

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

IMPLEMENTACION DE NUEVAS TECNOLOGIAS EN EL DISEÑO DE UNA PLANTA DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL BASADAS EN LA UTILIZACIÓN DE METILDIETANOL AMINA ACTIVADA (aMDEA) COMO SOLVENTE EN EL COMPLEJO CRIOGENICO DE OCCIDENTE (CCO)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Urdaneta vdBerg, María B.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, Mayo 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

IMPLEMENTACION DE NUEVAS TECNOLOGIAS EN EL DISEÑO DE UNA PLANTA DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL BASADAS EN LA UTILIZACIÓN DE METILDIETANOLAMINA ACTIVADA (aMDEA) COMO SOLVENTE EN EL COMPLEJO CRIOGENICO DE OCCIDENTE (CCO)

TUTOR ACADÉMICO:

Prof. Johnny Vasquez.

TUTOR INDUSTRIAL:

Ing. Edgar Alfonso.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Urdaneta vdBerg. María B.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, Mayo 2009



ACTA

MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del Jurado Examinador del Trabajo Especial de Grado titulado **“IMPLEMENTACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGIAS EN EL DISEÑO DE UNA PLANTA DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL BASADAS EN LA UTILIZACIÓN DE METILDIETANOL AMINA (aMDEA) COMO SOLVENTE EN EL COMPLEJO CRIOGÉNICO DE OCCIDENTE (CCO)”**, presentado por la Bachiller **MARÍA B. URDANETA VAN DEN BERG**, queremos dejar constancia del excelente nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la calificación máxima de **VEINTE PUNTOS (20)**. Así mismo, hemos decidido por unanimidad concederle **MENCIÓN HONORÍFICA** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, por la aplicación de una metodología ingenieril en la solución del problema planteado, el cual apoyará al desarrollo de tecnologías para el diseño de plantas de endulzamiento, lo cual contribuirá para incluir a Venezuela dentro de los países con tecnologías de punta en el desarrollo de procesos en la industria del gas.

En Caracas, a los doce días del mes de mayo del año dos mil nueve.

Prof. Luis García
Jurado

Prof. Leonardo Oropeza
Jurado

Prof. Johnry Vásquez
Tutor Académico

Ing. Edgar Alfonso
Tutor Industrial

Caracas, 13 de Mayo de 2009

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Urdaneta van den Berg María Beatriz, titulado:

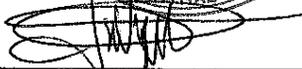
“Implementación de Nuevas Tecnologías en el diseño de una Planta de Endulzamiento de Gas Natural basada en la utilización de Metildietanol Amina Activada (aMDEA) como solvente dentro del Complejo Criogénico de Occidente (CCO)”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Leonardo Oropeza

Jurado



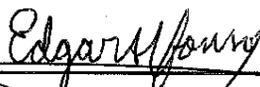
Prof. Johnny Vásquez

Tutor Académico



Prof. Luis García

Jurado



Ing. Edgar Alfonso

Tutor Industrial

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico en primer lugar a Dios y a la Virgen de la Milagrosa quienes siempre me han acompañado durante toda mi vida y en segundo lugar y no menos importante a mis padres, Gonzalo y Jans a quienes les doy las gracias por todo lo que han hecho durante mi vida y por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de todos estos años..... para ustedes mi mayor triunfo....los amo.

Urdaneta vdBerg, María Beatriz

IMPLEMENTACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGIAS EN EL DISEÑO DE UNA PLANTA DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL BASADAS EN LA UTILIZACIÓN DE METILDIETANOL AMINA (aMDEA) COMO SOLVENTE EN EL COMPLEJO CRIOGÉNICO DE OCCIDENTE (CCO).

Tutor Industrial: Ing. Edgar Alfonso. Tutor Académico: Prof. Johnny Vasquez.

Tesis, Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.

Año 2009.

Palabras Claves: Gas Natural, aMDEA, Aminas, Simulador Pro Treat™, Simulador Hysys.

Resumen. El gas natural es un combustible que se obtiene de las rocas porosas del interior de la corteza terrestre y que puede encontrarse sólo o mezclado con el petróleo crudo cerca de los yacimientos. Generalmente el gas extraído arrastra consigo componentes indeseables dentro de los cuales se encuentran el Sulfuro de Hidrógeno (H₂S) y el Dióxido de Carbono (CO₂), quienes debido a sus propiedades le confieren características de gas ácido.

Debido a los problemas operacionales que representa la presencia de componentes ácidos como el CO₂ y el H₂S en el manejo del gas en los procesos criogénicos, dentro de la Industria del Gas, se emplean tecnologías que se basan en un sistema de absorción-regeneración empleando un solvente selectivo con la finalidad de remover dichos compuestos. Este proceso se conoce como endulzamiento de gas natural y dentro de los solventes mayormente utilizados se encuentran las aminas.

En este trabajo se realizó la simulación de una planta de Endulzamiento de Gas Natural, con la utilización de Amina Activada (aMDEA), empleando los simuladores de procesos Hysys y Pro Treat™, con la finalidad de evaluar si los mismos se encuentran en la capacidad de reproducir la data de diseño proporcionada por el licenciante. Adicionalmente se llevó a cabo la revisión de los equipos pertenecientes a la planta con el propósito verificar si los mismos cumplen con las Bases y Criterios de Diseño establecidos para la planta considerada en este estudio.

Para llevar a cabo la simulación del proceso empleando Hysys, en primer lugar se establecieron las bases y premisas bajo las cuales se llevaría a cabo la simulación, luego se escogió el modelo termodinámico a emplear y por último los casos que se evaluarían durante la simulación; la conclusión más importante con respecto a este simulador es que el mismo no reproduce de forma adecuada el proceso de Endulzamiento de Gas empleando amina activa, ya que la versión empleada durante la realización de este trabajo, no posee la data necesaria para realizar dicho modelado.

Con respecto al simulador de procesos Pro Treat™, se establecieron en primer lugar las bases y premisas bajo las cuales se llevaría a cabo la simulación y luego se realizó el modelaje de la planta empleando amina activada (aMDEA). La conclusión más importante es que con este simulador de procesos se reproduce la data de proceso suministrada por el licenciante de la planta de Endulzamiento de Gas, obteniéndose valores que representan una desviación menor al 3% con respecto a los datos que fueron proporcionados.

Por último, para llevar a cabo la revisión de los equipos se emplearon las ecuaciones establecidas en la teoría y las premisas encontradas en las Bases y Criterios de Diseño para cada uno de ellos. Luego de realizar dicha revisión se concluyó que todas las desviaciones que fueron encontradas son menores y que en su totalidad los equipos cumplen con lo establecido para el proyecto en estudio, por lo que se considera que, completada esta revisión de la Ingeniería Básica, se podrá continuar con las siguientes fases de Ingeniería de Detalles, Procura y Construcción de la planta.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar mi más sincero agradecimiento a la Universidad Central de Venezuela, por permitirme formarme como ingeniero uno de los sueños que el día de hoy se hace realidad. En segundo lugar le quiero agradecer a la empresa **Inelectra** por permitirme desarrollar este Trabajo de Grado en sus instalaciones.

De igual manera quiero agradecerle a mis tutores, en primer lugar al profesor Johnny Vásquez ya que sin su apoyo este sueño no hubiese sido posible y en segundo lugar al ingeniero Edgar Alfonso, por su constancia, perseverancia y apoyo incondicional dentro de la realización de este trabajo, a ustedes MIL GRACIAS.

También quiero agradecerles a mis hermanos Gerardo, Juan Carlos y Ana María quienes de una u otra manera me impulsaron a culminar este sueño, a mis sobrinos que los amo y los adoro a cada una de mis cuñadas y a mi cuñado a todos GRACIAS.

A mis hermanas que aunque no de sangre pero si de corazón Jessica, Eliana, Carolina y Flor quienes siempre me acompañaron durante mi niñez y mi carrera.... Quiero que sepan que las adoro.

A mis amigos de la universidad Julia, Joan, Mónica, Gaby, Oscar, en fin a todos ya que todos y cada uno de ustedes me brindaron su apoyo y amistad sincera.

Por último y no menos importantes a mis amigos: Alejandrina, a mi Gordis, Carmelo, Fraga, Vane Marquina, Vane Aguirre, Karmele, a mi peque, a Sergio, en fin a TODOS... gracias por abrirme las puertas y por brindarme su apoyo y cariño incondicional, de verdad no tengo como agradecerles todo lo que han hecho cada uno de ustedes por mí. MUCHISIMAS GRACIAS.....

I Índice

INTRODUCCIÓN.....	2
Capítulo I.....	4
I.1 Planteamiento del Problema.....	4
I.1.1. Objetivos.....	6
I.1.1.1. Objetivo General.....	6
I.1.1.2. Objetivos Específicos.....	6
I.2. Antecedentes.....	7
Capítulo II.....	9
Marco Teórico.....	9
II. Proceso de Endulzamiento de Gas Natural.....	9
II.1. Gases Ácidos.....	9
II.2. Procesos de Tratamiento de Gases Ácidos.....	10
II.2.1. Absorción Química.....	11
II.2.2. Absorción Física.....	12
II.2.3. Adsorción Física.....	12
II.3. Propiedades de las Alcanolaminas.....	12
II.4. Ventajas y Desventajas de las Alcanolaminas como solventes.....	15
II.4.1. Monoetanolamina (MEA).....	15
II.4.2. Dietanolamina (DEA).....	16
II.4.3. Diglicolamina (DGA).....	16
II.4.4. Diisopropilamina (DIPA).....	17
II.4.5. Metildietanolamina (MDEA).....	17
II.4.6. Mezclas de Aminas.....	18
II.4.7. Metildietanolamina Activada (aMDEA).....	19
II.5. Química de las reacciones en el tratamiento de gas ácido con Alcanolaminas.....	22
II.6. La fuerza de la base y concentración de las soluciones de alcanolaminas y solventes formulados (aMDEA).....	23
II.7. Ubicación del Proceso de Endulzamiento de Gas dentro del esquema del Complejo Criogénico de Occidente (CCO).....	24
II.8. Descripción del Proceso de Endulzamiento de Gas Natural.....	26
II.9. Efectos Térmicos en los Absorbedores.....	28
II.10. Principales contaminantes de las Plantas de Endulzamiento de Gas.....	29

