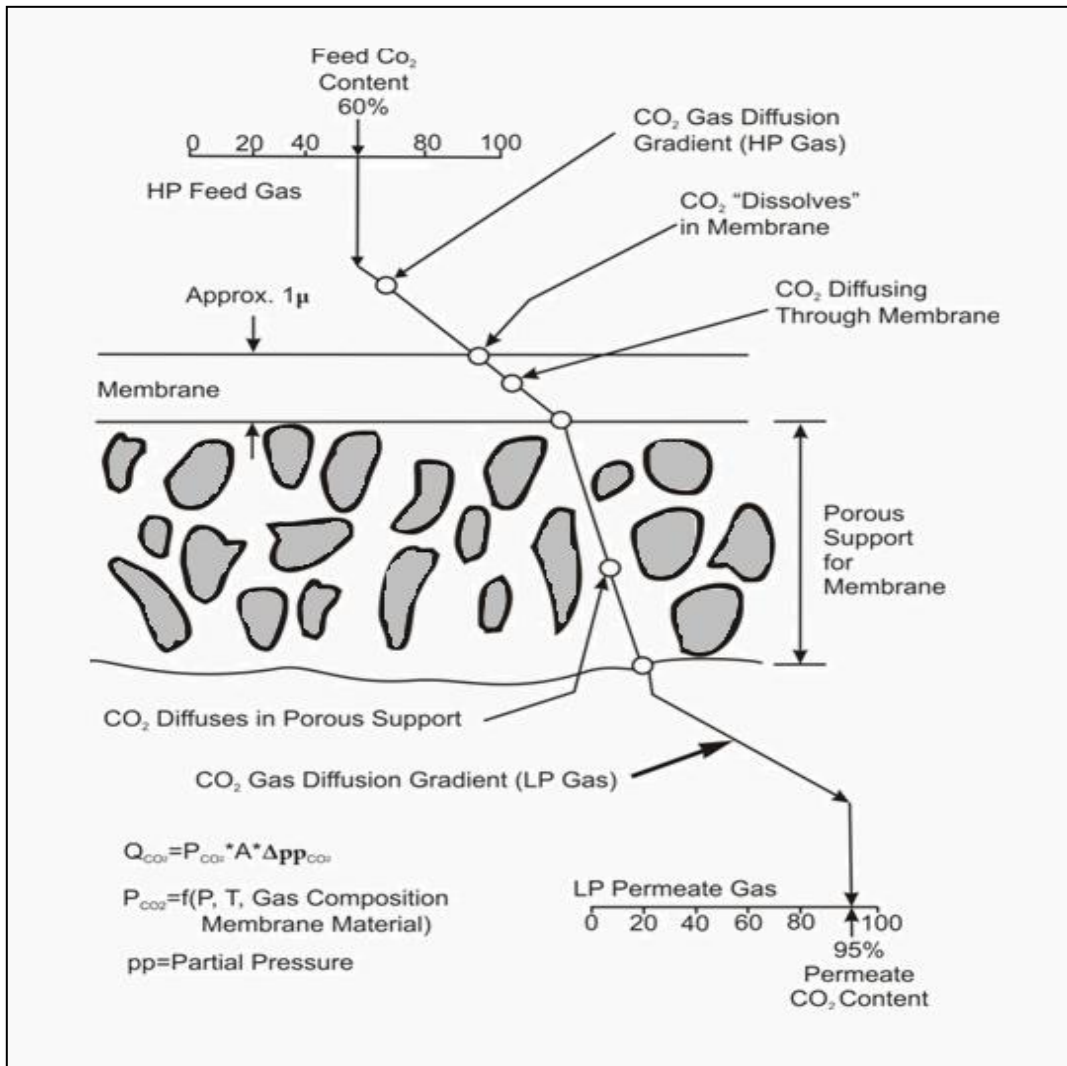
FUENTE: DORTMUNDT, David. DOSHI, Kishore. Recent Developments in CO_2 removal Membrane Technology.

La separación de gas con membranas es un proceso de concentración, que en el caso de los gases, es directamente proporcional a la presión de cada corriente de gas (la concentración es definida como la presión parcial de los gases). La *figura 9*, ilustra un proceso de gas con membranas sencillo, este ejemplo se trata de un proceso de separación de dos gases, dióxido de carbono y metano. Dada una corriente de alimento de CO_2 y CH_4 a una presión dada, el componente "más permeable" (en este caso CO_2) atravesará la membrana a la sección de baja presión, y sale como el "permeado". El metano se mantiene en la zona de alta presión, y sale como "residuo" con ninguna pérdida de presión importante.

Aunque la *figura 9* muestra una separación completa, en realidad esto nunca ocurre y el grado de separación es definido por la selectividad de la membrana y por las condiciones de separación (presión, temperatura, flujo, proporción, etc.). Existe, de hecho, dos clases de membranas que pueden ser usadas para la separación de gas con membranas. La primera membrana de separación de gas a gran escala fue basada en el uso de membrana "porosa" en la cual los gases eran literalmente separados dependiendo de su tamaño molecular por unos poros pequeños a través de la membrana. Este tipo de membrana es aun empleada en algunos estudios de energía del Uranio. Esta clase de mecanismo de separación es muy restrictivo a la separación comercial del gas por membranas, sin embargo, los factores de separación para esta clase de membrana son generalmente bajos. En la mayoría de los casos, las seleccionadas son determinadas por las diferencias en el tamaño molecular de las moléculas de gas, aunque otros mecanismos también son posibles de utilizar.

Los desarrollos durante los últimos 20 años han permitido la aplicación parcial de la tecnología de membranas "no-porosas" para gas. Así como el nombre lo sugiere, estas membranas no tienen poros en el sentido literal de la palabra. En vez de ello, los gases son separados en función de su solubilidad y difusividad a través del material de la membrana. Las dos leyes que gobiernan el transporte para estas membranas son Ley de Fick y Ley de Henry. Estas dos leyes predicen el comportamiento de flujo de un gas a través de una membrana no-porosa de grosor de capas de separación z , basado en la difusividad (D) y solubilidad (S) del gas en dicha membrana. La permeabilidad del gas a través de la membrana está dada por el resultado de la difusividad y la solubilidad de ese gas. La permeabilidad es expresada en unidades de flujo de gas (ej. pies cúbicos) por unidad de área de la membrana (ej. pies cuadrados) por unidad de tiempo (ej. "Hora) por unidad de presión (ej. Lb/ft^2).

Figura 10. Permeación (Difusión y solubilidad) en una membrana



Fuente: ARNOLD, KEN; STEWART MAURICE. Surface production operations, Vol. 2. Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Second edition. 1999. *Modificada.**

La figura 10 ilustra la permeación del CO₂. El CO₂ primero se disuelve en la membrana y luego se difunde a través de ella. Debido a que la membrana no tiene

* CAMPBELL, J., *Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants*, John Campbell and Company, 2003, Capítulo 7.

poros, no separa debido al tamaño molecular, lo hace separando en base a cómo se disuelven los compuestos en la membrana no porosa y luego se difunden a través de la misma.

Las membranas están formadas por láminas planas o por fibras huecas. Los proveedores de membranas empacan estas membranas en módulos adecuados para las condiciones de la corriente de gas a ser procesada. Las membranas de láminas planas son comúnmente empacadas en módulos de "ranuras en espiral" las cuales son insertadas en envases presurizados de acero. El gas de alimento es introducido por la cara del módulo de membrana donde viaja entre las "capas" de membranas individuales las cuales se componen de dos láminas de membrana separadas por un canal espaciador que almacena el gas permeado. El permeado pasa a través de la membrana por entre el canal espaciador y luego los "espirales" lo conducen al tubo de acero para permeado, el cual está perforado para permitir que el permeado salga como gas de baja presión. El número de elementos de la membrana que son puestos en serie, es determinado por las especificaciones de pureza del gas del producto y el número de tubos instalados en paralelo es determinado por la tasa de flujo del gas.

Las ranuras en espiral y las fibras huecas ofrecen diferentes compensaciones que pueden influir en cuál es mejor para un problema de algún proceso en particular. Por una parte las fibras huecas tienen una desventaja y es el tamaño reducido del borde de la fibra (comúnmente menos de 300 micrones) que es usado para llevar la corriente de gas permeado; este pequeño borde puede producir una caída de presión considerable para la corriente de permeado la cual reducirá la eficiencia de separación. Mientras que el diseño en espiral minimiza este problema de presión y ofrece alta durabilidad; estos también son fáciles de utilizar y de instalar y son particularmente adecuados para los requerimientos en las aplicaciones del gas natural.

Las membranas con fibras huecas pueden ofrecer alta densidad de empaquetamiento que las de espiral pero esta diferencia tiene un pequeño impacto en la separación final. La mayoría de las membranas usadas para el tratamiento de gas natural están empleando elementos de las membranas con ranuras en espiral.

Las membranas tienen tres parámetros claves de desempeño que afectan su utilidad económica para ciertas aplicaciones. El primer parámetro es su selectividad hacia los gases a ser separados, debido a que la selectividad afecta directamente el grado de separación (recobro y pureza) e impacta indirectamente en el área de la membrana. El segundo parámetro es el flujo en la membrana (o permeabilidad) el cual dicta simplemente la cantidad de membrana requerida (capital de inversión) y la tercera es la durabilidad (vida útil) de la membrana (mantenimiento y el costo de repuestos). Estos tres parámetros dependen del tipo de polímero de cómo está este polímero distribuido en el interior de la membrana y como la membrana es empacada y protegida.

Ambas, permeabilidad y selectividad, son consideraciones importantes cuando se selecciona una membrana. Entre mayor sea la permeabilidad, menor área de membrana será requerida para una separación dada y por lo tanto el costo del sistema disminuirá. Entre mayor sea la selectividad, menores pérdidas de hidrocarburo se darán mientras el CO₂ es removido y por lo tanto un existirá un mayor volumen de producto para venta.

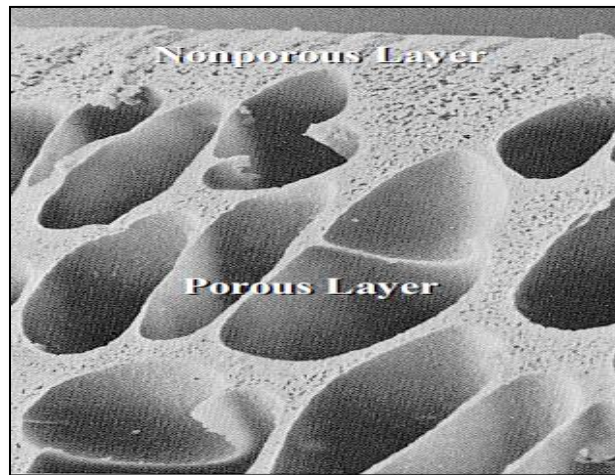
Desafortunadamente, altas permeabilidades de CO₂ no corresponden a altas selectividades. Sin embargo, alcanzar esta combinación es el objetivo constante para los científicos que investigan las membranas. Se debe escoger una membrana altamente selectiva, o una membrana permeable, o algún punto entre los 2 parámetros. La elección usual es usar un material altamente selectivo y

luego hacerlo lo más delgado posible para incrementar la permeabilidad. Sin embargo, este espesor reducido hace la membrana extremadamente frágil y por lo tanto, casi imposible de usar.

Por muchos años, los sistemas de membranas no eran un proceso viable porque el espesor de la membrana requerido para proveer la fuerza mecánica necesaria era tan alto que la permeabilidad era mínima. La solución fue producir una membrana que consistía en una capa extremadamente delgada no porosa montada sobre una capa mucho más espesa y altamente porosa del mismo material.

Esta estructura de membrana se conoce como asimétrica, en oposición a una estructura homogénea, donde la porosidad de la membrana es más o menos uniforme a través de la misma. Un ejemplo de una membrana asimétrica es mostrado en la figura 11.

Figura 11. Estructura de una membrana asimétrica.



Fuente: Dortmund, David. Doshi, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology.

La capa no porosa posee los requerimientos de la membrana ideal, esto es, una alta selectividad y también delgada. La capa porosa provee el soporte mecánico y permite el flujo libre de compuestos que permean a través de la capa porosa.