II.10.1.	Contaminantes producto de la formación Sales Estables al Calor (Sales Termostables)	30
II.10.2.	Contaminantes Producto de la Degradación	30
II.10.3.	Contaminantes Producto de la Inyección de Químicos.....	30
II.10.4.	Condensación de Hidrocarburos	30
II.10.5.	Otro Tipo de Contaminantes	31
II.11.	Principales problemas que se presentan en el Proceso de Endulzamiento de Gas	31
II.11.1.	Corrosión	31
II.11.2.	Formación de Espuma	32
II.11.3.	Pérdidas de Solvente	32
II.12.	Simulación de Proceso	32
II.12.1.	Simulador de Procesos Aspen Hysys 2006	33
II.12.1.1.	P aquete de Aminas del Simulador Aspen Hysys 2006.....	33
II.12.2.	Simulador de Procesos Pro Treat TM	35
Capítulo III	37
III. Metodología General	37
IV	Resultados y Discusión	39
IV.1	Reproducción de la Data de Diseño Mediante el Uso de Simuladores de Proceso.	39
IV.1.2	Modelo Termodinámico	42
IV.2	Evaluación de los Distintos Casos Sometidos a Estudio.....	44
IV.2.1	Caso N° 1: Endulzamiento de Gas Natural con MDEA como solvente.....	44
IV.2.2	Caso 2: Endulzamiento de Gas Natural con una mezcla de MDEA-MEA como solvente.....	46
IV.2.3	Caso 3: Utilización de MDEA-DEA como solvente.....	47
IV.2.4	Comparación entre Solventes MDEA-MEA y MDEA-DEA.....	49
IV.2.5	Estudio de Sensibilidad del Proceso con MDEA-DEA.....	51
IV.3	Realización del Modelo de Simulación empleando el Simulador Pro Treat TM	54
IV.3.1	Resultados del Estudio con el Simulador de Procesos Pro Treat TM	56
IV.3.2	Estudio de Sensibilidad del Proceso.....	57
IV.3.3	Comparación entre la Mezcla de MDEA-Piperazina, MDEA-MEA y MDEA-DEA	60
IV.4	Resultados Obtenidos a partir de la Revisión de la Ingeniería Básica recibida	61
IV.4.1	Casos Operacionales de la Planta de Endulzamiento de Gas Natural en Estudio...	62
IV.4.2	Revisión del Balance de Masa y Energía de la Planta sometida a estudio.....	62

IV.4.3	Revisión de Los Diagramas de Flujo de Proceso de la Planta de Endulzamiento de Gas Natural.....	63
IV.4.4	Revisión de Los Equipos Principales de la Planta de Endulzamiento de Gas Natural.....	65
IV.4.4.1	Separadores	65
IV.4.4.2	Intercambiadores de Calor	66
IV.4.4.3	Tanque de Almacenamiento.....	69
VII.4.4.4	Torres de Absorción y Regeneración.....	69
Capítulo V	71
VI.	Referencias Bibliográficas.....	74

II Índice de Tablas

Tabla N° 1: Procesos Aplicados para la Remoción de Gases Ácidos.....	10
Tabla N° 1: Procesos Aplicados para la Remoción de Gases Ácidos (cont).	11
Tabla N° 2: Tipo, nombre y fórmula química de las aminas	14
Tabla N° 3: Ventajas y desventajas de la MEA.	15
Tabla N° 4: Ventajas y desventajas de la DEA.	16
Tabla N° 5: Ventajas y desventajas de la DGA.....	17
Tabla N° 6: Ventajas y desventajas de la DIPA.....	17
Tabla N° 7: Ventajas y desventajas de la MDEA	18
Tabla N° 8: Constantes Cinética de Reacción con CO ₂ a 25 °C.	20
Tabla N° 9: Fuerza de la base en soluciones diluidas de Alcanolaminas y solventes formulados.....	24
Tabla N° 10: Composición Típica de la Alimentación de Gas Natural	40
Tabla N° 11: Compuestos permitidos por el Paquete de Aminas.	41
Tabla N° 12: Guía para la Selección del modelo termodinámico del Paquete de Aminas en Hysys.	42
Tabla N°13: Concentraciones de CO ₂ y de H ₂ S con MDEA.	44
Tabla N°14: Concentraciones de los casos sometidos a estudio con la mezcla MDEA- MEA como solvente.	46
Tabla N° 15: Concentraciones de los casos sometidos a estudio con la mezcla MDEA- DEA como solvente.....	48
Tabla N° 16: Comparación entre los casos donde se empleó MDEA-MEA (A) y MDEA- DEA (B).....	50
Tabla N°17: Cambio de Concentraciones con respecto al CO ₂ y a la DEA.	52
Tabla N°18: Comparación de Concentraciones de CO ₂ y de H ₂ S con MDEA y Piperazina.	56
Tabla N° 19: Cambio en el Diámetro de la Torre de Absorción.....	58
Tabla N° 20: Cambio de Proporción de Piperazina en la mezcla.	59
Tabla N°21: Variación de la Temperatura de la corriente de Amina.	60
Tabla N°22: Comparación entre MDEA-HEP, MDEA-MEA y MDEA-DEA.....	61
Tabla N° 23: Casos Operacionales existentes dentro de la Planta de Endulzamiento de Gas.....	62

III Índice de Figuras

Figura N° 1:	Estructura de una Amina	14
Figura N° 2:	Estructura química del HEP	19
Figura N° 3:	Mecanismo de Reacción (“Shuttle Mechanism”)	21
Figura N° 4:	Ubicación del CCO.	25
Figura N° 5:	Diagrama de Bloques del CCO	26
Figura N° 6:	Esquema de Flujo de Simplificado del Proceso de Endulzamiento de la planta sometida a estudio.....	28
Figura N°7:	Perfil Típico de Temperaturas para el absorbedor	29
Figura N°8:	Resultados obtenidos de acuerdo al modelo termodinámico aplicado en el Absorbedor de la Planta sometida a estudio.....	43
Figura N°9:	Perfil térmico de la Torre de Absorción con MDEA como solvente.....	45
Figura N° 10:	Perfil térmico con MDEA-MEA como solvente.....	47
Figura N° 11:	Perfil térmico con MDEA-DEA como solvente	49
Figura N° 12:	Perfil térmico con MDEA-MEA y con MDEA-DEA como solvente.....	50
Figura N°13:	Relación de CO ₂ con respecto al aumento de flujo de mezcla entre MDEA-DEA.....	53
Figura N° 14:	Remoción de CO ₂ con respecto a la disminución de la temperatura	54
Figura N° 15:	Perfil Térmico de la torre de Absorción con la utilización de MDEA y Piperazina.	57
Figura N° 16:	Esquema de Control entre el Separador de Gas Endulzado y el Tanque Flash de Amina.....	66
Figura N° 17:	Fondo de Torre de Regeneración.	70
Figura N° 18:	Esquema General del Circuito de Fondo de la Torre de Regeneración. Error! Bookmark 1	

INTRODUCCIÓN

Inelectra es una empresa de ingeniería y construcción, líder en el desarrollo de soluciones técnicas integrales de alto valor agregado para el sector energético nacional e internacional, que cuenta con servicios, proyectos e instalaciones de alta calidad, con lo cual busca complacer los requerimientos establecidos de sus clientes, conjugando exitosamente sus expectativas y las de los socios, accionistas, empleados y proveedores. Dentro de este Trabajo especial de Grado desarrollado en **Inelectra** se trató de manera clara y precisa, el proceso de Endulzamiento de Gas, así como su integración dentro de la planta, para permitir al lector el entendimiento del proceso de tratamiento de una corriente de gas natural a la que se requiere remover el Sulfuro de Hidrógeno (H_2S) y el Dióxido de Carbono (CO_2) que contiene.

Al H_2S y al CO_2 se les denominan gases ácidos debido a la solubilidad que presentan en agua para dar lugar a una solución ácida como resultado de la formación de iones disueltos, conociéndose bajo el nombre de proceso de Endulzamiento de Gas Natural, al proceso destinado a remover parcial o totalmente los contenidos de H_2S y de CO_2 de esa corriente. Esto con el objetivo de cumplir con una determinada especificación de éstos componentes ácidos en la corriente.

El proceso de Endulzamiento de Gas Natural consta básicamente de una etapa de absorción en donde se emplean solventes selectivos, siendo los más utilizados las aminas, las cuales se emplean con la finalidad de remover los componentes ácidos del gas mediante su absorción con reacciones químicas, y otra de regeneración donde ocurre el despojamiento o desorción del H_2S y del CO_2 presentes en la solución de amina mediante el suministro de calor con la finalidad de recircularla a la etapa de absorción.

En el presente Trabajo Especial de Grado se consideró la implementación de una nueva tecnología en el diseño de una planta de Endulzamiento de Gas Natural basada en la utilización de Metildietanolamina activada (aMDEA) como solvente, con el propósito de reproducir la data proporcionada por el licenciante del proceso y así poder estudiar su comportamiento mediante el modelaje de esta planta con la utilización de simuladores comerciales de proceso. Adicionalmente se participó en algunas de las actividades de ingeniería que se desarrollan a lo largo de la ejecución de un proyecto como son la revisión del diseño de los equipos principales para la actualización de las Hojas de Datos de proceso, así como la revisión y actualización de los planos del proceso, todo esto con la

finalidad de poder establecer si la ingeniería básica recibida cumple con las normas establecidas para llevar a cabo este proyecto.

Capítulo I

I.1 Planteamiento del Problema

El gas natural arrastra desde los yacimientos de donde es extraído, componentes indeseables como son: sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de carbono (CO_2) y agua en fase gaseosa, por lo que se dice que el gas que se extrae es un gas húmedo, amargo o ácido e hidratado. Húmedo por la presencia de hidrocarburos líquidos; amargos: por los componentes ácidos que contiene; e hidratado por la presencia de agua que arrastra desde los yacimientos.

A nivel mundial y en Venezuela, este tipo de gases amargos se tratan mediante un proceso conocido como Endulzamiento de Gas Natural, el cual se basa en la remoción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y del dióxido de carbono (CO_2), mediante la implementación de diferentes técnicas como son la absorción química, física y físico química, siendo la más utilizada la absorción química con solventes.

Convencionalmente los solventes mayormente utilizados para el tratamiento del gas natural en la industria son las aminas, entre estas las más utilizadas son la Monoetanolamina (MEA), la Dietanolamina (DEA) y la Metildietanolamina (MDEA), las cuales se utilizan según sea la composición de H_2S y CO_2 en el gas a tratar. En la actualidad y gracias a los avances en la industria, estos solventes están siendo reemplazados, por la Metildietanolamina activada (aMDEA); esto con la finalidad de disminuir la corrosión en los equipos, evitar la formación de espuma y la formación de productos colaterales, que producen los solventes convencionales.