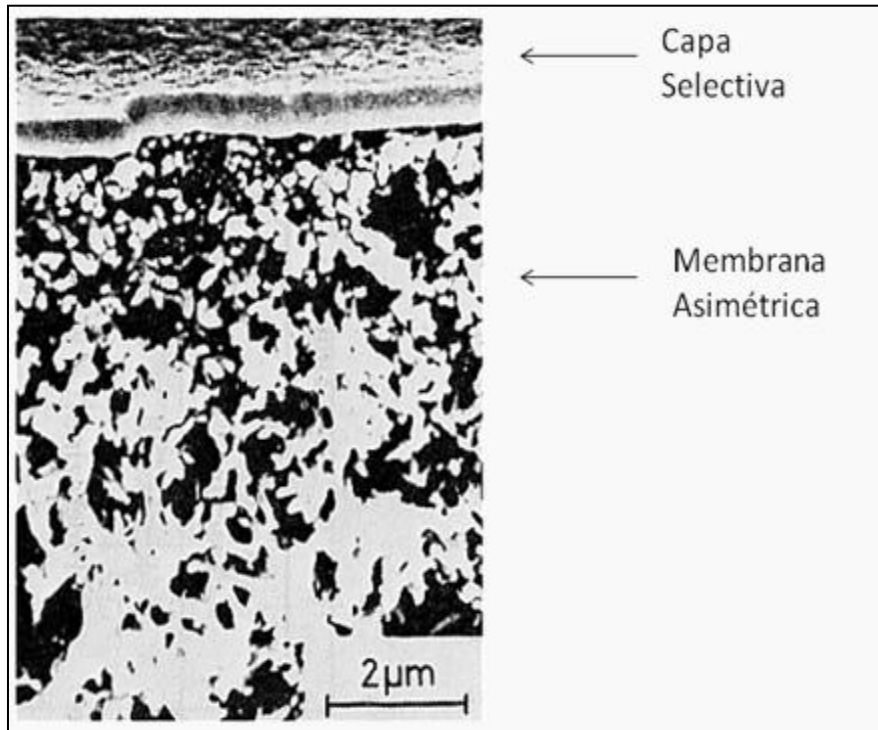
Aunque las membranas asimétricas son una gran mejora sobre las membranas homogéneas, tienen una desventaja.

Debido a que están compuestas de solo un material, son costosas para hacerse de polímeros altamente personalizados y especiales, los cuales a menudo pueden ser producidos solo en pequeñas cantidades. Esta dificultad se supera produciendo una membrana compuesta, la cual consiste en una capa delgada selectiva hecha de un polímero montada sobre una membrana asimétrica, la cual está elaborada con otro polímero.

Esta estructura compuesta permite a los fabricantes de membranas usar materiales fácilmente disponibles para la porción asimétrica de la membrana y polímeros especialmente desarrollados, los cuales son altamente optimizados para la separación requerida, para la capa selectiva. Un ejemplo de esta estructura se muestra en la figura 12.

Estructuras compuestas están siendo usadas en la mayoría de las nuevas membranas avanzadas para remoción de CO₂ debido a que las propiedades de la capa selectiva pueden ser ajustadas sin incrementar significativamente el costo.

Figura 12. Estructura de una membrana compuesta



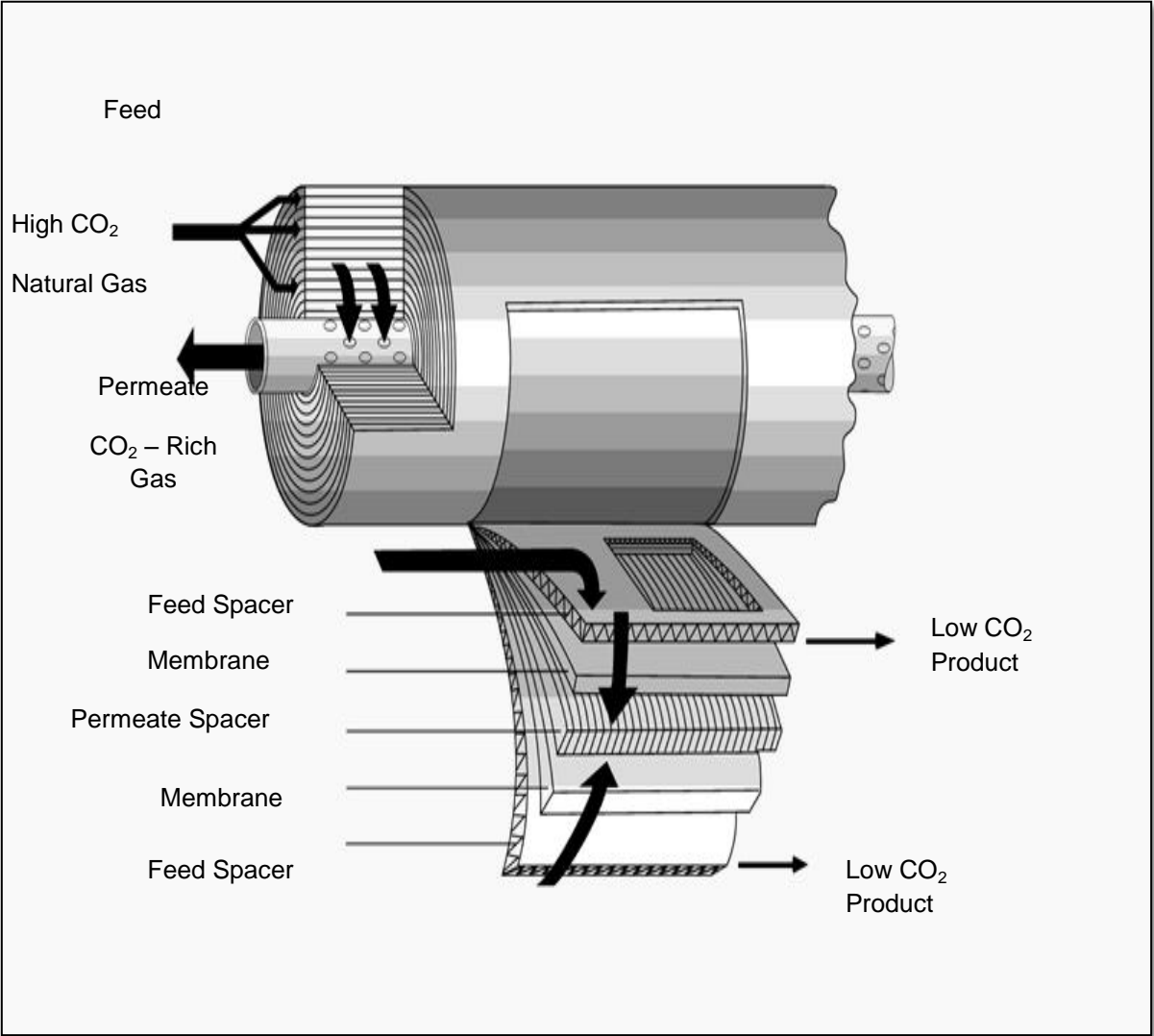
Fuente: Dortmund, David. Doshi, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology.

3.5 TIPOS DE MEMBRANAS

Los 2 tipos principales son espirales, (*figura 13*) y de fibra hueca (*figura 14*). Ambas son ampliamente usadas y hay variaciones importantes en el diseño entre los fabricantes.

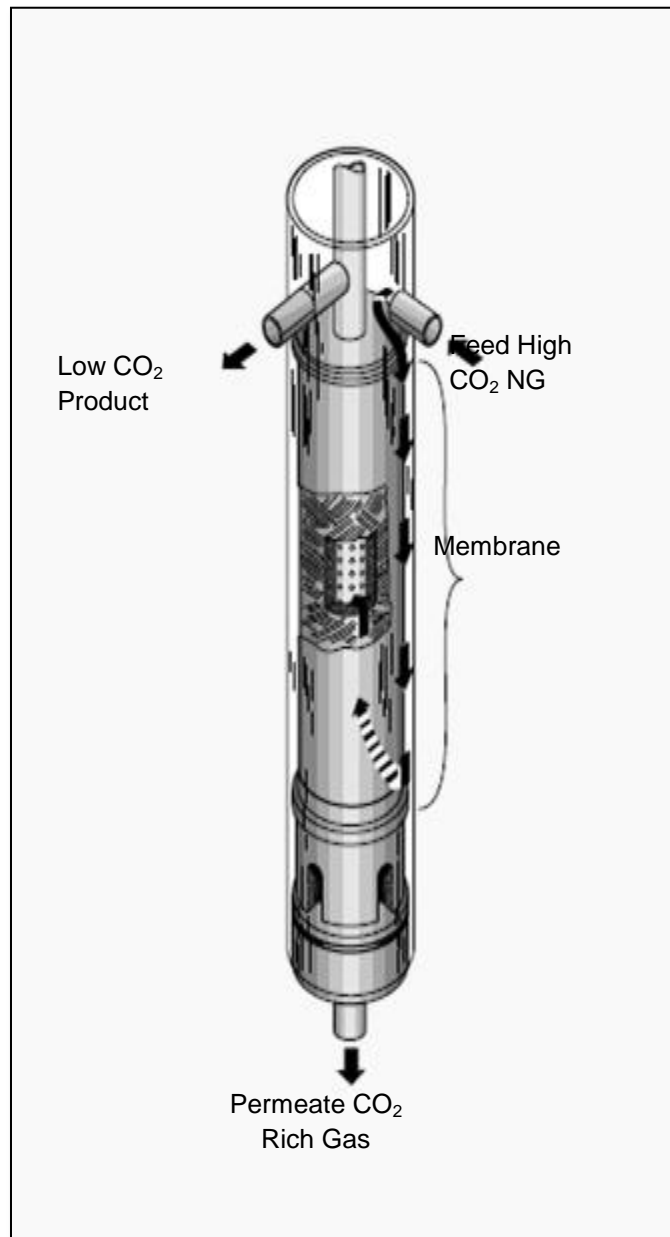
Una construcción diferente usada en las membranas Cynara es mostrada en la *figura 15*. Note que el alimento entra en el centro y fluye tanto hacia arriba como hacia abajo. Así permea tanto en el tope como en el fondo de la unidad. Esta es una configuración que puede aceptar la condensación de hidrocarburos líquidos.

Figura 13. Membrana Spiral – Wound



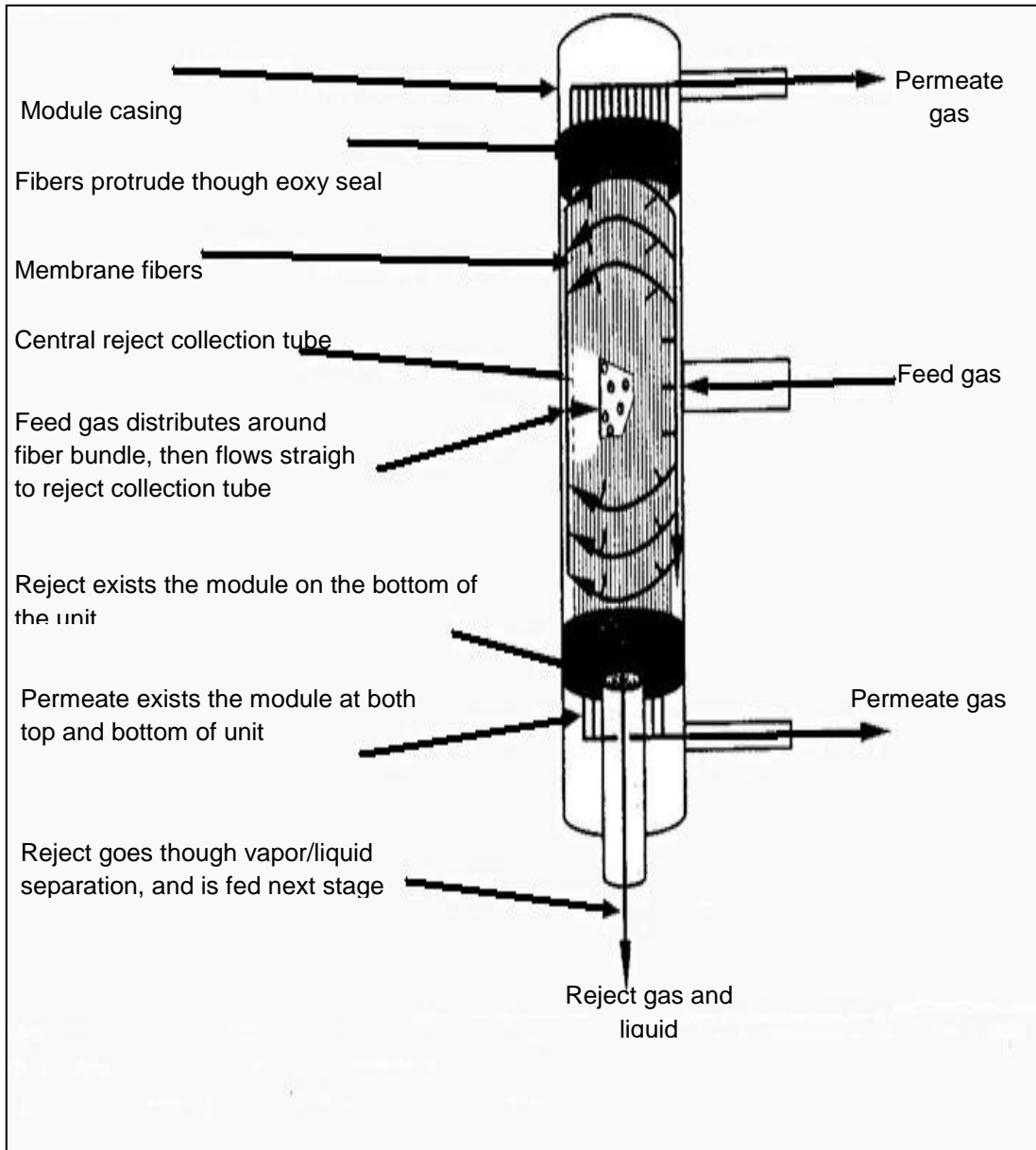
Fuente: Dortmund, David. Doshi, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology.

Figura 14. Membrana de fibra hueca.



Fuente: Dortmund, David. Doshi, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology.

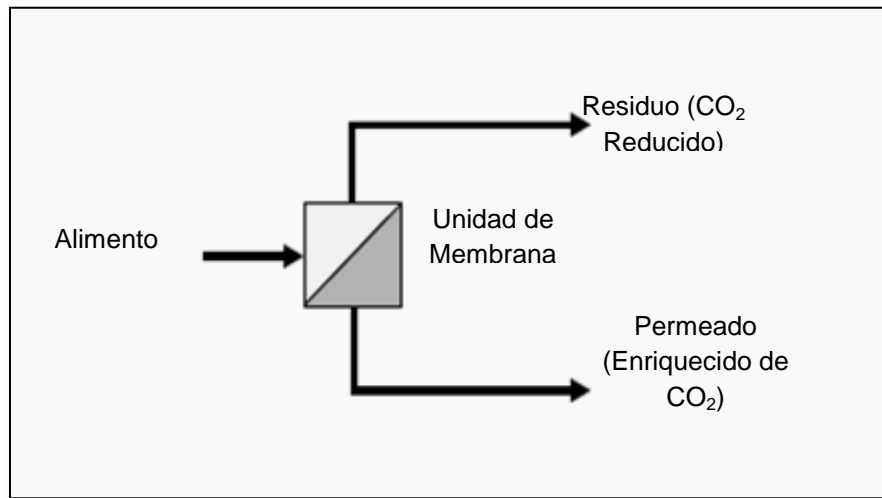
Figura 15. Membrana Cynara.



Fuente: CAMPBELL, JOHN., *Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants*, John Campbell and Company, 2003, Cap. 7. Modificada.*

* CAMPBELL, J., *Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants*, John Campbell and Company, 2003, Capitulo 7.

Figura16. Esquema de flujo de una etapa



Fuente: Dortmund, David. Doshi, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology. Modificada*.

3.7.1. Generalidades para un proceso de membrana con una etapa.

- ✓ Aumenta la pureza de la corriente de residuo y el área de membrana requerida es reducida con aumento de la presión diferencial.

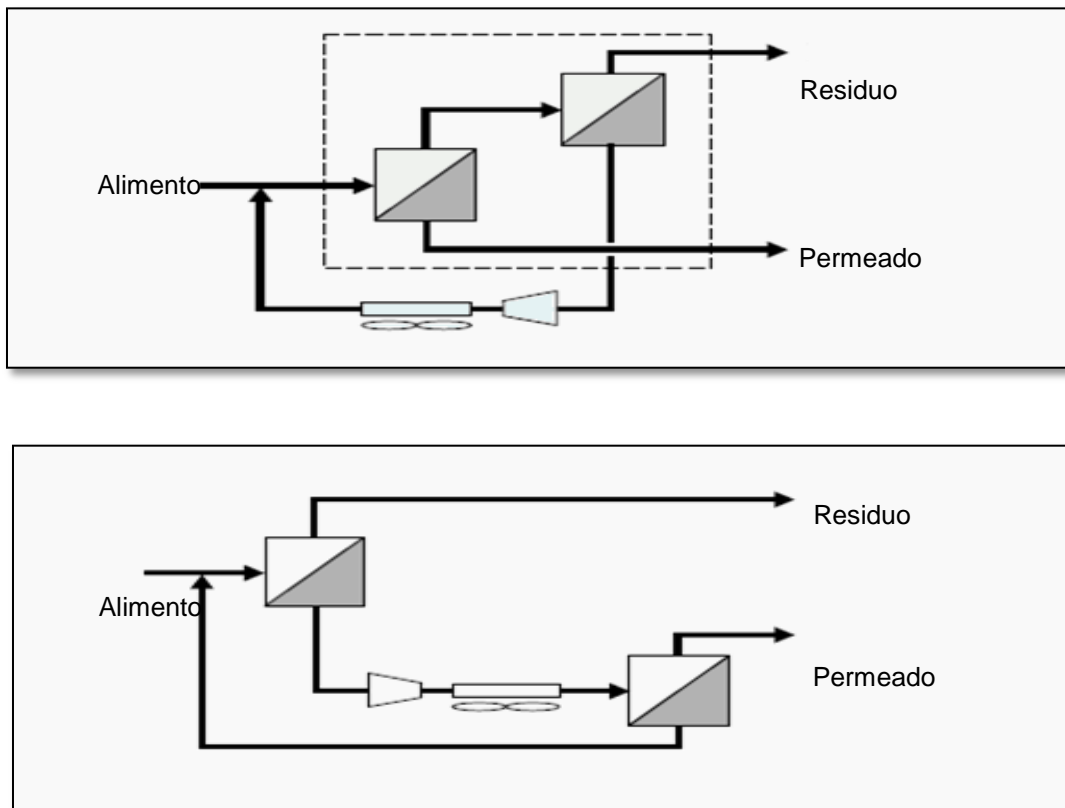
- ✓ El desempeño de separación para una membrana también está definido por la proporción de presiones de las corrientes de alimento y permeado, ya que la presión absoluta de la corriente de permeado ejerce un gran impacto en la eficiencia de la membrana.

- ✓ El recobro del producto y el área de la membrana son muy sensibles para los requerimientos de pureza del producto.

- ✓ Este último punto da una observación general del proceso de una etapa utilizando membranas, debido a que las membranas son altas concentradoras de eficiencia ya que estas aumentan su eficiencia mientras los requisitos del producto caen a un objetivo de pureza del 100%.

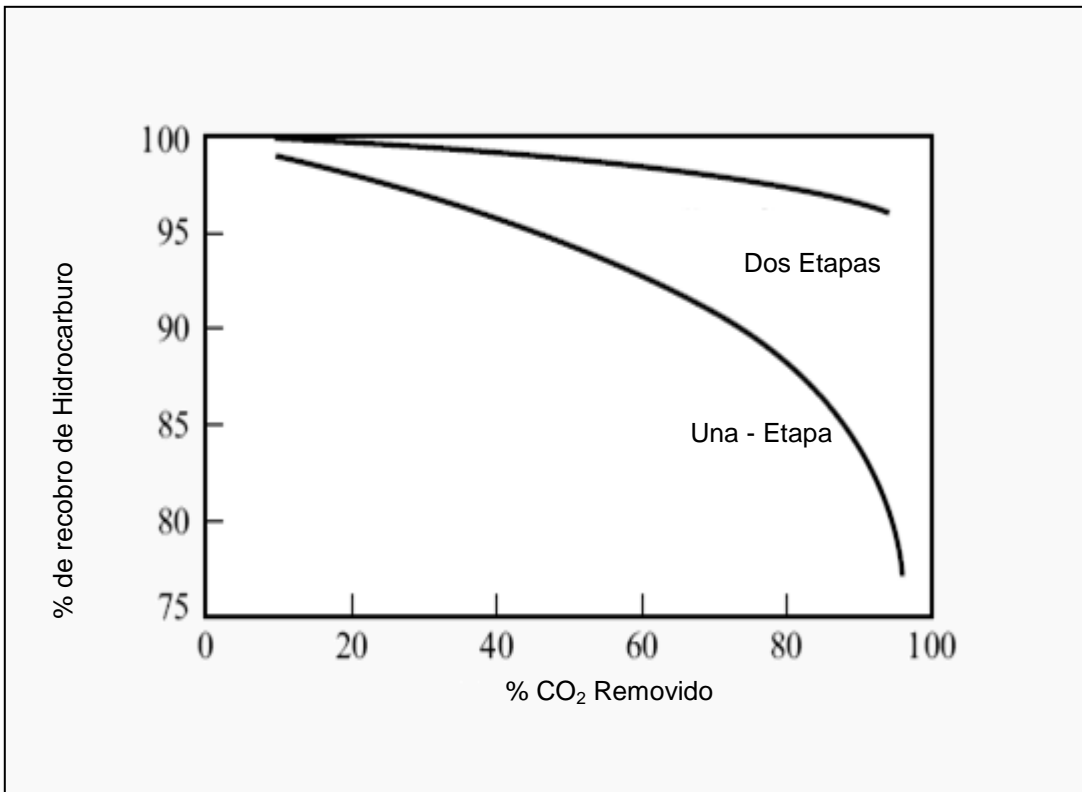
Por lo tanto, las membranas son particularmente efectivas en la remoción de dióxido de carbono del gas natural siempre y cuando el CO₂ final esté en un rango de concentración de 1-3%. Con los sistemas uni-etapa también se encuentran buenas aplicaciones como grandes concentradoras, antes de un segundo proceso de purificación como las aminas, otro tamiz molecular, o un tratamiento criogénico.

Figura 17. Esquema de flujo de dos etapas



Fuente: Dortmund, David. Doshi, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology. Modificada*.

Figura 18. Efecto del número de etapas

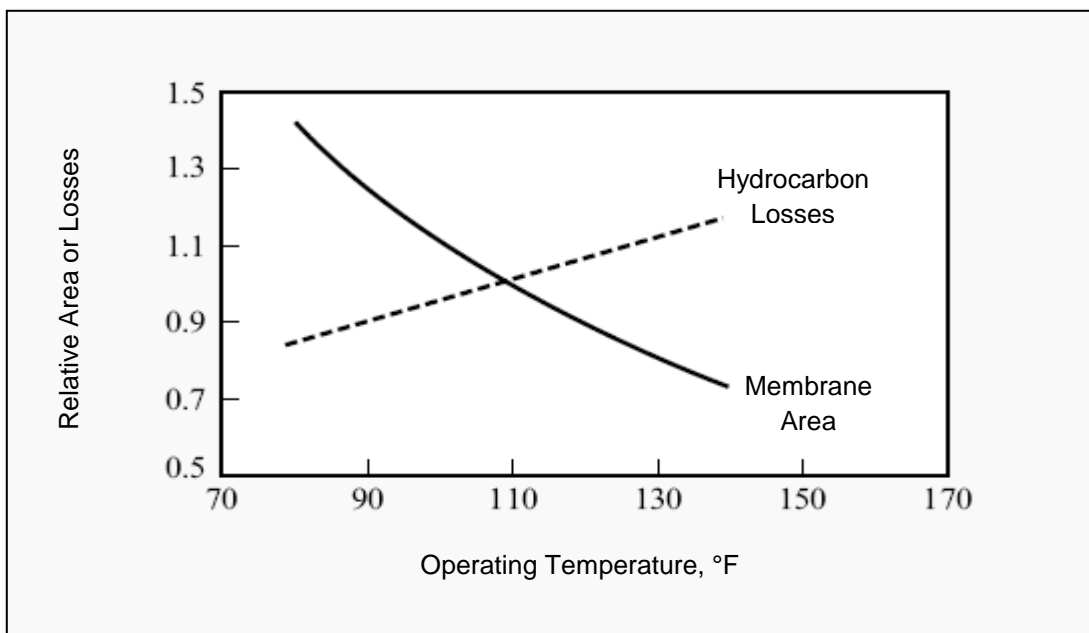


Fuente: DORTMUNDT, David. DOSHI, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology. Modificada*.

3.9 TEMPERATURA DE OPERACIÓN.

Un incremento en la temperatura del alimento incrementa la permeabilidad de la membrana y disminuye su selectividad. El requerimiento de área de la membrana disminuye, pero las pérdidas de hidrocarburo y la potencia del compresor de reciclo para sistemas multi etapas se incrementa, como se muestra en la [figura 19](#).

Figura 19. Efecto de la temperatura de operación



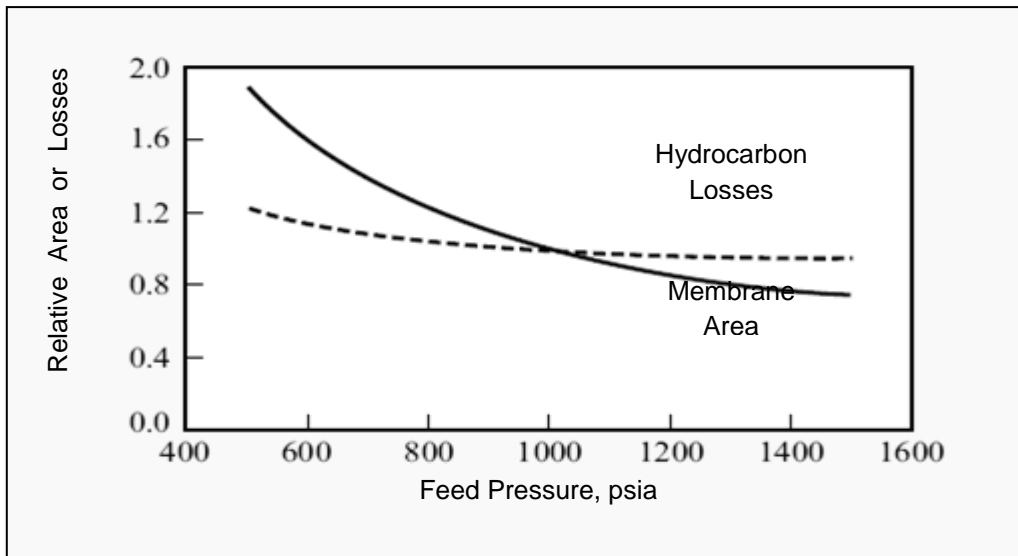
Fuente: DORTMUNDT, David. DOSHI, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology. Modificada*.