Dentro de los esquemas de optimización del procesamiento de gas, para la producción de metano, etano y de líquidos del gas natural (LGN), PDVSA GAS con el apoyo de la empresa INELECTRA, están llevando a cabo en el occidente del país la Ingeniería de Detalle, Procura y Construcción (IPC) de una nueva planta de extracción, denominada proyecto Complejo Criogénico de Occidente (CCO). Esto con el objetivo de disminuir los costos operacionales y de mantenimiento, ya que las plantas de extracción existentes se encuentran en estado de obsolescencia y están operando con una baja productividad.

Uno de los procesos a ser empleados en el CCO, es el endulzamiento del gas natural utilizando amina activada (aMDEA) como solvente, que es un proceso licenciado. De

acuerdo a lo anteriormente expuesto se plantea el siguiente Trabajo Especial de Grado, el cual trae como objetivo el estudio, análisis y evaluación del proceso para validar su diseño mediante el uso de los simuladores de procesos disponibles en el mercado y verificar si los mismos se encuentran en la capacidad de reproducir la data suministrada por el licenciante, de manera que a futuro, en caso de resultar favorable la evaluación, se puedan realizar los diseños en el país y no sea necesario tener que acudir a licenciantes; que al final hacen que la implementación de sus diseños sean más costosos.

Para la realización de este trabajo se contó con la Ingeniería Básica realizada en el año 2008, por la empresa Technip de Francia, sin embargo la empresa, INELECTRA, debe asegurarse de que la ejecución de cada una de las fases que intervienen dentro del proyecto (IPC) se realicen de forma eficiente; razón por la cual el objetivo complementario para este Trabajo Especial de Grado, fue la participación en la revisión de la Ingeniería Básica recibida y parte del desarrollo de la Ingeniería de Detalles.

Además de la evaluación del diseño del proceso, la importancia de este trabajo, radica en brindar el apoyo para la ejecución del mencionado proyecto, en donde no solo se realizaran las operaciones necesarias para el abastecimiento de metano, etano y de los productos fraccionados del LGN en el Occidente del país, sino que también servirá para incluir a Venezuela dentro de los países con tecnología de punta en el desarrollo de sus procesos, dentro de la industria del gas.

I.1. Objetivos

A continuación se indican los objetivos generales y específicos que se plantean alcanzar con este Trabajo Especial de Grado.

I.1.1. Objetivo General

Estudio e implementación del uso de nuevas tecnologías en el diseño de una Planta de Endulzamiento de Gas Natural basado en la utilización de Metildietanolamina activada (aMDEA), empleando los simuladores de procesos Hysys y Pro TreatTM, teniendo en cuenta la información de la Ingeniería Básica suministrada para el proyecto CCO.

I.1.2. Objetivos Específicos

Entre los objetivos específicos se tienen:

- Conocer y analizar la teoría del proceso de Endulzamiento de Gas Natural.
- Reproducir la data del diseño de proceso de la Ingeniería Básica de la planta de Endulzamiento de Gas suministrada por un licenciante mediante la utilización de los simuladores de proceso comerciales Hysys y Pro TreatTM.
- Revisar el diseño y actualizar las Hojas de Datos de los equipos principales.
- Revisar y actualizar los Diagramas de Flujo de Proceso (DFP) y de Tuberías e Instrumentación (DTI).

I.2. Antecedentes

En esta sección se presentan una serie de trabajos que guardan relación con la tecnología del endulzamiento de gas que será analizada, ya sea por su contenido o por las herramientas de simulación que utilizan.

En 1984 Bullin y Polasek realizaron un estudio sobre la selección de aminas para unidades de endulzamiento, en donde se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- “De acuerdo con las condiciones de funcionamiento actual aceptadas, la MEA no es generalmente la primera amina considerada debido a su alto calor de reacción”.
- “La DEA se ha convertido en la amina mayormente empleada de la industria debido a su menor calor de reacción, una capacidad de carga ácida más alta y por el menor requerimiento energético para su regeneración”.
- “Las ventajas de la MDEA incluyen, un rendimiento energético más alto, mayor capacidad ácida del retiro del gas, una resistencia más alta a la degradación, un tamaño más pequeño del equipo para las plantas nuevas y sobre todo mucho menos corrosiva con respecto a las aminas primarias como la MEA y secundarias como la DEA” [Bullin, 1984].

Luego en el año 2002, Morales y colaboradores en su trabajo “Simulación del Proceso de Endulzamiento de Gas Natural”, llevaron a cabo un estudio de selección de aminas para el endulzamiento del gas natural empleando el simulador Hysys en estado estacionario, concluyendo que las soluciones de MEA y DEA pura requieren mayor caudal de circulación que la solución de MDEA para llevar a la corriente gaseosa a especificaciones. En lo que se refiere al simulador concluyeron que “Hysys es un simulador de procesos completamente versátil que permite desarrollar modelos, modificar parámetros y variables de operación de una manera muy sencilla, permitiendo al usuario realizar estudios detallados del comportamiento de plantas químicas, bajo diferentes condiciones de proceso y específicamente las Plantas de Endulzamiento de Gas Natural” [Morales, 2002].

En el diseño de procesos, para que un modelo de simulación pueda ser utilizado como base para diferentes estudios, es vital que el mismo reproduzca adecuadamente la operación de las unidades a analizar. Es por ello que, en trabajos como el de Kister (1995), se mencionan varios ejemplos de situaciones donde se comprueba la importancia que tiene la comparación entre los datos de la planta y los resultados de la simulación, ya que, “cualquier diferencia provee una advertencia de una posible deficiencia en la simulación, lo cual puede concluir a un resultado fallido” [Kister, 1995].

En el año 2007, Lugo Eduardo, realizó un estudio sobre la “Evaluación de las Unidades de Remoción de Gas Ácido (AGRU por sus siglas en ingles), del tren 3100 y 3200, empleando la herramienta AMSIM de SIMSCI perteneciente a SINCOR”, cuyo objetivo fue analizar la sensibilidad de las columnas regeneradoras de aminas 03-C-1001 y 03-C-2001 frente a las variaciones de carga ácida alimentada (cantidad de H₂S) a las mismas, con lo cual se comprobó que al aumentar la cantidad de H₂S, disminuyen la cantidad de componentes menos volátiles (amina y H₂O), los cuales determinan la temperatura del fondo [Lugo, 2007].

De igual forma en el año 2007 Vera Alexis, en su trabajo especial de grado que lleva por título “Evaluación del Sistema Absorción-Regeneración de Amina del Mejorador de Crudo Extrapesado” en Sincor, con la utilización de Pro Treat™, cuyo objetivo era la evaluación del simulador de procesos Pro Treat™ concluyó lo siguiente:

- “Pro Treat™ modeló adecuadamente el sistema absorción – regeneración de amina en los diferentes escenarios planteados, presentando en todos el comportamiento esperado”.
- “La eficiencia de despojamiento en las columnas regeneradoras depende de cuatro factores principales: el flujo de la corriente de amina rica que entra como alimentación a la columna, el calor cedido por los rehervidores a la columna, la carga ácida de la amina rica alimentada y el calor cedido por los intercambiadores carga/efluente a la corriente de amina rica” [Vera, 2007].

Capítulo II.

Marco Teórico.

II. Proceso de Endulzamiento de Gas Natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos combustibles, que se obtiene de los pozos en los campos de producción, el cual está compuesto por metano, etano y otros, el cual viene acompañado de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2); estos compuestos dependiendo del uso que se le va a dar al gas natural deben ser removidos debido a que le confieren características de gas ácido.

II.1. Gases Ácidos

Al sulfuro de hidrógeno (H_2S) y al dióxido de carbono (CO_2) se les conocen como compuestos ácidos, por lo que se denomina gas ácido a la corriente gaseosa donde la presencia de estos compuestos es elevada o por encima de un determinado valor.

Adicionalmente al H_2S y CO_2 se les denomina gases ácidos debido a la solubilidad que presentan en el agua para dar lugar a una solución ácida como resultado de la formación de iones disueltos. Al H_2S disuelto en agua, formando una solución acuosa, se le llama ácido sulfhídrico y de igual manera se denomina ácido carbónico a la disolución resultante entre el CO_2 y el agua. La solubilidad de los gases ácidos en agua es de mucha importancia debido a que ésta es empleada para remover compuestos ácidos de un gas mediante soluciones acuosas de un determinado solvente.

El contenido de H_2S en el gas natural, se reduce hasta concentraciones muy bajas si el gas va a ser empleado para la síntesis del amoníaco, metanol, metano, o de hidrocarburos líquidos, puesto que los catalizadores de estos procesos no lo toleran. Si el gas se va a emplear para la obtención de energía por combustión, el H_2S se elimina debido a las restricciones en las emisiones, para prevenir la contaminación ambiental. Generalmente, es más económico eliminar el H_2S del gas, que el SO_2 de los productos de combustión. La eliminación del CO_2 es necesaria para aumentar el poder calorífico del gas combustible y reducir los costos del transporte, o bien para que la corriente purificada cumpla con una determinada especificación ^[Pacheco, 2002]. De igual manera, el H_2S y el CO_2 contenidos en el gas natural que va a ser procesado para extraerle los líquidos del gas natural, deben ser removidos primero porque el H_2S y el agua forman ácido sulfhídrico el

cual es altamente corrosivo que daña las tuberías prematuramente y ocasiona obstrucciones en las válvulas y equipos con los consiguientes problemas de paradas de planta y pérdida de la producción; mientras que el CO₂ ocasiona problemas similares de taponamiento debido a la formación de hidratos por las bajas temperaturas que se necesitan para lograr el proceso de extracción de los líquidos del Gas Natural.

II.2. Procesos de Tratamiento de Gases Ácidos.

Existen numerosas tecnologías comercialmente disponibles para tratar los gases ácidos. Algunas de estas tecnologías se basan en la absorción del H₂S y del CO₂ mediante un solvente que puede ser químico o físico, y su posterior regeneración, o mediante la adsorción de estos compuestos en agentes sólidos o tamices moleculares. Estas diferencias en el mecanismo de remoción determinan sus principales atractivos y desventajas, siendo actualmente la absorción química la más utilizada dentro de la industria del gas natural [OGT, 2007]. En la tabla N° 1 se indican los distintos procesos que se utilizan para el tratamiento de gases ácidos:

Tabla N° 1: Procesos Aplicados para la Remoción de Gases Ácidos [Campbell, 1974].