3.10 PRESIÓN DE ALIMENTO.

Un incremento en la presión de alimento disminuye tanto la selectividad como la permeabilidad de la membrana. Sin embargo, el incremento en la presión crea una fuerza de conducción mayor a través de la membrana. Esto resulta en un incremento neto en la permeación a través de la membrana y el requerimiento del área de membrana cae. La potencia del compresor se incrementa ligeramente, y las pérdidas de hidrocarburo disminuyen ligeramente (*Figura 20*). Debido a que el requerimiento de área de la membrana también es afectado por la presión, mientras otras variables no, los diseñadores intentan usar la máxima presión de operación posible para alcanzar un sistema más económico y pequeño. Un factor

limitante es el límite de presión máximo de los elementos de la membrana y el costo y peso del equipo a un rango de presión mayor.

Figura 20. Efecto de la presión de alimento

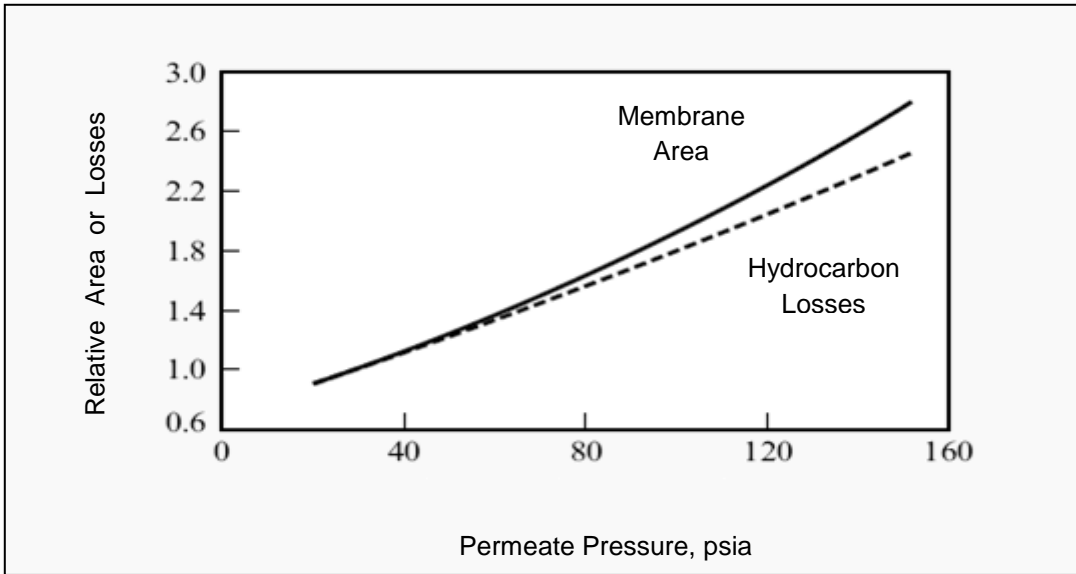


Fuente: DORTMUNDT, David. DOSHI, Kishore. Recent Developments in CO2 removal Membrane Technology. Modificada*.

3.11 PRESIÓN DE PERMEADO.

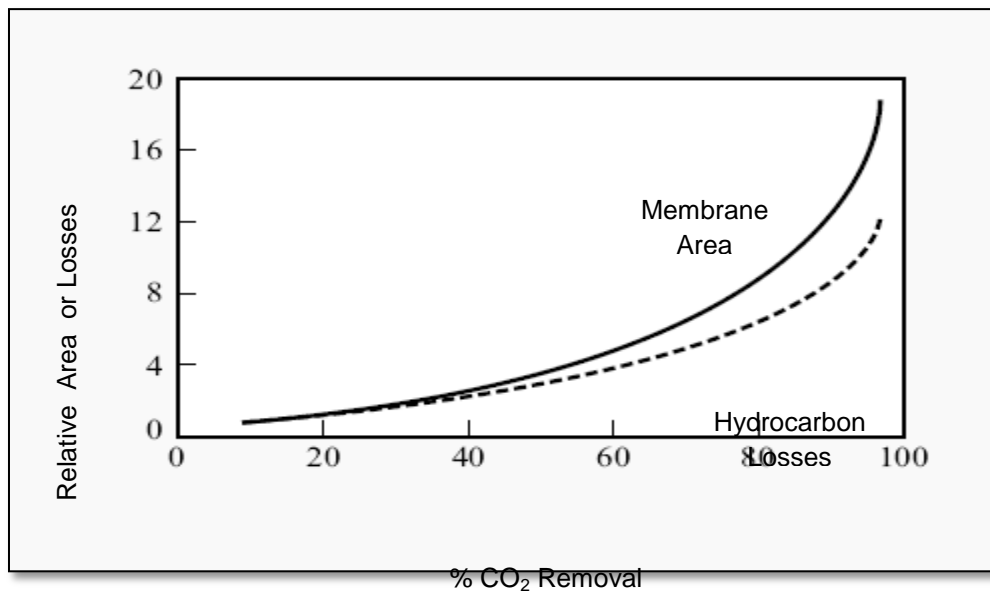
El efecto de la presión de permeado es el opuesto del efecto de la presión de alimento. Entre menor sea la presión de permeado, mayor será la fuerza conductora y por lo tanto menor será el requerimiento de área. A diferencia de la presión de alimento, la presión de permeado tiene un efecto fuerte en las pérdidas de hidrocarburo (*Figura. 21*)

Figura 21. Efecto de la presión de permeado



Fuente: DORTMUNDT, David. DOSHI, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology. Modificada*.

Figura 22. Efecto de la remoción de CO₂



Fuente: DORTMUNDT, David. DOSHI, Kishore. Recent Developments in CO₂ removal Membrane Technology. Modificada*.

3.14 CONDICIONAMIENTO DEL GAS DE ALIMENTO A LA MEMBRANA

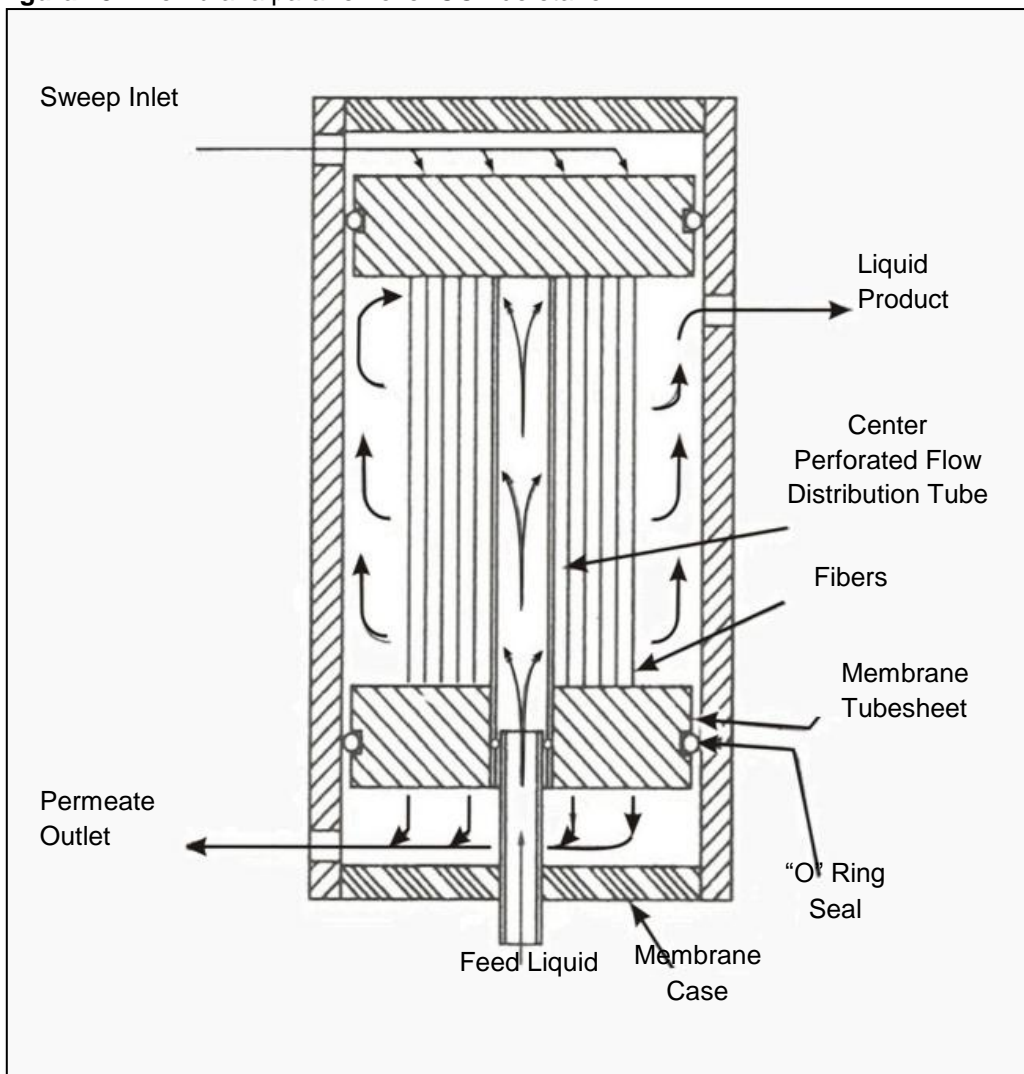
Un buen condicionamiento del alimento es esencial para las membranas. Un daño en la membrana es directamente atribuido a la ausencia de una separación eficiente a la entrada. La condensación de hidrocarburo líquido en la membrana puede causar daños severos con algunos, pero no todos, materiales de membrana. Sin embargo, se describe un esquema para manejar los hidrocarburos líquidos dentro de las membranas. De hecho, las membranas han sido aplicadas para remover CO₂ de etano líquido en la planta de gas Burns Point. Aquí un contenido de CO₂ del 11.7% es reducido a 5% en un flujo líquido de 475 m³/d [3000 bbl/día]. Un gas de barrido es usado para diluir el CO₂ en el lado permeado de baja presión, esto sirve para reducir la presión parcial del CO₂ y así incrementar la fuerza de manejo del CO₂ a través de la membrana, figura 23.

Un condicionamiento más complicado del gas de alimento de membrana es mostrado en la figura 24. Se observa en la figura 25a y 25b, que si el residuo es permeado por debajo del 12% (incrementando el área de la superficie disponible o reduciendo el gas a través de la membrana) o aun hasta el 3% de CO₂ los puntos de rocío son mayores para una temperatura de pre-enfriamiento.

Los contaminantes que tienen el potencial de dañar los elementos de la membrana son agua líquida, algunos aceites lubricantes, carbonato de propileno e hidrocarburos aromáticos polinucleares – estos no deberían ser adicionados previamente al sistema de membrana. Los 3 hidrocarburos aromáticos polinucleares más comunes incluyen naftaleno, metil naftaleno y bifenil. El contaminante más común es el naftaleno, el cual a menudo es usado como diluyente en mezclas de químicos para el tratamiento de pozo o inhibidores de corrosión. El diesel comercial debería también ser evitado ya que puede contener un 25% de naftaleno. Otras sustancias que pueden causar un declinamiento en el

desempeño de la membrana incluyen glicol, metanol, solventes en base metanol, solventes de base amina, aromáticos poli cíclicos y agua.

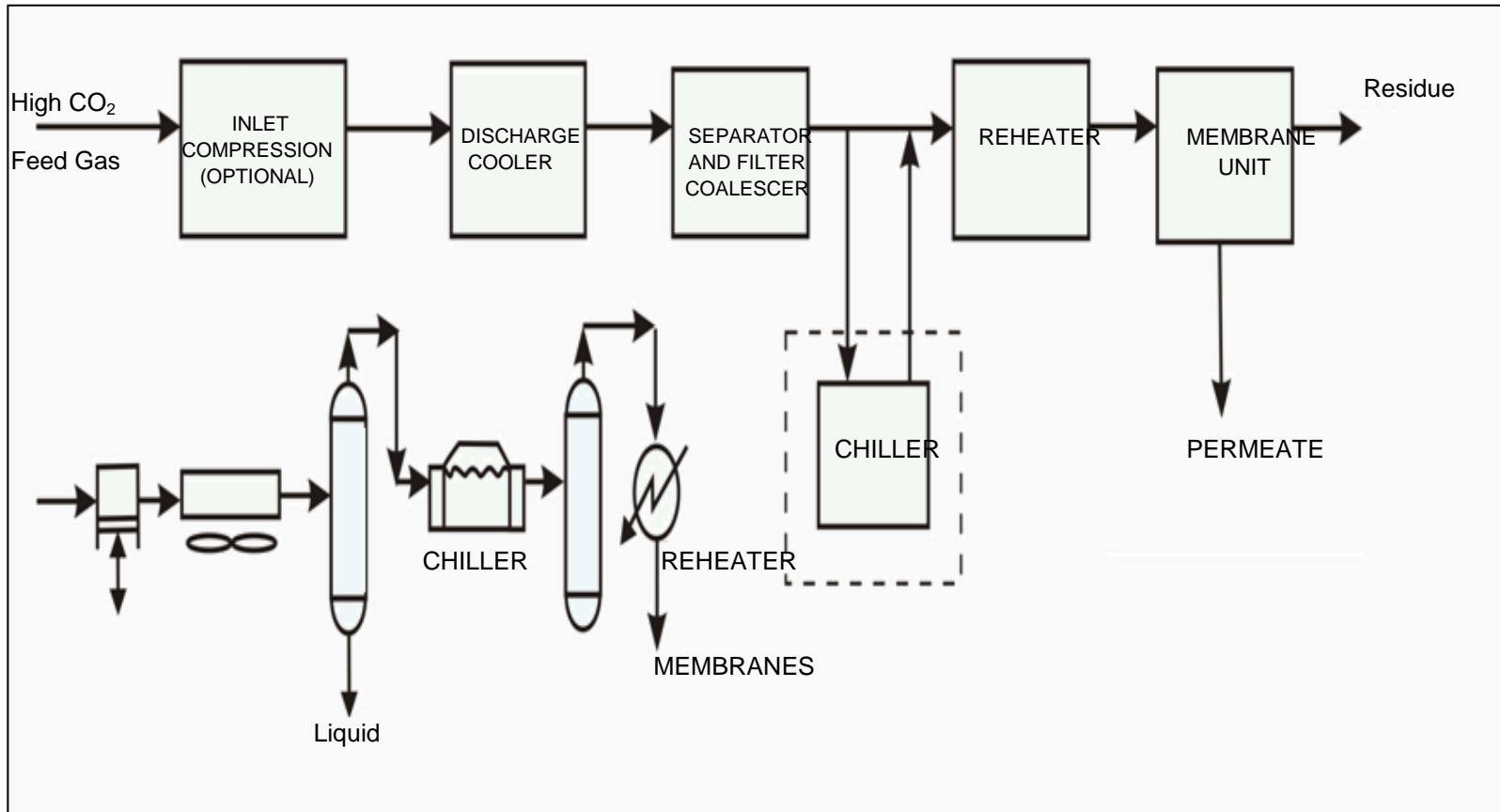
Figura 23. Membrana para remover CO₂ de etano.