Proceso	Tecnologías	Características
Absorción Química	Soluciones de Aminas (BASF, Prosernat, Dow Chemical, UOP, Shell, entre otros)	–Solventes: MEA, DEA, DGA, TEA, MDEA, aMDEA. –Absorbadora o contactora opera a alta presión y/o baja temperatura y la regeneradora opera a baja presión y/o alta temperatura.
	Soluciones Caústicas (UOP)	–Solvente: NaOH. –Se usa principalmente cuando la concentración del H ₂ S y del CO ₂ es baja.
Absorción Física	Selexol (UOP)	–Solvente: Selexol. –Proceso similar al llevado a cabo con el Rectisol (proceso refrigerado). –Menores requerimientos energéticos que los procesos de Absorción Química en base de aminas.
	Rectisol (Linde)	–Solvente: Metanol. –Proceso relativamente complejo. –Requiere altos costos de refrigeración.

Tabla N° 1: Procesos Aplicados para la Remoción de Gases Ácidos (cont) ^[Campbell, 1974]

Proceso	Tecnologías	Características
Adsorción	Iron Sponge (Connelly-GPM, Inc)	–Óxido de hierro. –El gas tiene que estar saturado en agua.
	Chemsweet (NatcoGroup)	–Mezcla de óxido de zinc, acetato de zinc, agua y otros compuestos. –Los mercaptanos forman con el zinc, mercaptanos de zinc [Zn(OH)RH].
	Sulfa Treat (UOP)	–Adsorbente para remoción de H ₂ S el cual forma pirita. –El gas tiene que estar saturado en agua.
	Puraspec (Syntex)	–Adsorbente para remoción de H ₂ S y COS (Sulfuro de Carbonilo).
	Sulfur-Rite (Gas Technology Products LLC)	–Adsorbente para remoción de H ₂ S
	Membranas (Natco Group, UOP)	–Basado en el transporte de moléculas de gas a través de un medio a base de polímero (acetato, poliamidas, policarbonatos, entre otros) desde una región de alta presión a otra de baja presión.

II.2.1. Absorción Química

Los solventes químicos como las aminas por ejemplo, se caracterizan porque al ponerse en contacto con la corriente de gas en contracorriente ocurre una reacción. Este tipo de proceso se lleva a cabo en una torre de absorción, en la cual la solución entra por el tope y el gas entra por el fondo. Las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso son de tipo reversibles, razón por la cual la solución al salir de la torre absorbidora se envía a regeneración. Los procesos que emplean soluciones de alcanolaminas como solventes son los más conocidos dentro de esta categoría, seguidos por aquellos que emplean soluciones caústicas. La diferencia radica en que cuando se utilizan soluciones de alcanolaminas se absorbe una mayor cantidad de gases ácidos que cuando se utilizan solventes basados en soda caústica.

Se debe tener en cuenta que este tipo de proceso se lleva a cabo bajo ciertas condiciones de operación con la finalidad de favorecer la reacción entre los componentes ácidos del gas y el solvente que se emplea (bajas temperaturas y altas presiones), y que la regeneración se realice en condiciones que favorezcan la reacción para liberar los gases ácidos (bajas presiones y altas temperaturas).

II.2.2. Absorción Física

La absorción física se basa al igual que la absorción química en la puesta en contacto de una corriente de gas en contracorriente con el solvente. La principal diferencia radica en que el absorbato (gas) es retenido por fuerzas físicas en el absorbente, sin que modifique su estructura química, es decir, que no se produce reacción química y que los solventes físicos se regeneran en un flash multietapas a bajas presiones.

Debido a que la solubilidad de los gases ácidos aumenta al disminuir la temperatura, la absorción física se lleva a cabo a bajas temperaturas. La mayoría de los solventes físicos como por ejemplo el Selexol, son capaces de remover los compuestos orgánicos de azufre. Estos presentan una alta solubilidad con respecto al H₂S y CO₂.

II.2.3. Adsorción Física

La adsorción física es un proceso de separación basado en la transferencia de un soluto en un gas o líquido hacia la superficie de un sólido, en donde el soluto es retenido como resultado de atracciones intermoleculares con las moléculas sólidas. Este proceso es muy parecido a la absorción, con la diferencia de que en lugar de mezclarse completamente con la otra fase para estar en forma homogénea en su nuevo estado, simplemente se adhiere a la superficie del sólido adsorbente.

II.3. Propiedades de las Alcanolaminas

Las alcanolaminas son compuestos orgánicos que se consideran como derivados del amoníaco y resultan de la sustitución de los hidrógenos de la molécula por los radicales alquilo. Según se sustituyan uno, dos o tres hidrógenos, las aminas serán primarias, secundarias o terciarias, respectivamente. Estas se asemejan al amoníaco debido a su forma de pirámide trigonal. Los ángulos de enlace entre los grupos unidos al nitrógeno son de 108.7° [Haws, 1995], así pues, para propósitos prácticos, el átomo de nitrógeno de una amina

puede considerarse hibridado sp^3 , lo cual es muy importante ya que el par de electrones no compartido, ubicado en este orbital, es el que interviene en la mayoría de las reacciones de las aminas.

Las soluciones de alcanolaminas son solventes químicos que reúnen ciertas características fundamentales, para el proceso de Endulzamiento de Gas Natural tal como se expone a continuación:

- Son bases suficientemente fuertes y efectivas para remover los gases ácidos de la corriente de gas tratada.
- Presentan una moderada liberación de energía de reacción.
- Son solventes básicos que pueden ser regenerados y reutilizados al devolver el calor de reacción en el sistema y revertir la reacción ácido-base.

El primer solvente utilizado en el año 1930, fue la Trietanolamina (TEA) luego, debido a los avances en los estudios orientados a eliminar los problemas operacionales, que se presentan con el uso de esta amina como son la corrosión, la formación de espuma y la formación de compuestos indeseables (degradación); se utilizó una amina secundaria conocida como la Dietanolamina (DEA), la cual se convirtió en el solvente utilizado por excelencia en el mercado, gracias a que con éste tipo de amina se disminuyeron los problemas de corrosión dentro del manejo de la planta de endulzamiento de gas presentados por la utilización de la TEA; con los años entra en el mercado la Metildietanolamina (MDEA), la cual es una amina terciaria, con la que se disminuyen en mayor proporción los problemas presentados en este tipo de plantas.

En la actualidad, la utilización de solventes formulados en donde se combinan aminas con compuestos o soluciones de químicos, conocidos como activadores entran en el mercado de manera exitosa como la aMDEA por ejemplo, que presentan una especial particularidad ya que promueven la remoción de los gases ácidos en la corriente de gas a tratar, reduciendo los problemas colaterales como son la corrosión, la formación de espuma y la formación de compuestos indeseables (degradación), que acarrea el uso de las aminas anteriormente descritas ^[Kohl, 1997].

Las alcanolaminas poseen en su estructura molecular tres grupos funcionales: un grupo amino, un alcohol (grupo hidroxilo) y un alcano (hidrocarburo), tal como se muestra en la figura N° 1.

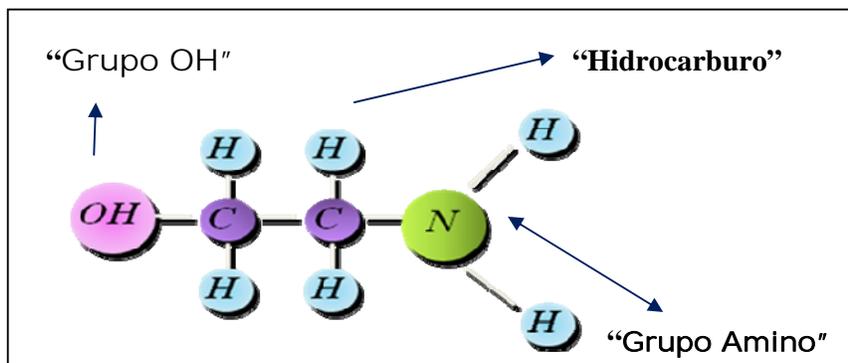


Figura N° 1: Estructura de una Amina

Publicaciones recientes consideran que el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor debido a los puentes de hidrógeno existentes y a la contribución en el peso molecular, ya que a mayor peso molecular, menor presión de vapor, adicionalmente modifica la fuerza de la base e incrementa la solubilidad en agua, mientras que el grupo amino proporciona la alcalinidad necesaria en soluciones acuosas para dar lugar a la absorción de gases ácidos; además de que posee al menos un grupo alcano, que separa el hidroxilo del grupo amino lo que provee cierto grado de estabilidad química.

En la tabla N° 2, se muestran los diferentes tipos de alcanolaminas empleadas en el proceso de Endulzamiento de Gas Natural.

Tabla N° 2: Tipo, nombre y fórmula química de las aminas [Kohl, 1997].

Tipo	Nombre	Fórmula Química
Primarias	Monoetanolamina (MEA)	$C_2H_4OH - NH_2$
	Diglicolamina (DGA)	$HOC_2H_4OC_2H_4 - NH_2$
Secundarias	Dietanolamina (DEA)	$C_2H_4OH - N - C_2H_4OH$ H
	Di-isopropanolamina (DIPA)	$C_3H_5OH - N - C_3H_5OH$ H
Terciarias	Trietanolamina (TEA)	$C_2H_4OH - N - C_2H_4OH$ C_2H_4OH
	Metildietanolamina (MDEA)	$C_2H_4OH - N - C_2H_4OH$ CH ₃

En tabla N° 2, se puede observar que la MEA posee sólo un grupo hidroxilo mientras que la TEA tiene tres, por lo que teniendo en cuenta lo descrito anteriormente con respecto a la influencia del grupo hidroxilo en la presión de vapor, la MEA posee mayor presión de vapor que la TEA, de igual manera se pueden apreciar la cantidad de sustituciones que posee el grupo amino, las cuales se van incrementando desde las aminas primarias hasta las terciarias; éstas sustituciones se encuentran intrínsecamente ligadas con respecto a la selectividad de las aminas, debido a que mientras mayor sea la cantidad de sustituyentes que esta posea, mayor es su selectividad hacia el H₂S e inversamente hacia el CO₂.

II.4. Ventajas y Desventajas de las Alcanolaminas como solventes.