FUENTE: SANTOS SANTOS, Nicolás. Especialización Ingeniería de Gas. Cap. 6. Endulzamiento de gas. Escuela Ingeniería de Petróleos. Modificada.*

* CAMPBELL, J., *Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants*, John Campbell and Company, 2003, Capítulo 7.

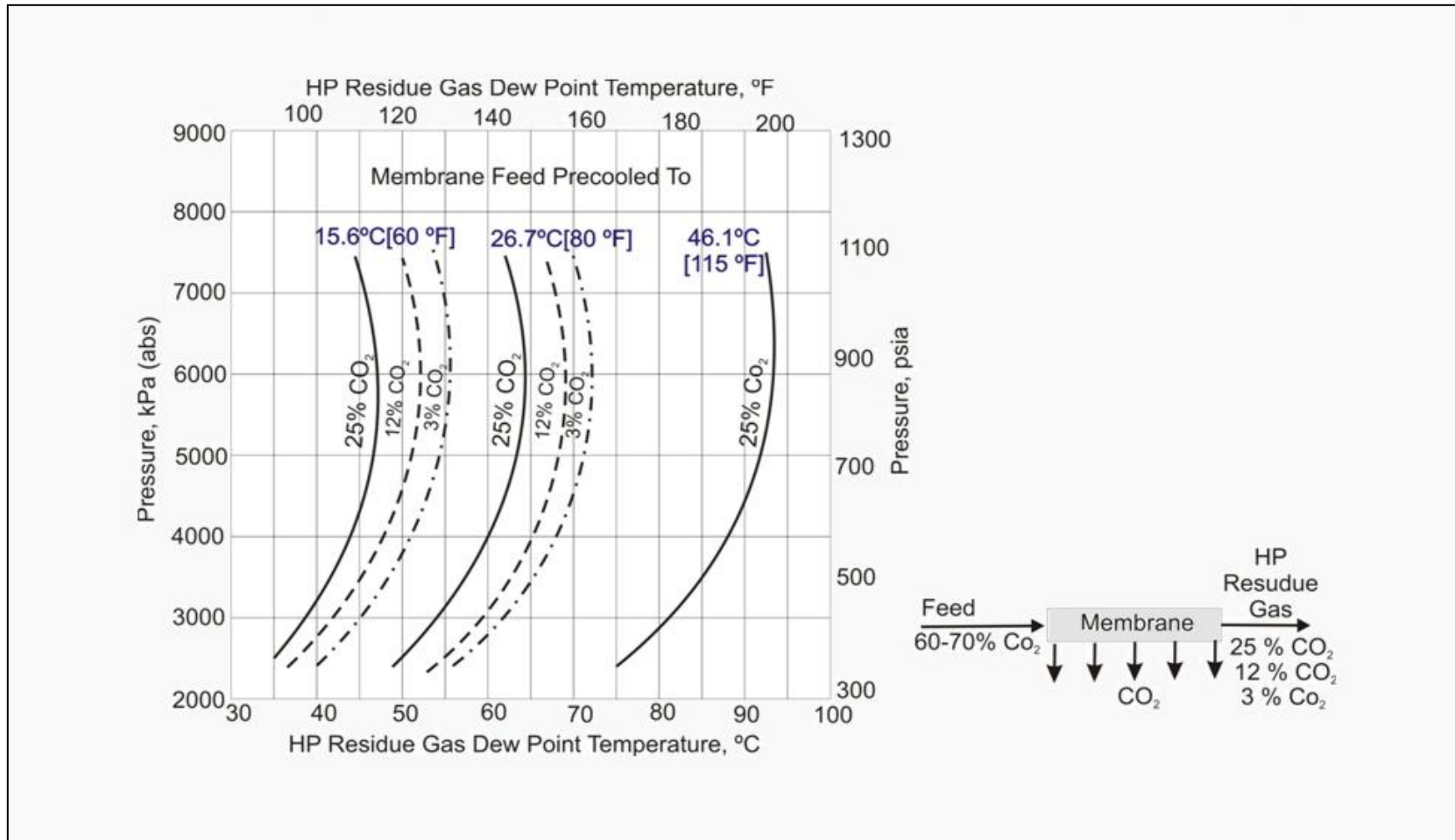
Figura 24. Sistema de condicionamiento del gas de alimento.



Fuente: SANTOS SANTOS, Nicolás. *Especialización Ingeniería de Gas. Cap. 6. Endulzamiento de gas. Escuela Ingeniería de Petróleos. Modificada.**

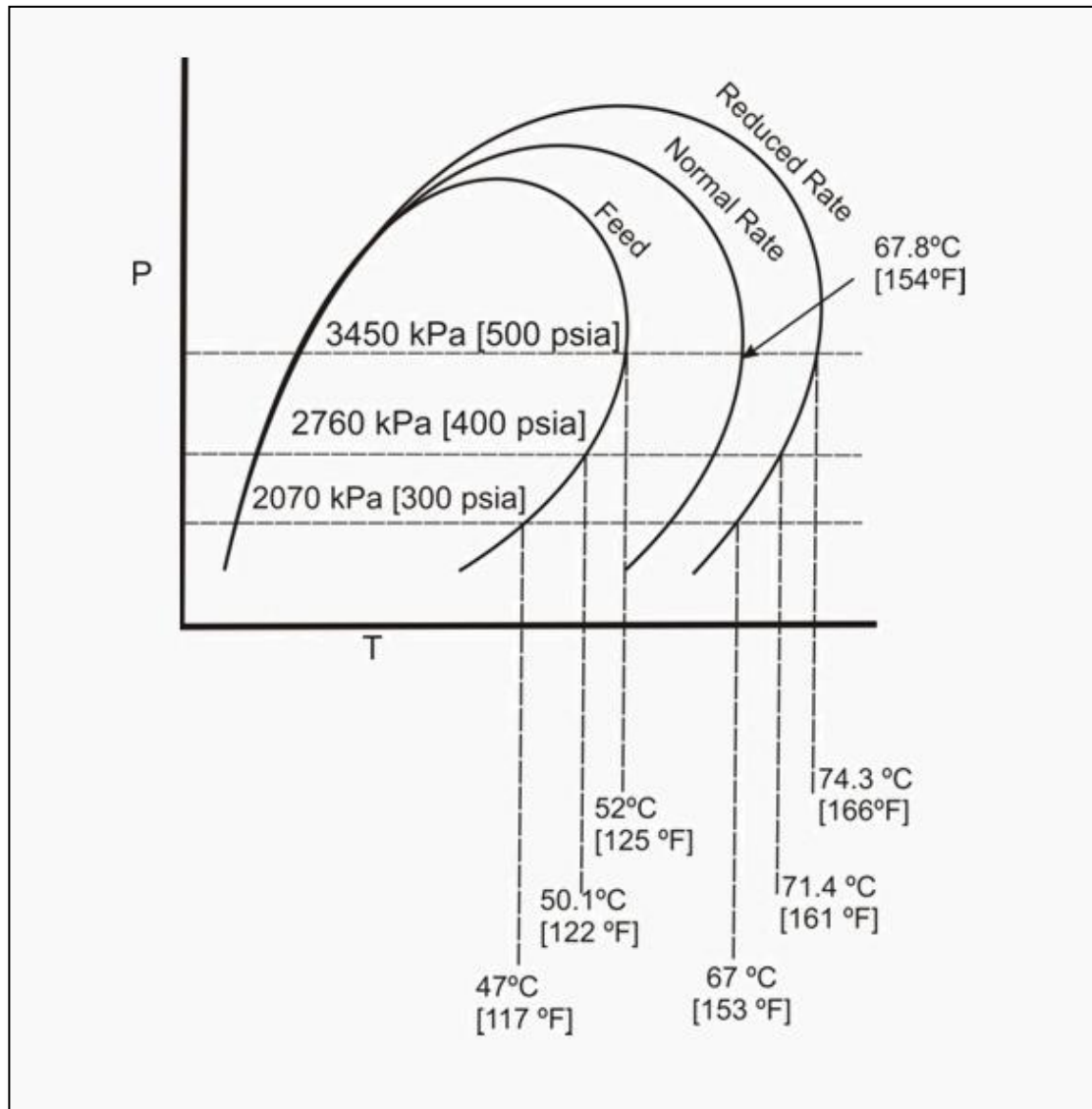
* CAMPBELL, J., *Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants, John Campbell and Company, 2003, Capítulo 7.*

Figura 25a. Ejemplo de puntos de rocío del gas de residuo HP para diferentes temperaturas de pre – enfriamiento.



Fuente: SANTOS SANTOS, Nicolás. *Especialización Ingeniería de Gas. Cap. 6. Endulzamiento de gas. Escuela Ingeniería de Petróleos..* Modificada.

Figura 25b. Ejemplo de la variación del punto de rocío en una unidad de membrana.



Fuente: SANTOS SANTOS, Nicolás. *Especialización Ingeniería de Gas. Cap. 6. Endulzamiento de gas. Escuela Ingeniería de Petróleos.. Modificada.**

* CAMPBELL, J., *Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants, John Campbell and Company, 2003, Capítulo 7.*

Tabla 4. Datos del comportamiento para una locación alejada FGCU removiendo C_3^+ de una corriente de gas natural.

Componentes	Composición del gas	
	Gas de alimento (mol%)	Gas combustible acondicionado (mol%)
Propano	5.11	3.16
Isobutano	0.74	0.29
n- Butano	1.93	0.74
Pentano	0.97	0.36
Hexano	0.64	0.19
Balance Metano y Etano		
Total Hidrocarburos C_3^+	9.39	4.74

FUENTE: LOKHANDWALA, Kaaeid. JARIWALA, Ankur and BAKER, Richard. Membrane Technology and Research Inc. Only Raw Sour Gas Available for Engine Fuel? Proven Membrane Process Cleans Gas for Engines. Febrero 27 – Marzo 1. 2006. Norman, OK.

3.15 Acondicionamiento de gas combustible en locaciones apartadas.

Una aplicación común para el acondicionamiento del gas combustible está ilustrada en la figura 3.20a y 3.20b. El gas a ser tratado estaba siendo utilizado para dar potencia al motor del compresor de gas. En esta ilustración sencilla, el gas era muy rico por tanto dio como resultado un noqueo del motor, daño y un apagado frecuente de la unidad. Una porción de gas comprimido a alta presión (515 psia) fue desviado de las tuberías y pasado a través de la superficie de la membrana que es selectivamente permeable a los componentes pesados del gas. El metano y etano son retenidos por la membrana, mientras que el propano, butano, hidrocarburos C_5^+ y los

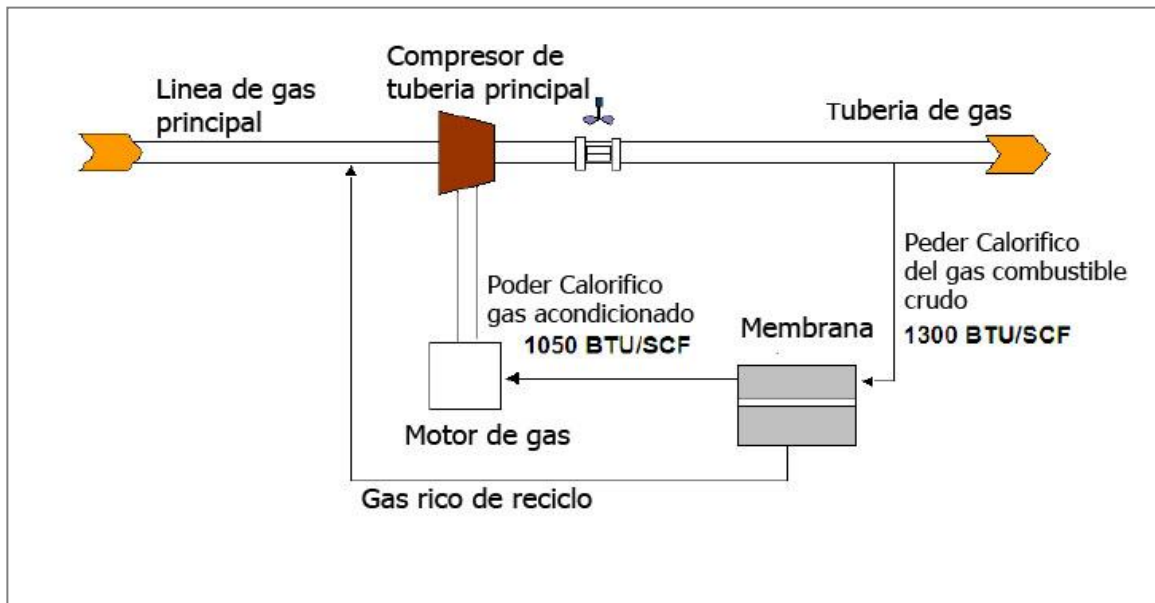
aromáticos BTEX penetran la membrana, luego de esto el sistema remueve y recupera todos los hidrocarburos C_3^+ , disminuyendo el poder calorífico del gas para especificaciones de combustible requeridas. La tabla 5 ilustra un resumen de los datos del comportamiento para esta unidad.

El gas permeado de baja presión, enriquecido con hidrocarburos pesados, es re circulado a la sección de succión del compresor. Seguidamente el gas condicionado, despojado de estos componentes, es usado como combustible de motor.

El Diagrama Figura 26a y la Fotografía Figura 26b muestran el bloque de una unidad para el acondicionamiento del gas mediante membranas, usado para un motor de compresor del gas del campo. Los módulos de la membrana están en el interior de dos contenedores horizontales presurizados. La unidad podría producir 0.3-0.5 MMSCFD de gas limpio.

Los flujos de volumen relativo del gas acondicionado y el reciclo del gas permeado depende de la separación requerida. Generalmente, las corrientes serán aproximadamente de igual tamaño, en cuyo caso la instalación de la unidad de membrana requerirá que cerca de 2-4% del gas de tubería sea desviado de la tubería y a través de la unidad de acondicionamiento. El proceso mostrado usa un equipo de rotación (no novedoso) y esto lo hace ideal para locaciones remotas y offshore donde el mantenimiento es dificultoso.

Figura 26a: bloque de unidad de acondicionamiento



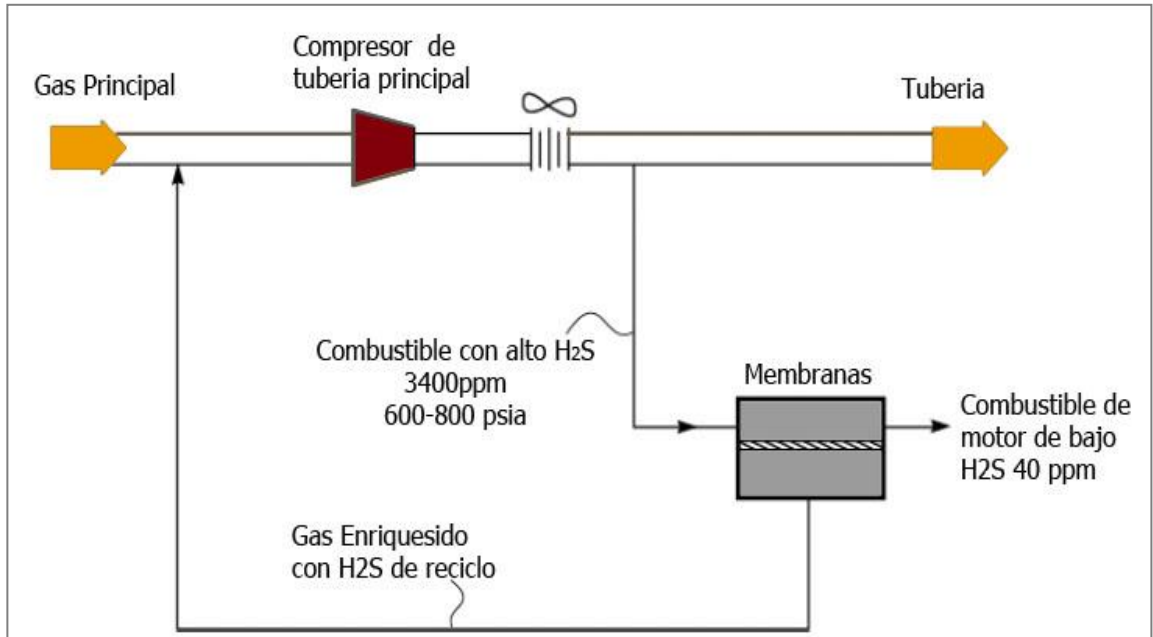
FUENTE: HALE, Patrick (MTR). LOKHANDWALA, Kaeid (ABB). Advances in Membrane Materials Provide New Gas Processing Solutions.

Figura 26b: bloque de unidad de acondicionamiento



FUENTE: HALE, Patrick (MTR). LOKHANDWALA, Kaeid (ABB). Advances in Membrane Materials Provide New Gas Processing Solutions.

Figura 27. Diagrama de flujo y fotografía de una unidad de acondicionamiento de gas combustible diseñada para tratar gases con alto contenido de sulfuro de hidrogeno. La unidad puede producir 07-0.2 MMSCFD de gas con bajo contenido de H₂S. Dieciséis módulos de membranas fueron usados, montados en cuatro VESSELS horizontales presurizados mostrados en la fotografía.



FUENTE: MTR Experience and selected installations hydrocarbons selective membranes.

Tabla 5. Comportamiento del diseño de una unidad para el acondicionamiento de gas combustible que remueve sulfuro de hidrogeno e hidrocarburos pesados.

Componente de la corriente de gas	Gas de alimento (mol%)	Gas acondicionado (mol%)
Sulfuro de Hidrogeno	0.34	0.004
Propano	2.72	0.624
Isobutano	0.37	0.049
n-Butano	0.67	0.088
Isopentano	0.18	0.018
n-Pentano	0.19	0.019
Hexano	0.16	0.010
C6+	0.14	0.008
Total Hidrocarburos C3+	4.43	0.82

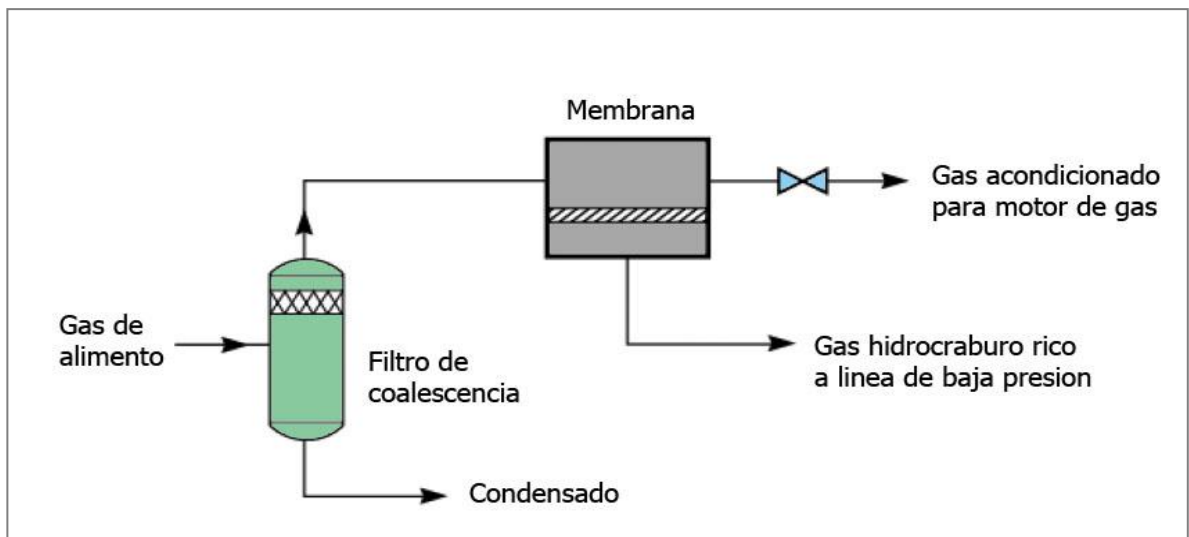
FUENTE: LOKHANDWALA, Kaaeid. JARIWALA, Ankur and BAKER, Richard. Membrane Technology and Research Inc. Only Raw Sour Gas Available for Engine Fule? Proven Membrane Process Cleans Gas for Engines. Febrero 27 – Marzo 1. 2006. Norman, OK.
Data Provided by Mr. Brett Kimpton, Dominion Exploration.

3.17. Sistema de Unidad de Acondicionamiento de Gas Combustible para Offshore.

En la *figura 28* se muestra un diagrama de flujo de una unidad de membrana diseñada para producir 2MMscfd de gas combustible acondicionado en una plataforma offshore. Este sistema fue instalado en el mar del norte donde el gas asociado estaba siendo utilizado para dar potencia al generador y al compresor. El gas era extremadamente rico, conteniendo más del 15% de hidrocarburos pesados debido a esto los motores tenían que bajar su potencia para trabajar con este gas. La unidad de membrana lograba reducir

el contenido de C3+ del gas combustibles en un 5%, permitiendo que los motores trabajaran sin ninguna restricción de baja de energía. Una segunda tubería fue dispuesta para aceptar los pesados, gas permeado de baja presión, por lo tanto no fue reciclado en el proceso de membranas. Por otro lado debido a que el espacio en la plataforma es muy limitado, los tubos que contienen los módulos de membranas fueron montados verticalmente para salvar espacio.

Figura 28. Diagrama de flujo de un sistema de membrana para acondicionamiento de gas combustible en una plataforma del Mar del Norte.



FUENTE: LOKHANDWALA, Kaaeid. JARIWALA, Ankur and BAKER, Richard. Membrane Technology and Research Inc. Only Raw Sour Gas Available for Engine Fuel? Proven Membrane Process Cleans Gas for Engines. Febrero 27 – Marzo 1. 2006. Norman, OK.
Data Provided by Mr. Brett Kimpton, Dominion Exploration.

3.18 GAS DE ALIMENTO DE UNA TURBINA DE PLANTA DE ENERGÍA DE UTILIDAD.

Las especificaciones de calidad para una planta de energía son mucho más estrictas que las del gas destinado para motores o turbinas utilizados para

producir poder al campo. Una fotografía de un sistema de acondicionamiento con membranas instalado a una planta de energía de utilidad con ciclo combinado accionado con gas natural, en Brasil, (*Figura 29*). Los datos de comportamiento para esta unidad son mostrados en la *tabla 6*.

Este sistema fue diseñado para tratar hasta 90 MMscfd de gas. La motivación para la instalación de este gran sistema fue inusual. Durante la construcción de la planta de energía, fue descubierto que el gas a ser usado sobrepasaba ligeramente las especificaciones para el propano. La solución a largo tiempo fue instalar un sistema de refrigeración para remover la mayoría de hidrocarburo C3+ como Gas Natural Licuado (GNL), dicha unidad fue ordenada pero tenía un largo tiempo de entrega. Para poder cumplir con el cronograma trazado al inicio, el gas limpio era requerido para las tareas de pre-acondicionamiento.

Por lo tanto un sistema de tratamiento con membranas fue ordenado con un tiempo de entrega de 20 semanas. El sistema redujo el contenido de propano del gas de 2.0% a 1.5%, posicionándolo en los rangos de diseño requeridos. Cerca del 10% del gas penetra la membrana con propano excesivo y fue quemado. Una vez realizadas las pruebas de puesta en marcha, la unidad de membrana fue puesta en pausa, para ser encendida y usada durante el mantenimiento anual de la planta de refrigeración.

Figura 29. Fotografía de un sistema complejo de acondicionamiento del gas combustible para tratar hasta 90MMscfd de gas usado por una planta de energía de utilidad.



FUENTE: LOKHANDWALA, Kaaeid. JARIWALA, Ankur and BAKER, Richard. Membrane Technology and Research Inc. Only Raw Sour Gas Available for Engine Fuel? Proven Membrane Process Cleans Gas for Engines. Febrero 27 – Marzo 1. 2006. Norman, OK.
Data Provided by Mr. Brett Kimpton, Dominion Exploration.

Tabla 6. Datos de comportamiento para un FGCU instalada para brindar las especificaciones adecuadas del gas de entrada de una turbina de una planta de energía de utilidad.

Componente	Composición del Gas	
	Gas de Alimento (mol%)	Gas Combustible Condicionado (mol%)
Propano	2.000	1.489
C4+	0.785	0.449

FUENTE: LOKHANDWALA, Kaaeid. JARIWALA, Ankur and BAKER, Richard. Membrane Technology and Research Inc. Only Raw Sour Gas Available for Engine Fuel? Proven Membrane Process Cleans Gas for Engines. Febrero 27 – Marzo 1. 2006. Norman, OK.
Data Provided by Mr. Brett Kimpton, Dominion Exploration.