A continuación se muestra una breve descripción de cada una de las aminas existentes dentro del mercado para el proceso de Endulzamiento de Gas Natural.

II.4.1. Monoetanolamina (MEA).

La MEA fue durante muchos años el tipo de solvente seleccionado para la remoción de los gases ácidos, aunque la misma fue reemplazada en el mercado por nuevas tecnologías que reducen los problemas presentados por este tipo de aminas como son la corrosión, la formación de espuma y la formación de compuestos de degradación; la tabla N°3 se muestran las ventajas y desventajas de el uso de este tipo de aminas.

Tabla N° 3: Ventajas y desventajas de la MEA ^[Kohl, 1997].

Ventajas	Desventajas
Solvente utilizado por excelencia cuando la concentración en el gas de H ₂ S y de CO ₂ es baja, al igual que la cantidad de Sulfuro de Carbonilo (COS) y Sulfuro de Carbono (CS ₂)	La formación de productos de degradación con COS y CS ₂ , lo que conlleva a la pérdida excesiva de químicos, si el gas a tratar posee una cantidad significativa de estos compuestos
Su bajo peso molecular, le permite una alta capacidad de remoción a baja concentración	Produce mayor corrosión que el resto de las aminas existentes en el mercado
Bajo costo con respecto a los otros tipos de aminas existentes en el mercado	Necesita mayores requerimientos energéticos debido a que es una amina primaria para la regeneración del solvente

II.4.2. Dietanolamina (DEA)

La DEA ha sido utilizada durante muchos años para el tratamiento de corrientes gaseosas en donde la cantidad de contaminantes como COS y CS₂, dentro de la composición del gas a tratar es moderada. La tabla N° 4, muestra las ventajas y desventajas que conlleva la utilización de este tipo de amina.

Tabla N° 4: Ventajas y desventajas de la DEA ^[Kohl, 1997].

Ventajas	Desventajas
Por ser una amina secundaria es menos reactiva con el COS y CS ₂	La solución contaminada puede necesitar una destilación al vacío
Los productos que se forman a partir de la reacción que ocurre en la fase gaseosa y la líquida no son particularmente corrosivos	Las reacciones irreversibles que conllevan la utilización de este tipo de amina con el CO ₂ , forman una degradación corrosiva de los productos (productos contaminantes)
Es utilizada en procesos donde se trabaje a bajas presiones y las pérdidas por vaporización son bajas	No es buen solvente cuando el gas a tratar posee una alta concentración de CO ₂
Bajo costo de solvente	Requiere alta circulación del solvente

II.4.3. Diglicolamina (DGA)

La DGA se comenzó a utilizar en el año 1966, esta amina guarda en sí, muchos aspectos parecidos a la MEA, con la diferencia de que posee una menor presión de vapor lo cual permite que esta se utilice en mayor concentración, aproximadamente entre 40 y 60%. En la tabla N° 5 se muestran las ventajas y desventajas de dicha amina.

Tabla N° 5: Ventajas y desventajas de la DGA [Kohl, 1997].

Ventajas	Desventajas
En comparación con la MEA este tipo de aminas al ser más concentrada necesita una menor circulación del solvente	Alto costo de solvente
Se utilizada cuando las condiciones climática en cuanto a temperatura son altas	No es selectiva para sistemas de mezclas de aminas
Remoción parcial de COS	Absorbe componentes aromáticos de la corriente de gas entrante

II.4.4. Diisopropilamina (DIPA)

La DIPA, fue introducida y aceptada con una alta receptividad en Europa desde los años 1970, para el tratamiento de gases y líquidos provenientes de refinerías, que contengan H₂S, CO₂ y COS. Sus ventajas y desventajas se muestran en la tabla N°6.

Tabla N° 6: Ventajas y desventajas de la DIPA [Kohl, 1997].

Ventajas	Desventajas
Alta remoción de COS, sin deterioro del solvente	Moderada selectividad hacia el H ₂ S sobre el CO ₂ , trae como consecuencia problemas aguas arriba del proceso
Baja circulación del solvente	Alto costo del solvente

II.4.5. Metildietanolamina (MDEA)

La MDEA se utiliza para la absorción selectiva del H₂S en presencia de CO₂, especialmente cuando la proporción de H₂S con respecto al CO₂ es mucho mayor, se ha convertido en tema de estudio para los entendidos sobre el proceso de tratamiento de gas, sobre todo en aquellos gases que surgen como producto de procesos de gasificación de carbón, en los gases de cola de la planta de Claus y en el proceso de endulzamiento de gas natural. En la tabla N° 8 se muestran las ventajas y desventajas de la utilización de este tipo de amina.

Tabla N° 7: Ventajas y desventajas de la MDEA [Kohl, 1997].

Ventajas	Desventajas
Baja presión de vapor lo cual resulta en bajas pérdidas de solvente	Alto costo de solvente en comparación con el resto de las aminas disponibles en el mercado
Bajos niveles de corrosividad y de formación de espuma	Mínima remoción de COS, CS ₂ y mercaptanos
Por ser una amina terciaria requiere menores niveles de energía, lo cual conlleva a ahorros en cuanto a operación y mantenimiento	Baja reactividad en comparación con otras aminas

II.4.6. Mezclas de Aminas

Debido al interés que ha despertado en los últimos años la utilización de la MDEA en el proceso de Endulzamiento de Gas Natural, se han realizado diferentes estudios en donde se mezcla este tipo de amina terciaria con aminas primarias y secundarias con la finalidad de incrementar la selectividad de éste tipo de amina hacia el CO₂, debido a que la MDEA, posee ventajas que eliminan en gran proporción los principales problemas que presentan desde sus inicios las plantas de Endulzamiento de Gas Natural, como son las pérdidas de solvente, la formación de espuma y la corrosión. Generalmente las mezclas se realizan acoplando MDEA-MEA y MDEA-DEA, aminas primarias y secundarias respectivamente, con una proporción de un 20% en peso con respecto a la MDEA, lo cual depende principalmente de la cantidad de H₂S que se encuentre dentro de la corriente de gas a tratar.

Se debe tener en cuenta que el empleo de estas mezclas para las aplicaciones que lo ameriten, influye de forma directa en el calor requerido en la etapa de regeneración. Teniendo presente que la afinidad por los gases ácidos es mayor para las aminas primarias y secundarias que para las terciarias, razón por la cual las mezclas que contengan MDEA-MEA tendrán un mayor requerimiento energético para la regeneración que las mezclas de MDEA-DEA y éstas a su vez que una solución que contenga solamente MDEA.

Aunque con este tipo de mezclas se ha llegado a incrementar la selectividad de la MDEA con respecto al CO₂, en la actualidad se está llevando a cabo el estudio del impacto de la creación de solventes formulados basado en la mezcla de MDEA con otros tipos de compuestos, los cuales permiten un mejor funcionamiento de las plantas de endulzamiento

de gas natural, ya que se disminuyen en gran proporción los problemas mencionados anteriormente. A continuación se realizará la descripción del solvente formulado llamado Metildietanolamina activada (aMDEA), el cual es uno de los más utilizados actualmente y es el que se emplea dentro de la planta sometida a estudio para la realización de este Trabajo Especial de Grado.

II.4.7. Metildietanolamina Activada (aMDEA)

La aMDEA es un solvente formulado en donde se utiliza un compuesto activador conocido como HEP (Hidroxietilpiperazina), el cual incrementa la selectividad de la amina hacia el CO₂. Este compuesto orgánico que proviene de la piperazina, consiste en un anillo de cuatro carbonos y dos nitrógenos en posiciones opuestas. Su estructura química se muestra en la figura N° 2:

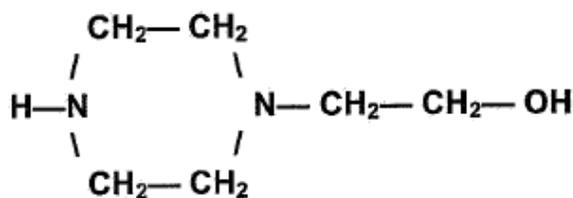


Figura N° 2: Estructura química del HEP ^[AKSO, 2007].

Con la finalidad de entender la historia del proceso que se lleva a cabo, se debe tener en cuenta lo siguiente:

La piperazina ha sido utilizada en el tratamiento de gases como un aditivo, principalmente con MDEA desde hace 20 años, y debido a los alcances en la remoción de CO₂ que se logran con la adición de este compuesto, su funcionamiento no fue debelado sino hasta el año 2002 cuando la compañía precursora de dicho descubrimiento permitiera la comercialización de este solvente, razón por la cual en la actualidad muchas compañías proporcionan este mismo mecanismo, basado en el mismo principio, es decir la utilización de la piperazina como aditivo para la MDEA.

Desde hace ya más de 20 años la aMDEA (MDEA más activador), utilizada como solvente ha capturado gran parte del mercado en la purificación del gas proveniente de la síntesis del amoníaco y en muchas otras áreas de aplicación donde se necesite una alta remoción de CO₂.

Las principales ventajas de la utilización de este activador son las siguientes:

- Es extremadamente reactiva con el CO₂, debido a que es una di-amina lo que quiere decir, que contiene dos grupos aminos reactivos por molécula, los cuales pueden enlazarse al CO₂, lo que se traduce en un alto acarreo de este compuesto.
- Baja recirculación de solvente en comparación con el resto de las aminas (MEA, DEA y mezclas).
- Posee un menor calor de reacción, por lo que los requerimientos energéticos en su regeneración son menores a los empleados en el uso de aminas convencionales (MEA, DEA, MDEA y mezclas.).

De acuerdo a la constante cinética de reacción (Ver tabla N° 8), se puede observar que este aditivo es al menos diez veces más reactivo con el CO₂, que el resto de las aminas existentes en el mercado.

Tabla N° 8: Constantes Cinética de Reacción con CO₂ a 25 °C [OGT, 2008].

Tipo de Amina	Constante Cinética de Reacción, K (mol/(L *s))
MEA	6000
DGA	4500
DEA	1300
DIPA	100
MDEA	4
HEP	59000

La tabla N° 8, puede ser explicada de igual manera con la ecuación cinética de la reacción (Ecuación 1):

$$\frac{d}{dt}(CO_2) = K * (C_{CO_2}) * (C_{AMINA}) \tag{Ec.1}$$

Donde:

$$\frac{d}{dt}(CO_2) = \text{velocidad de la reacción } (-v_{CO_2})$$

K= constante cinética de reacción.