3.19 EXPERIENCIAS EN EL MUNDO

En *Pakistan* se encuentran los dos sistemas de remoción de CO₂ más grandes en el mundo son las unidades Separex instaladas en Qadirpur y Kadanwqri en Pakistán. Ambas plantas especifican las membranas como la tecnología a usar para la remoción de CO₂, debido a su simplicidad, fácil uso, y alta confiabilidad, atributos esenciales para las plantas ubicadas en locaciones remotas

- ***Kadanwari:***

Cuando esta facilidad arrancó en 1995, fue la planta de procesamiento de gas natural a base de membrana más grande del mundo. Ha estado en operación usando membranas Separex de acetato de celulosa. El sistema Kadanwari es una unidad de dos etapas diseñada para tratar 210 MM PCSD de gas de alimento a 90 bares. El contenido de CO₂ es reducido de 12 a menos de 3%.

- ***Qadirpur:***

El sistema Separex de membrana en Qadirpur, Pakistán, es la planta de gas natural a base de membrana más grande del mundo. Está diseñada para procesar 265 MM PCSD de gas natural a 59 bares. El contenido de CO₂ es reducido de 6.5% a menos del 2%. La figura 30 muestra una vista del sistema Qadirpur.

El sistema Qadirpur es prueba de la robustez del sistema de membrana Separex y las membranas de acetato de celulosa. El gas de alimento tiene un contenido significativo de hidrocarburos pesados así como aromáticos polinucleares, los cuales son conocidos por dañar otras membranas. A pesar de estos contaminantes, la unidad se encuentra operando a su capacidad de diseño.

Figura 30. Sistema de membrana de Qadirpur



FUENTE: *DORTMUNOT, D., DOSHI, D., Recent Developments in CO₂ Membrane Technology.*

ANEXO DEL CAPITULO 4

4. ESTADO DEL ARTE. MEMBRANAS PERMEABLES

Una membrana es una barrera semipermeable entre dos fases, que permite el paso de varios solutos a través de ella a diferentes tasas y también permite a componentes selectivos de penetrar mientras retiene otros componentes en la entrada de alimento. Los solutos, consisten en moléculas o partículas que son transportadas a través de la membrana debido a fuerzas que actúan en aquellas moléculas o partículas. La extensión de estas fuerzas es determinada por el gradiente de potencial a través de la membrana. El gradiente de potencial puede ser aproximado mediante diferencia de potenciales. Las dos diferencias de potencial principales en un proceso de separación con membranas son:

- Diferencia de potencial químico ($\Delta\mu$), y
- Diferencia de Potencial eléctrico (ΔF)

Otras posibles fuerzas que pueden dar lugar a gradientes de potencial, pero que no son consideradas en el proceso de separación convencional, incluyen las fuerzas gravitacionales, centrífugas y campos magnéticos, etc.

Los procesos de transporte a través de las membranas también pueden ser clasificados ya sea como procesos activos o pasivos. En los procesos pasivos, los componentes son transferidos de una región con alto potencial a una región de bajo potencial. Estos sistemas son los más comunes. Con frecuencia, estos también son posibles para transferir componentes en contra de su gradiente de potencial químico. Es decir, de una región de bajo potencial a su región de alto potencial. Esto sin embargo, requiere la adición de una energía externa.

- **Fuerzas motrices**

La diferencia de potencial químico es la fuerza motriz más común en un proceso de separación con membrana. En condiciones isotermales, el potencial químico de un componente es proporcional a la presión y concentración, así:

$$\mu_i = \mu_i^o + R T \text{Ln}a_i + V_i P \quad [1.1]$$

Donde:

μ_i = el potencial químico de las especies i a una T constante,

μ_i^o = constante,

a_i = La actividad de la solución,

V_i = volumen molar parcial,

P = Presión,

R = Constante del gas, y

T = temperatura.

La actividad está relacionada a la concentración y al coeficiente de actividad, así:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad [1.2]$$

Donde,

γ_i = coeficiente de actividad, y

x_i = fracción molar.

Nótese que para un gas ideal $\gamma_i=1$ por lo tanto la actividad a_i se vuelve igual a la fracción molar x_i .

$$a_i = x_i \quad [1.3]$$

Como se puede observar en la ecuación 1.1, el potencial químico es una función de la composición la cual es representada por el término $R T \ln a_i$ y la presión es representada por $V_i P$.

Por lo tanto, la diferencia de potencial químico también puede ser expresado como una función de estos dos grupos contribuyentes, así:

$$\Delta\mu_i = R T \Delta \ln a_i + V_i \Delta P \quad [1.4]$$

- **Generalidad del proceso de transporte**

El flujo de un componente i a través de la membrana consiste en dos términos, el flujo difusional y el flujo convectivo. Así,

$$N_i = J_i + u_i x_i$$

Donde,

N_i = flujo total,

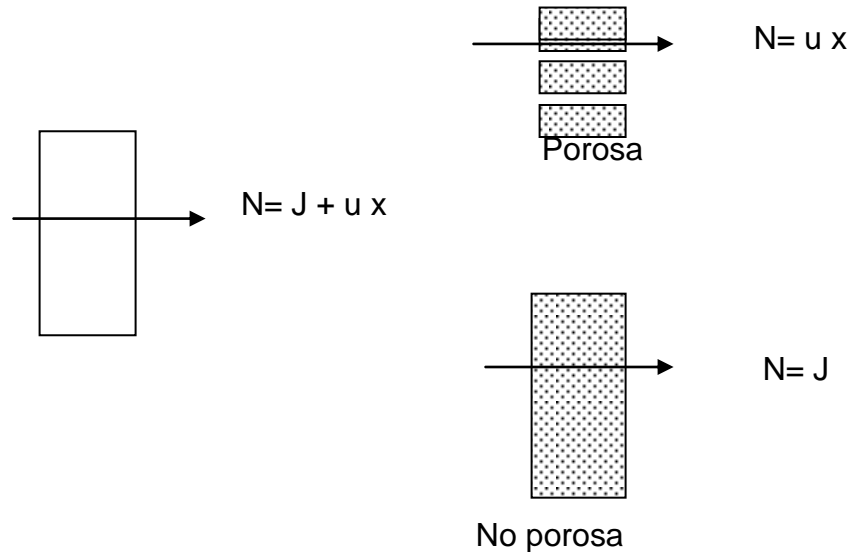
J_i = flujo difusivo,

u = velocidad

x_i = concentración.

En el caso de las membranas porosas el flujo difusivo es insignificante y el flujo convectivo domina el proceso de transporte como se muestra en el esquema contiguo. Lo contrario es cierto para membrana homogénea no porosa.

Figura 31. Mecanismo de transporte dominante en membranas porosas y no porosas.



- **Relaciones Matemáticas Generales**

La descripción matemática del transporte de masa a través de la membrana requiere la utilización de modelos de difusión. En términos generales, el proceso de transporte de masa puede ser descrito basado en el concepto de no equilibrio termodinámico. El flujo másico de un componente i , denotado por J_i puede ser expresado así:

$$J_i = \sum L_{ij} x_j \quad [2.1]$$

Donde,

J_i es el vector de flujo másico,

L_{ij} son los elementos de la matriz de coeficientes representando los llamados coeficientes fenomenológicos, y

X_j son los elementos del vector gradiente.

La siguiente es la relación Onsager, para un tensor simétrico.

$$L_{ij} = L_{ji} \quad [2.2]$$

- **ECUACIONES DE DIFUSIÓN**

Cuando la ecuación generalizada [1.1] es aplicada al transporte de masa, entonces los coeficientes fenomenológicos L_{ij} son reemplazados por los coeficientes de transporte termodinámico D_{ij} y los elementos del vector gradiente son reemplazados por los gradientes de potencial químico de la ecuación 1.3, así:

$$J_i = \sum D_{ij} \left[\frac{\partial \mu}{\partial x} \right]_j \quad [2.3]$$

Para un sistema binario, involucrando un solo soluto, penetrando el material de una membrana individual, los flujos son:

$$J_1 = -D_{11} \left[\frac{\partial \mu}{\partial x} \right]_1 - D_{12} \left[\frac{\partial \mu}{\partial x} \right]_2 \quad [2.4]$$

$$J_2 = -D_{21} \left[\frac{\partial \mu}{\partial x} \right]_1 - D_{22} \left[\frac{\partial \mu}{\partial x} \right]_2 \quad [2.5]$$

En las ecuaciones anteriores,

J_1 es el flujo de la molécula que penetra,

J_2 es el flujo de las moléculas de membrana,

$\left[\frac{\partial \mu}{\partial x} \right]_1$ Es el cambio en la concentración de la molécula que penetra con la distancia, y

$\left[\frac{\partial \mu}{\partial x} \right]_2$ Es el cambio en la concentración de la molécula de membrana con la distancia.

Asumiendo J_2 y $\left[\frac{\partial \mu}{\partial x}\right]^2$ como insignificantes, la ecuación 1.4 y 1.5 se simplifica, así:

$$J_1 = -D_{11} \left[\frac{\partial \mu}{\partial x}\right]_1 \quad [2.6]$$

El potencial químico puede ser definido en términos de energía libre Gibbs de la siguiente manera:

$$\mu_i \left[\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = \mu_i^o(T,P) + RT \ln a_i \quad [2.7]$$

Donde,

- a es la actividad de la solución,
- G es la energía libre Gibbs,
- R es la constante de los gases, y
- T es la temperatura.

La actividad de la solución puede estar relacionada con el coeficiente de actividad así:

$$a_i = \gamma_i c_i \quad [2.8]$$

Se puede relacionar el gradiente de potencial químico con el gradiente de concentración mediante la aplicación de la ley Fick para el caso de difusión de un solo componente.

$$J_1 = -D_1 \nabla \mu_1 = -D_1 \nabla C_1 \quad [2.9]$$

Donde, D_1 es el coeficiente de difusión en concentración.

La relación entre el potencial químico y el gradiente de concentración puede por lo tanto ser expresado como:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\right)_{T,P} = \frac{RT}{c_1} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1}\right] \quad [2.10]$$

El coeficiente de difusión termodinámica puede ser expresado como:

$$D_1 = \frac{D_1 c_1}{RT} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1}\right]^{-1} \quad [2.11]$$

Para una difusión de componente individual, la segunda ley de difusión de Fick es obtenida mediante la evaluación del cambio neto en el flujo entre un elemento de control, volumen, de la siguiente manera:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \nabla J_1 = \nabla \cdot [D \nabla c_1] = \nabla^2 c_1 + \nabla D \cdot \nabla c_1 \quad [2.12]$$

Donde,

$$\nabla^2 c_1 = \left[\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}\right] + \left[\frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2}\right] + \left[\frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}\right] \quad [2.13]$$

Ya que estamos interesados primordialmente en la penetración de un soluto en una dirección, la ecuación 1.12 puede ser expandida hasta:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \left[\frac{\partial D}{\partial x}\right] \left[\frac{\partial c_1}{\partial x}\right] + D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad [2.14]$$

Ya que, $\frac{\partial D}{\partial x} = \left[\frac{\partial D}{\partial c_1}\right] \left[\frac{\partial c_1}{\partial x}\right]$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \left[\frac{\partial D}{\partial c_1}\right] \left[\frac{\partial c_1}{\partial x}\right]^2 \quad [2.15]$$

D en la ecuación 1.15 está en función de c solamente. Para una membrana homogénea e isotrópica, la segunda ley de Fick esta así:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}$$

[2.16]

- **Solución de las ecuaciones de difusión para membranas no porosas**

Cuando un vapor de gas penetra a través de una membrana polimérica, varios procesos son involucrados. Primero el gas tanto absorbido como desorbido en la interface gas-membrana, este es disuelto luego entre el material de membrana. las moléculas son disueltas y luego difusas a través de la membrana y finalmente absorbe o adsorbe al otro lado de la membrana. Este mecanismo es comúnmente conocido como mecanismo "solución-difusión".

Las soluciones de las ecuaciones de difusión previamente descritas pueden ser obtenidas sobre ciertas circunstancias. Una mayoría de estas soluciones sobre diferentes condiciones limitantes son obtenidas con constante D. desde que D sea una función de C, el caso de la variable D puede ser tratado solamente cuando sus variaciones con C puedan ser expresadas analíticamente.

Dos aproximaciones comunes tomadas para evaluar la difusión molecular a través de las membranas son:

1. Difusión a través de una lamina delgada, y
2. Difusión a través de un bloque grueso.

- **Solución con ecuación de estado**

La solución más sencilla de la ecuación de difusión ocurre con una ecuación de estado, cuando

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right] = 0$$

Ó, $J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = \text{constante}$ [3.1]

Se debe saber la concentración del soluto en la interface de la membrana. Esto requiere de un conocimiento de la solubilidad del soluto en la fase de membrana.

En el caso de la penetración del gas a través de la membrana polimérica, si el equilibrio entre el gas y la fase membrana es logrado, entonces la relación de solubilidad es asumida para ser gobernada por la ley de Henry, así:

$$c = s p$$
 [3.2]

Donde,

- c = la concentración de gas soluto en la interface de membrana,
- p = la presión parcial del gas soluto en el interface membrana, y
- s = el coeficiente de solubilidad.

Ecuación 1.17 puede ser reescrita como:

$$J = D s \frac{\Delta p}{l}$$
 [3.3]

Un coeficiente de penetración puede ser definido como:

$$P = D \cdot s$$
 [3.4]

- **Coefficiente de Difusión, D**

Teoría del Volumen Libre:

La teoría del volumen libre o apodada teoría del hueco asume la presencia de huecos o cavidades móviles y/o fijas dentro de una matriz ordenada: estos huecos son creadas como el resultado de un movimiento browniano de los segmentos moleculares de la cadena polimérica. Cuando una cavidad de un tamaño suficientemente larga capaz de contener la difusión molecular es creada debido a los movimientos brownianos, la difusión ocurre. La teoría del volumen libre también sugiere que el volumen libre de un polímero aumenta con la adicción de un soluto.

Con el fin de entender el concepto de la teoría de volumen libre, se va a examinar los cambios en el volumen específico de una amorfa como una función de temperatura, donde el volumen ocupado por las moléculas de 0 °K. V_F es el volumen libre a cualquier temperatura superior a 0K. V_T es el volumen total.

$$V_T = V_0 + V_F \quad [3.5]$$

Por lo tanto, el volumen libre puede ser descrito como el volumen generado por una expansión térmica de las moléculas poliméricas estrechamente unidas inicialmente a 0 °K hacia una temperatura más alta.

Es más útil expresar el volumen libre en términos del volumen total de polímero. Por lo tanto el volumen libre fraccional, ϕ_F , puede ser definido como:

$$\phi_F = \frac{V_F}{V_T} \quad [3.6]$$

A una temperatura menor al punto de transición del estado vídrioso, la movilidad del segmento de cadena polimérica del polímero es bastante limitado y el polímero está dado para estar en un estado vídrioso. Cuando a temperatura supera el punto glass transition, entonces la movilidad de los segmentos de cadena aumenta y el polímero está dado para estar en un estado elástico.

Para un número de polímero vídrioso, ϕ_F ha sido encontrado para ser aproximadamente 0.025 y es considerado como una constante. Como es mostrado en la figura 3.1, el volumen libre aumenta con la temperatura más allá del punto glass transition. Para los polímeros elásticos, la relación entre el volumen libre fraccional y la temperatura puede ser expresada por:

$$\phi_F = \phi_{F.T_g} + \Delta\alpha (T - T_g) \quad [3.7]$$

Donde,

$\Delta\alpha$ es la diferencia en el coeficiente de expansión térmica arriba y debajo de T_g .

- **Difusividad basada en el concepto de volumen libre**

El coeficiente de difusión térmica D puede estar relacionado con la fracción de volumen libre de acuerdo a la siguiente ecuación empírica (Fujita, 1961).

$$D = RT A_F \exp(-B/\phi_F) \quad [3.8]$$

Donde,

A_F es una constante la cual depende del tamaño y forma de la molécula de soluto, y

B está relacionado con el volumen libre local requerido para un soluto dado.

El coeficiente de difusión másico D puede estar relacionado con el coeficiente de difusión termodinámico D , así:

$$D = D \frac{d \ln a_i}{d \ln x_i} \quad [3.9]$$

La actividad de el soluto en el interior de a membrana está dada por:

$$\begin{aligned} \ln a_i &= \ln \left(\frac{P_i}{P_{vap}} \right) \\ \ln a_i &= \ln \phi_i + \left(1 - \frac{V_i}{V_p} \right) \phi_p + x \phi_p^2 \end{aligned} \quad [3.10]$$

Donde,

V_i = Volumen molar de soluto i.

V_p = Volumen molar de el polímero (membrana)

ϕ_i = Fracción de volumen del componente i.

ϕ_p = Fracción de volumen de polímero (membrana).

X = Parámetro de interacción. Cuando x es mayor a 2 (>2), la interacción es pequeña. Cuando $0.5 < x < 2.0$ la interacción es significativa.

Para el sistema de interacción, el volumen libre es también un función de la concentración. Para dichos sistemas (e.j. penetración de vapor orgánico a través del polímero), la fracción de volumen libre puede ser expresada como:

$$\phi_F(c, T) = \phi_F(0, T) + c\beta(T) \quad [3.11]$$

Donde,

c es la concentración del soluto en el polímero,

$\phi_F(c, T)$ es la fracción de volumen libre en presencia de soluto en el polímero,

$\phi_F(0, T)$ es la fracción de volumen libre en ausencia de soluto en el polímero, y

$\beta(T)$ es una constante indicadora de la contribución de soluto hacia el volumen libre.

La concentración dependiente de la difusividad puede ser expresada mediante la siguiente relación empírica:

$$D = D_0 \exp(\gamma \cdot \phi) \quad [3.12]$$

Donde,

D_0 = Difusividad a concentración cero (0) de soluto en la membrana,

γ = Constante empírica que indica el efecto de plastificación de el soluto en la membrana,

ϕ = fracción de volumen del soluto en la membrana.

Mientras, D sea afectada por la concentración de el soluto en la membrana y como tal no pueda ser relacionada al tamaño molecular, D_0 decrece con el aumento del tamaño molecular.

- **Difusividad basada en fundamentos**

La teoría del volumen libre asume la presencia de cavidades en el polímero, donde, una barrera de activación de energía debe ser superada antes que una cavidad de suficiente tamaño pueda ser creada, Glasstone, Laidler and Eyring (1941) desarrollaron la siguiente teoría del estado de transición basada en la expresión para difusión:

$$D = e\lambda^2 \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta F^*}{RT}\right]$$

[3.13]

$$\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

[3.14]

$$\Delta H^* = E_D - RT$$

[3.15]

donde,

h = constante de Plack,

k = constante de Boltzmann,

λ = significa el camino libre de la molécula que se difunde en la matriz del polímero,

ΔF^* = energía libre de activación,

ΔH^* = entalpía del estado activado,

E_D = energía de activación de la difusión,

R = constante de los gases, y

T = temperatura, K.

De este modo reemplazando las ecuaciones 1.22 y 1.23 en la ecuación 1.21, obtenemos,

$$D = e\lambda^2 \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta S^*}{R}\right] \exp\left[-\frac{E_D}{RT}\right]$$

[3.16]

- **Dependencia de D de la temperatura**

La dependencia de la temperatura del coeficiente de difusión **D** puede ser expresada en la forma de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_o \exp \left[-\frac{E_D}{RT} \right]$$

[3.17]

donde,

D = coeficiente de difusión,

D_o = factor pre-exponencial,

E_D = energía de activación de la difusión,

El coeficiente de difusión **D** es una medida de la tasa a la cual el soluto se difundirá a través de la membrana. La energía de activación **E_D** es una medida de la energía gastada cuando hay un paso a través de la membrana en contra de las fuerzas de cohesivas del polímero.

El factor pre-exponencial **D_o** puede ser evaluado como:

$$D_o = e \lambda^2 \frac{kT}{h} \exp \left[-\frac{\Delta S^*}{R} \right] \quad [3.18]$$

Las ecuaciones 1.24 y 1.26 permiten la estimación de la difusividad a partir de los parámetros moleculares. Sin embargo, usualmente estos valores conducen a altos estimados de **D**. Esto permite la postulación de otra teoría. En esta teoría, se asume que el coeficiente de difusión está relacionado con lo siguiente:

- ✓ Un ascenso de la duración de difusión, la cual es una característica del polímero,
- ✓ Un ascenso de la frecuencia, que está relacionada a el segmento de movilidad del polímero, y,
- ✓ Volumen molar parcial del soluto, que dicta algún incremento en la movilidad de los segmentos de polímeros cercanos al soluto difuso debido a esta presencia.

La teoría de la zona de Barrerr (1957) proporciona la siguiente expresión general para el coeficiente de difusión:

$$D = \frac{v}{2} d^2 \sum \rho_f \left[\left(\frac{E}{RT} \right)^{f-1} \left\{ \frac{1}{(f-1)!} \right\}^{-1} \right] \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \quad [3.19]$$

donde,

v = frecuencia de vibración térmica de la molécula penetrante,

d = distancia de aumento,

f = número de grados de libertad involucrados en un movimiento en particular,

f_{max} = valor de f para la cual la expresión dentro de los corchetes tiene un máximo,

E = energía total de una mol de la zona activada bajo consideraciones,

ρ_f = la probabilidad que los grados de libertad de f cooperará en el paso de difusión.

- **SOLUBILIDAD**

Si la tasa de permeación tuviera que depender sólo del tamaño de las moléculas que van a ser transferidas a través de una membrana, entonces sería razonable esperar que la permeabilidad de las moléculas gaseosas grandes fueran más bajas que la de las moléculas más pequeñas. Sin embargo, los datos experimentales indican que esto es falso. Las permeabilidades de la fase de vapor de un número de componentes en una membrana de *polidimetilsiloxane* (PMDS) se muestran en la Tabla 7. Como se puede observar, no existe una correlación directa entre el tamaño molecular y la permeabilidad.

Tabla 7. Permeabilidad de la fase vapor de diferentes componentes en una membrana PMDS.

COMPONENTE	PESO MOLECULAR g/mol	PERMEABILIDAD (Barrera)
Nitrógeno	28	280
Oxígeno	32	600
Metano	16	940
Dióxido de carbono	44	3200
Etanol	46,06	53,000
Tolueno	92,14	1,106,000

FUENTE: (Mulder 1991).

Como se señaló anteriormente, la permeabilidad está dada por el producto de la solubilidad **S** y la difusividad **D**. Las diferencias de permeabilidades mostradas en la tabla 7 pueden ser relacionadas con la solubilidad y difusividad del soluto de gas en la membrana. Para un sistema no ideal, la solubilidad no puede ser representada por las ecuaciones tipo ley de Henry, en tanto el coeficiente de solubilidad **S** empieza a ser dependiente de la concentración. Similarmente, el coeficiente de difusión es también una función de la concentración del soluto.

La dependencia de la concentración de solubilidad puede ser descrito por la teoría de Flory y Huggins (1953). La teoría describe el comportamiento de la solubilidad con la ayuda de la energía libre de Gibbs de la mezcla. Los cambios en la energía libre de Gibbs de la mezcla está dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad [3.24]$$

Donde,

ΔG_m = Cambios en la energía libre de Gibbs de la mezcla,

ΔH_m = Entalpía de la mezcla,
 ΔS_m = Entropía de la mezcla, y
 T = Temperatura.

La energía libre de Gibbs de la mezcla esta también relacionada con las diferencias del potencial químico. En un sistema cerrado en equilibrio, la energía libre de Gibbs es mínima.

Como tal el potencial químico de un componente está definido como:

$$m_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j,n_k} \quad [3.25]$$

Cuando n_1 mole de soluto y n_2 moles de la membrana son mezcladas, la energía libre de la mezcla estará dada por:

$$\Delta G_m = n_1 \Delta \mu_1 + n_2 \Delta \mu_2 \quad [3.26]$$

Si las diferencias del potencial químico son conocidas, entonces ΔG_m puede ser calculado de la ecuación anterior.

Para soluciones ideales, $a_i = x_i$

$$\Delta \mu_i = RT \ln x_i \quad [3.27]$$

Por lo tanto,

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad [3.28]$$

Ya que, $\ln x_1$ y $\ln x_2$ son siempre valores negativos, entonces ΔG_m es negativo.

Para soluciones ideales, el $\Delta H_m = 0$.

Por tanto, de la ecuación 3.24,

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m \quad [3.29]$$

ΔS_m puede ser hallado por la combinación de las ecuaciones 3.24 y 3.28:

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad [3.30]$$

Finalmente para relacionar de una manera completa y general se muestra a continuación la ley de Fick, ya que es ampliamente usada para aproximar el proceso de solución-difusión.

$$J = \frac{k * d * \Delta \rho}{l} \quad [3.31]$$

Donde:

- J Es el flujo de CO₂ en la membrana, esto es, el flujo molar de CO₂ a través de la membrana por unidad de área.
- k Es la solubilidad de CO₂ en la membrana.
- D Es el coeficiente de difusión de CO₂ a través de la membrana.
- $\Delta \rho$ Es la diferencia de presión parcial del CO₂ entre el lado del alimento (alta presión) y el permeado (baja presión) de la membrana.
- l Es el espesor de la membrana.

Para simplificar aun más las cosas, los coeficientes de solubilidad y difusión usualmente se combinan en una nueva variable llamada permeabilidad (P). La ley de Fick puede, por lo tanto, ser separada en 2 partes: una porción membrana-dependiente (P/l) y una porción proceso-dependiente ($\Delta \rho$). Para

alcanzar un alto flujo, es necesario contar con el material correcto de membrana y las condiciones correctas de procesamiento. P/l no es una constante; es sensible a la variación de condiciones de operación tales como temperatura y presión. La ecuación de la ley de Fick puede ser escrita de igual forma para el metano u otro componente en la corriente. Este set de ecuaciones lleva a la definición de una segunda variable importante llamada *selectividad* (α). La selectividad es la razón de la permeabilidad del CO_2 hacia otros componentes en la corriente y es una medida de cuanto mejor la membrana permea CO_2 comparado con el componente en cuestión. Por ejemplo, la mayoría de las membranas de CO_2 proveen una selectividad CO_2 a metano entre 5 y 30, significa que el CO_2 permea la membrana 5 a 30 veces más rápido que el metano.