(C_{CO₂})= concentración de CO₂ inicial

(C_{AMINA})= concentración de amina inicial

La ecuación 1, muestra la ecuación cinética que representa la velocidad de la reacción con respecto al CO₂, la cual muestra que la constante de reacción es directamente

proporcional a la velocidad con que esta ocurre, esto sin tomar en cuenta para estos casos la concentración inicial del CO_2 y de la amina, ya que se mantendrán constantes, razón por la cual a mayor constante cinética de reacción (K), mayor será la velocidad de reacción, con lo que se puede explicar lo anteriormente expuesto.

Para el caso sometido a estudio en donde se utiliza aMDEA, la constante cinética de reacción es alta así como también la velocidad con que esta ocurre.

Un buen promotor como la piperazina, reacciona rápidamente con el CO_2 tan pronto como el gas se disuelve en el líquido (MDEA más HEP). Esto incrementa la adición del CO_2 (carbamato) en el interior del líquido donde es disociado para ser de vuelta a la amina libre (MDEA). En la figura N° 3, se presenta el mecanismo de reacción.

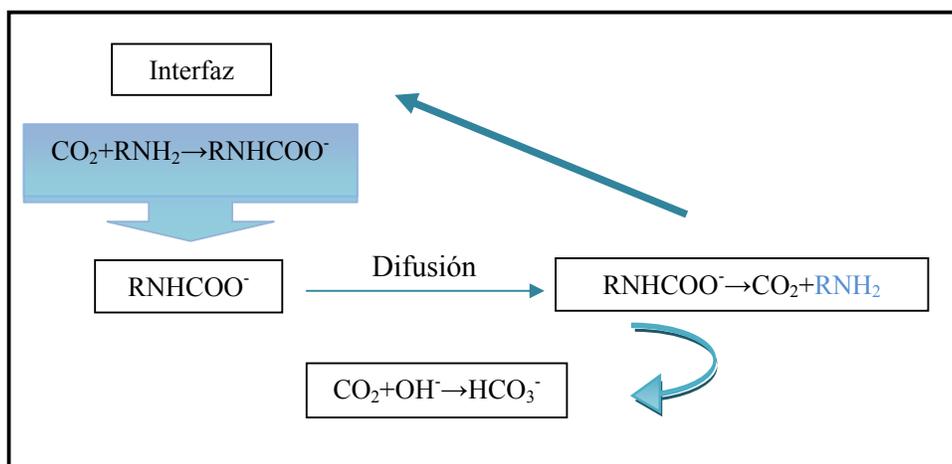


Figura N° 3: Mecanismo de Reacción ("Shuttle Mechanism")^[OGT, 2008].

Como se puede observar en la figura N° 3, el activador (RNH_2) se pone en contacto con el CO_2 , en donde este compuesto se vincula fuertemente con el activador, sobre todo en el tope de la absorbidora en donde la presión parcial del CO_2 es baja debido a alta remoción del mismo en estos platos, lo cual se debe a que en el tope de la columna el CO_2 reacciona rápidamente con el activador, gracias a que en estos platos es en donde se encuentra la mayor concentración del RNH_2 , lo que permite lograr concentraciones muy bajas de este contaminante en el gas tratado.

Mientras esto ocurre en el tope, entre el medio y el fondo de la absorbidora el activador es consumido casi en su totalidad por el CO_2 , razón por la cual la reposición del activador es mayor que la de MDEA.

En este proceso luego de que la concentración de CO₂ en el carbamato de piperazina es alta, el CO₂ se libera a la MDEA, reanudando así el ciclo de remoción del compuesto, ya que el activador regenerado vuelve a la interfaz por más CO₂, este mecanismo se conoce como “**Shuttle Mechanism**”.

II.5. Química de las reacciones en el tratamiento de gas ácido con Alcanolaminas

Las reacciones químicas que se llevan a cabo dentro del proceso de absorción, con la utilización de las aminas convencionales son las siguientes^[Sheilan, 2007]:

Con respecto al H₂S la reacción se muestra en la ecuación 2:

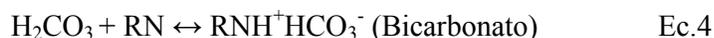


Donde:

RN; representan a las aminas primarias, secundarias o terciarias.

En esta reacción se forma una amina hidrosulfurada; proveniente de la sustracción de un protón de hidrógeno (H) perteneciente al H₂S convirtiéndose en una amina protonada ya que la misma actúa como una base fuerte, éste es un mecanismo de reacción rápido e independiente del tipo de amina con la cual se esté llevando a cabo el proceso.

La segunda reacción que se lleva a cabo es la del CO₂ con las alcanolaminas, esta puede ocurrir a través de dos mecanismos. El primero de ellos es donde el CO₂ se disuelve en agua donde se hidroliza y forma el ácido carbónico, que a su vez se disocia para formar bicarbonato, quien reacciona con la amina para dar paso al proceso de absorción. Las reacciones que conforman este mecanismo son lentas y se muestran a continuación con las ecuaciones 3, 4 y 5:



Este tipo de reacciones pueden ocurrir con cualquier tipo de alcanolamina que se esté utilizando dentro del proceso y la constante cinética de reacción se encuentra entre 0.5 y 1 mol/ (L*s).

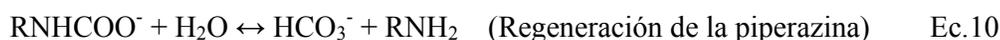
El segundo mecanismo de reacción hacia el CO₂, solo se da en aminas primarias y secundarias, de donde resulta la formación de la sal de amina con un ácido carbónico sustituido conocido como Amina de Carbamato, la cual posee una constante cinética de reacción un poco más elevada que la presentada por la reacción anterior su valor se encuentra entre 1 y 1.5 mol/ (L*mol). A continuación en las ecuaciones 6, 7 y 8, se muestra el mecanismo de reacción:



Donde:

R_1 y R_2 ; representan las aminas primarias y secundarias respectivamente

De igual manera cuando se utilizan solventes formulados como es el caso de la aMDEA, ocurre la Ec.2, y debido a lo explicado en el punto 2.5.7, la piperazina contenida en la MDEA es selectiva hacia el CO_2 y por ende la reacción que ocurre es con respecto a la piperazina y no con la MDEA. El mecanismo de reacción se muestra a continuación con las ecuaciones 9 y 10:



Donde:

RNH_2 ; representa a la piperazina

La primera reacción que se lleva a cabo es la formación del carbamato de piperazina que proviene de la reacción que ocurre entre el CO_2 y la piperazina RNH_2 . Cuando este compuesto (CO_2), alcanza una elevada concentración dentro de la solución, es liberado en la amina (MDEA), con la finalidad de reanudar el ciclo de remoción (Ec. 10).

II.6. La fuerza de la base y concentración de las soluciones de alcanolaminas y solventes formulados (aMDEA).

La fortaleza de una amina se traduce en que por cada mol de concentración dado dos o más moles de gas ácido se remueven. Existen varios parámetros por medio de los cuales se pueden medir la fuerza de la base, entendiendo por base una sustancia que en disolución acuosa aporta iones OH^- al medio en donde se encuentra; el primero de ellos es la constante de acidez K_a , que se expresa a menudo como el negativo del logaritmo $\text{p}K_a$ (denominado de esta manera por ser muy parecido al pH); en donde mientras más grande sea éste valor más fuerte es la base. En la tabla N ° 9 se muestran los valores de $\text{p}K_a$ en

base a soluciones diluidas, para los diferentes solventes que existen en el mercado para el proceso de Endulzamiento de Gas Natural.

Tabla N° 9: Fuerza de la base en soluciones diluidas de Alcanolaminas y solventes formulados ^[V, 2000].

Solvente	MDEA	DIPA	DEA	DGA	MEA	aMDEA
pKa	8.6	8.7	8.8	9.5	9.5	10.2

Como se observa en la tabla N° 9, la fuerza de la base aumenta a medida que disminuye la sustitución del átomo de nitrógeno. De igual manera en esta tabla se aprecia que el solvente formulado aMDEA, posee un valor de pKa muy parecido al de una amina primaria como la MEA, quien posee una alta selectividad hacia la remoción del CO₂ y esto debido a que con la adición del compuesto activador (HEP), se aumenta la cantidad de electrones desapareados dentro de la molécula debido a la adición de radicales nitro a la MDEA, lo cual le permite una mayor remoción de CO₂ a esta molécula para la remoción del mismo ^[Veldman, 2000].

Numerosos estudios relacionados con las soluciones de alcanolaminas han llegado a la conclusión de que la concentración de la solución a emplear dentro del Proceso de Endulzamiento de Gas Natural se encuentra asociada con la presión de vapor resultante, la capacidad de absorción, la resistencia a la degradación y las tendencias a la corrosión para la disminución de los problemas operacionales, con lo cual se pueden establecer rangos de concentración típicos como por ejemplo para el tratamiento de los gases de refinería, la concentración típica de DEA es de 20 a 25% en peso, mientras que para la purificación del gas natural se emplean soluciones que van de un 25 a 30% en peso; otro ejemplo viene siendo cuando se mezclan MDEA-MEA o MDEA-DEA, en donde la concentración típica de la amina primaria o secundaria según sea el caso es de un 20% en peso con respecto a la MDEA, y por último en el caso en donde se esté utilizando un activador como la Hidroxietilpiperazina el rango de concentración es de un 3 a 7% en peso con respecto a la MDEA en la purificación de los gases provenientes de la síntesis del amoníaco ^[Coalgate, 2003].

II.7. Ubicación del Proceso de Endulzamiento de Gas dentro del esquema del Complejo Criogénico de Occidente (CCO)

El Complejo Criogénico de Occidente (CCO), es una nueva facilidad que está siendo instalada para optimizar y centralizar el procesamiento de gas en el Occidente del país; esto con la finalidad de separarle el metano y recuperar el etano y los líquidos del gas natural (LGN), utilizando las mejores tecnologías existentes en el mercado. El complejo se encuentra ubicado en el Estado Zulia, al norte de la Planta de Fraccionamiento GLP-Ulé, según se muestra en la figura N° 4, presentada [PDVSA, 2006].



Figura N° 4: Ubicación del CCO [PDVSA, 2006].

Esta nueva Planta de Extracción de LGN, está basada en un esquema de proceso, que consta de dos trenes de extracción de LGN con un 98% de recobro de etano y con una capacidad normal de operación de 475 millones de pies cúbicos estándar por día (MMPCED) cada uno, lo que representa una producción total de etano de 62.000 barriles por día (BDP) de LGN, basados en un procesamiento de gas de riqueza promedio.

Este complejo cuenta de igual manera con una nueva Planta de Fraccionamiento de 35000 BPD de LGN. Diseñada con tecnología de punta, con la finalidad de optimizar los procesos existentes ya que se producirá una gasolina estabilizada que tendrá una Presión de Vapor de Reid (RVP) de 7 psia, además de la producción de propano, iso-butano, normal-butano y pentano.

El CCO además cuenta con las siguientes secciones de proceso: unas facilidades de entrada, integradas por dos trampas de líquido, un separador de gas-líquido y tres filtros

coalescedores; una unidad de estabilización de condensados, una unidad de calentamiento de gas de regeneración para los deshidratadores, una sección de tratamiento de gas natural (gas ácido), dos trenes de extracción conformados cada uno por una torre desmetanizadora y una torre desetanizadora, y los sistemas de compresión de gas metano, y gas de “levantamiento artificial” (gas lift). Entre los servicios auxiliares comunes a las plantas de extracción y fraccionamiento, se encuentran un sistema de aceite caliente, un sistema de refrigeración con propano, un sistema de mechurrios horizontales (uno húmedo y uno seco), una unidad de tratamiento de agua cruda, aire de instrumento y de planta, así como también los sistemas de tratamiento de agua de servicio y de agua contra incendios, entre otros [Technip, 2007].

En la figura N° 5, se muestra un diagrama de bloque del CCO.

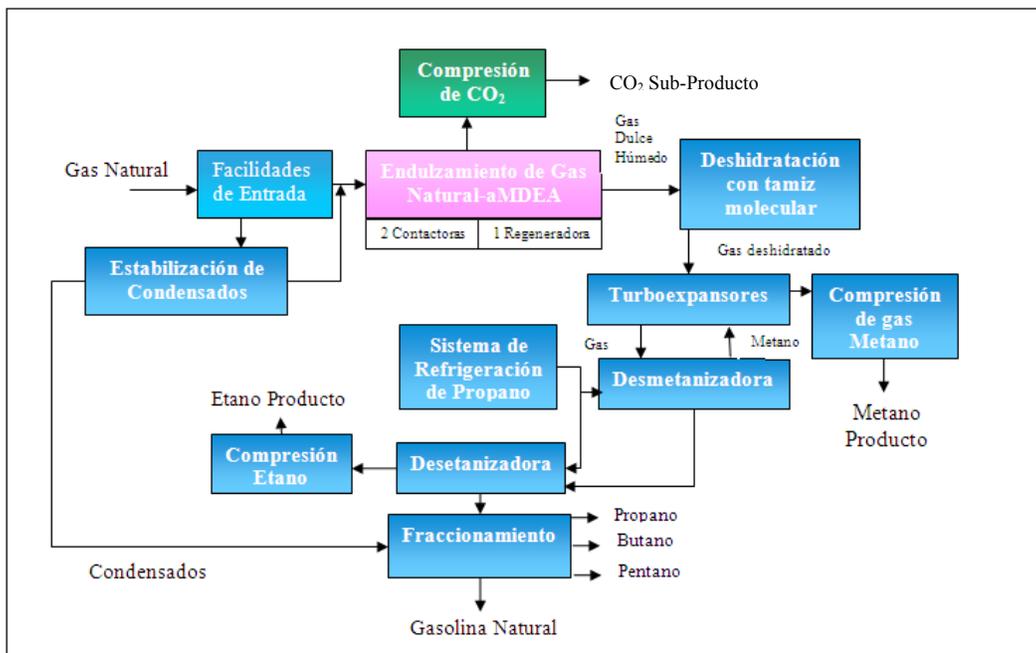


Figura N° 5: Diagrama de Bloques del CCO

II.8. Descripción del Proceso de Endulzamiento de Gas Natural

A continuación, basado en el esquema simplificado mostrado en la figura N° 6, se presenta una breve descripción del Proceso de Endulzamiento de Gas Natural. Este proceso comienza cuando el gas natural a tratar entra por el fondo de la sección inferior de la torre absorbidora y asciende a través de la misma poniéndose en contacto con la solución de amina activada que entra por el tope y que desciende a través de la torre. El gas purificado, libre de CO₂ y H₂S, sale por el tope y se hace pasar por la sección superior de la torre en

donde es sometido a un lavado con agua con la finalidad de removerle la solución de amina que pueda arrastrar de la sección inferior y de allí se envía a la Unidad de Deshidratación para quitarle el agua.

La solución de amina rica en los componentes ácidos que son absorbidos sale por el fondo de la torre absorbidora y pasa a través de un tambor separador en el que mediante un flash (expansión súbita) se separa de la amina rica parte del CO_2 y H_2S absorbidos, los cuales se envían directamente hacia la corriente de gas ácido que sale de la unidad de tratamiento. La corriente líquida de amina rica que sale del separador se pasa por un intercambiador de calor en donde se precalienta con la corriente caliente de amina pobre regenerada para luego ser alimentada en la sección de tope de la columna de regeneración en donde es fuertemente calentada, suministrándole calor a través del rehervidor de fondo de esta columna que usa aceite caliente como medio de calentamiento con la finalidad de que el vapor que asciende a través de la columna libere el H_2S y el CO_2 , regenerando la amina.

La corriente de gases ácidos y vapor que se separan de la amina se enfrían y condensan en el condensador de tope de la columna regeneradora y se envían hacia el acumulador de reflujo en donde el vapor condensado se separa del gas y se devuelve a la columna regeneradora como reflujo, mientras que el gas ácido separado se envía en conjunto con la corriente gaseosa que proviene del separador flash hacia el sistema de compresión de gas ácido para su posterior disposición.

La amina pobre regenerada que sale caliente por el fondo de la columna regeneradora precalienta la carga y se enfría en un intercambiador de calor con aire, para luego ser enviada hacia el tanque de reposición de amina, desde donde se alimenta nuevamente a la torre absorbidora completando el ciclo de circulación de la amina. A continuación se muestra el Diagrama de Flujo de Proceso esquematizado de la Unidad de Endulzamiento de Gas Natural sometida a estudio (Figura N° 6).

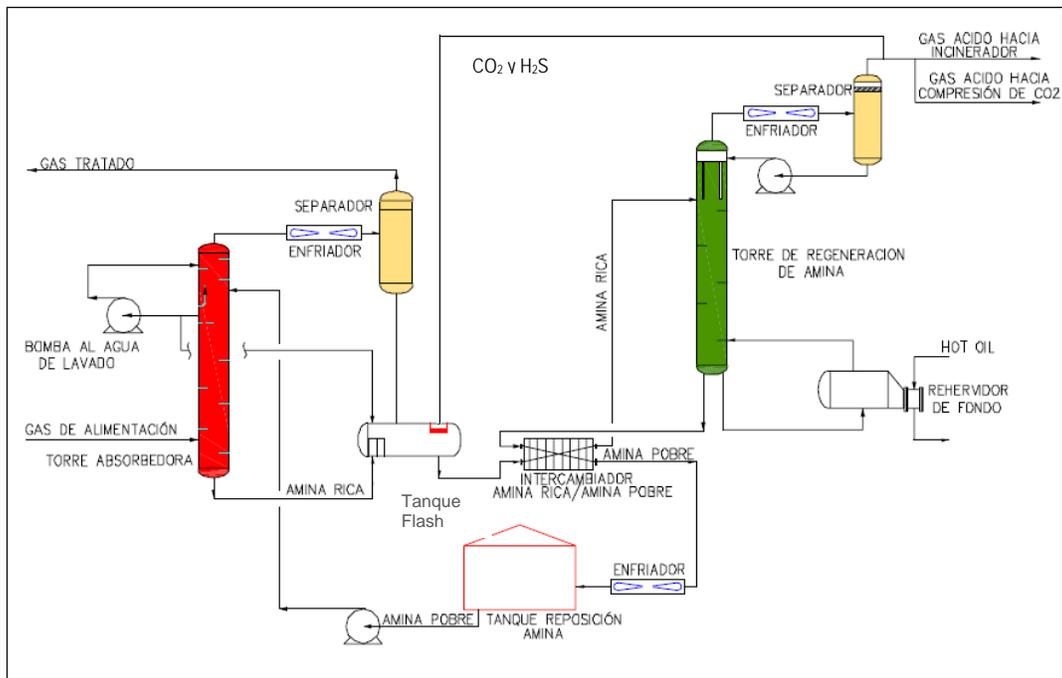


Figura N° 6: Esquema de Flujo de Simplificado del Proceso de Endulzamiento de la planta sometida a estudio.

II.9. Efectos Térmicos en los Absorbedores

Dado que las reacciones químicas que se producen durante el proceso de absorción del CO_2 y del H_2S en la amina son exotérmicas se produce una cantidad considerable de calor, producto de la liberación de energía en las reacciones que se llevan a cabo dentro de la misma. Como resultado de esto, la mayor parte de la absorción (y generación de calor) normalmente ocurre cerca del fondo de la columna debido a que la corriente de gas alimentado contiene las mayores concentraciones de componentes ácidos dando lugar a las reacciones descritas en la sección II.5. Seguidamente el gas es enfriado por la solución pobre de amina a medida que asciende por la contactora [Kohl, 1997].

Un perfil de temperatura típico para una torre de absorción (contactora) de gases ácidos con aminas es mostrado en la figura N° 7.

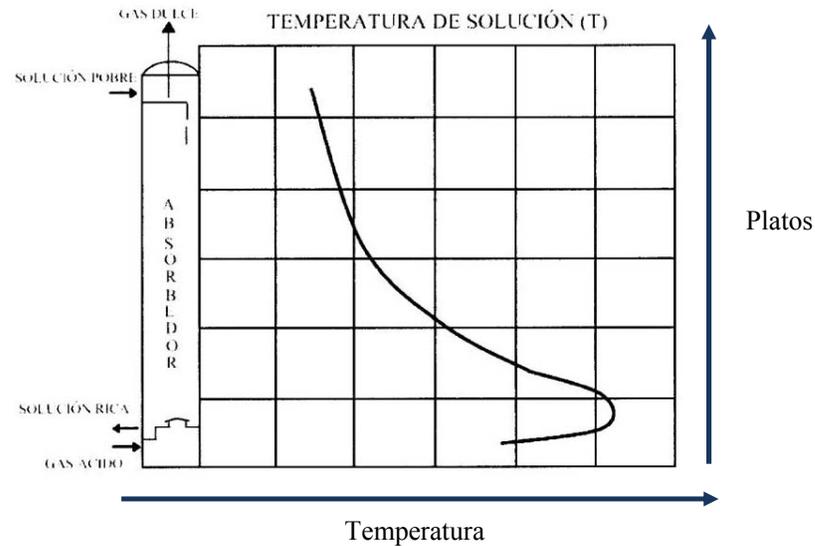


Figura N°7: Perfil Típico de Temperaturas para el absorbedor [Kohl, 1997].

El pico máximo de temperatura se obtiene hacia el fondo de la torre de absorción que es donde reacciona la mayor parte de los componentes ácidos, y el enfriamiento de la solución pobre se produce al ceder el calor al gas tratado a medida que este asciende por la columna. El tamaño, la forma y la localización del pico de temperatura depende de la zona del absorbedor dónde sea absorbida la mayor cantidad de gas ácido, el calor de reacción, y la cantidad relativa de líquido y gas que fluyen en la columna. En términos generales para la absorción de gases ácidos, el “pico” de temperatura es más agudo y está más bajo en la columna para las aminas primarias, más amplio para las aminas secundarias y mucho más amplio para aminas terciarias y mezclas [Kohl, 1997].

II.10. Principales contaminantes de las Plantas de Endulzamiento de Gas [Bergel, 2008]

Además de los contaminantes naturales que se encuentran presentes en el gas (H_2S y CO_2), durante el proceso y operación de este tipo de plantas, se pueden generar diversos tipos de contaminantes según se muestra a continuación:

II.10.1. Contaminantes producto de la formación de Sales Estables al Calor (Sales Termoestables)

Este tipo de sales se forman como producto de la unión de aniones fuertes como el formiato, acetato, tiosulfuro, tiocianato y cloruro que se encuentran en el gas natural en combinación con una molécula de amina, lo que se traduce en la formación de una sal que no puede ser regenerada por la adición de calor, este tipo de sales se les consideran corrosivas para el proceso.

II.10.2. Contaminantes Producto de la Degradación

Los productos de degradación originan una especie totalmente nueva, debido a que son los contaminantes de la solución, generados de la modificación de forma irreversible de la estructura molecular de la amina como por ejemplo la Etilendiamina (THEED por sus siglas en inglés) si se está empleando DEA como solvente. Este tipo de contaminantes se pueden mantener dentro de la solución de amina y aunque no tendrían efecto alguno sobre la remoción del gas ácido, estudios recientes indican que si poseen un impacto sobre la corrosión que se produce en este tipo de plantas, razón por la cual, actualmente este tipo de contaminantes se encuentran en estudio.

II.10.3. Contaminantes Producto de la Inyección de Químicos

La introducción al sistema de inhibidores de corrosión y de químicos antiespumantes en grandes cantidades, pueden ocasionar la acumulación de estos en el circuito de endulzamiento, y se debe tener en cuenta que una alta acumulación de sustancias químicas de inyección o de inhibidores de corrosión, tarde o temprano puede conducir al ensuciamiento y cambios en las propiedades físicas de la solución afectando de manera desfavorable la transferencia de masa.

II.10.4. Condensación de Hidrocarburos

Los hidrocarburos pesados que pueden estar presentes en el gas natural, pueden condensar en el absorbedor, el principal problema causado por estos contaminantes es la

posible formación de espuma y que en altas concentraciones pueden cambiar las propiedades físicas del solvente.

II.10.5. Otro Tipo de Contaminantes

Dentro de estos contaminantes se consideran a los compuestos sulfurados como por ejemplo el sulfuro de hierro, los metales provenientes de la corrosión de los equipos, carbón vegetal proveniente de los filtros, entre otros; los cuales afectan la calidad del proceso y contribuyen al taponamiento de los sistemas y a la corrosión de las tuberías y equipos.

II.11. Principales problemas que se presentan en el Proceso de Endulzamiento de Gas

II.11.1. Corrosión

Parece contradictorio el hecho que existiendo muchas aminas que se emplean como inhibidoras de corrosión se hable de corrosión en plantas de amina. Aunque las aminas en solución son básicas (el pH es entre 10 y 13 en función de la concentración de amina), su situación cambia drásticamente cuando los gases ácidos entran en escena. Dentro del circuito los puntos más críticos para la formación de la corrosión son: la amina con la mayor carga ácida que ingresa a la torre de regeneración, en el rehervidor y en el intercambiador de amina rica/amina pobre, debido a la carga ácida y a las altas temperaturas que se manejan en estos equipos.

La corrosión por CO_2 en unidades de amina es causada por la reducción de CO_2 no disociado en áreas como los tubos que conforman la cara rica del intercambiador de amina rica/amina pobre y los internos del rehervidor perteneciente a la torre de regeneración, donde la capa de carbonato de hierro es incapaz de permanecer adherida protegiendo las líneas. Algo similar sucede con el sulfuro de hierro formado por el SH_2 o H_2S .

II.11.2. Formación de Espuma

La espuma se da como resultado de la incorporación mecánica de gas dentro de la solución líquida de amina, la película de líquido rodea un volumen de gas creando una burbuja. La estabilidad de la burbuja es función de la temperatura y la presión, y la física de la espuma depende de las características superficiales tales como la elasticidad de la película, la formación de capas gelatinosas y la tensión superficial de la amina. La espuma, generalmente se debe a la contaminación de la solución por hidrocarburos ligeros que condensan en la solución, por los sólidos suspendidos finamente divididos (como por ejemplo sulfuro de hierro), por los productos de degradación de la solución de aminas o por agentes externos que se encuentran presentes en el gas natural de alimentación.

II.11.3. Pérdidas de Solvente

En toda Planta de Endulzamiento de gas natural, es habitual que ocurran pérdidas de solvente, debido a tres razones, la primera de ellas debido a la volatilidad intrínseca de las alcanolaminas, la segunda debido a la degradación irremediable de la solución y por último debido al arrastre propiamente de la corriente de gas natural, lo cual se evita o minimiza agregando una sección de lavado con agua en la salida de tope de la contactora.

II.12. Simulación de Proceso

La “simulación es la imitación del funcionamiento de un proceso en el mundo real o de un sistema en el tiempo” [OPT, 2007], o definido de otra forma, la simulación es una técnica, donde un modelo, tal como una hoja de cálculo, es iterado con diferentes valores de entrada, con la intención de conseguir una completa representación de todos los posibles escenarios que podrían ocurrir en una misma situación.

La simulación de procesos, es una herramienta computacional que proporciona innumerables facilidades a la industria química, petrolera, energética y del gas que simplifica el diseño de las unidades de proceso y ayuda a establecer las variables del mismo de una manera gráfica.

Existen en el mercado una infinidad de simuladores de procesos entre los cuales, para el caso que compete al proceso de endulzamiento de gas se encuentran Pro II, Hysys y

Pro TreatTM, siendo los dos últimos los que se emplearán dentro de este Trabajo Especial de Grado, para alcanzar los objetivos propuestos.

II.12.1. Simulador de Procesos Aspen Hysys 2006

El simulador de procesos químicos Aspen Hysys 2006, creado por la compañía Aspentech, cuenta con los módulos o bloques de cálculos necesarios para la simulación del proceso de endulzamiento de gas con la utilización de aminas simples. Este programa interactivo difiere de los simuladores convencionales como por ejemplo Pro II en primer lugar, debido a que cuenta con la estructura para interpretar los comandos en forma interactiva, es decir, ejecutarlos en el momento que recibe la información, y en segundo lugar cuenta con la capacidad de ejecutar todos los cálculos relacionados con las modificaciones de cualquier punto del proceso en forma bidireccional, es decir, tanto procesos subsecuentes como para los predecesores, con lo cual, el simulador reduce la necesidad de cálculos iterativos con lo que incrementa la velocidad de respuesta. Así mismo, la capacidad de seccionar el diagrama de flujo del proceso simulado permite utilizar diferentes opciones de simulación, con distintos modelos termodinámicos y métodos de convergencia a lo largo del proceso [Hysys, 2006].

Este simulador cuenta con un paquete especial que se emplea exclusivamente para simular procesos de tratamiento de gas con aminas denominado Paquete de Aminas, que a continuación se describe.

II.12.1.1. Paquete de Aminas del Simulador Aspen Hysys 2006

El paquete de aminas proporcionado por Hysys, es un paquete especialmente diseñado para el modelaje de Plantas de Endulzamiento de Gas con la utilización de soluciones convencionales de alcanolaminas como solvente. Este paquete posee la data necesaria para modelar procesos de Absorción/Regeneración con aminas como MEA, DEA, TEA, DGA, MDEA y de soluciones de aminas compuestas por MEA-MDEA y DEA-MDEA; en la actualidad y según información suministrada por el licenciante este paquete no permite realizar la simulación con aminas formuladas (Activadas), razón por la cual se está desarrollando la data que permita simular este tipo de procesos.

Los modelos termodinámicos que utiliza el simulador de procesos Aspen Hysys 2006, son el modelo Kent & Eisenberg y el modelo de Li-Mather. Una breve descripción de estos modelos se presenta a continuación ^[Hysys, 2006].

- Modelo Termodinámico de Kent & Eisenberg

Este modelo correlaciona la solubilidad de equilibrio de los gases ácidos en soluciones de aminas, asumiendo que todos los coeficientes de actividad y fugacidad son ideales y estableciendo una aproximación entre los valores experimentales y los predichos por el paquete.

Se recomienda este modelo para la simulación de unidades de endulzamiento donde los parámetros estén dentro de los valores experimentales existentes en la base de datos del simulador. Las correlaciones de Kent & Eisenberg, provee buenas aproximaciones entre los valores experimentales y los predichos, solo para una carga de 0.2 a 0.7 mol de gas ácido por mol de amina y los resultados son inexactos para sistemas de mezclas de gases ácidos ^[Campbell, 1974]. Adicionalmente, este modelo solo admite la existencia de dos fases, es decir, la fase gas y la fase acuosa sin admitir la fase de hidrocarburos. La convergencia de este modelo es sencilla.

- Modelo Li-Mather

Este modelo termodinámico posee una alta capacidad de predicción sobre un amplio rango de temperaturas, presiones, carga de ácido y concentración de aminas. Este modelo se basa en dos tipos de equilibrios: uno líquido-vapor y el equilibrio determinado por las reacciones químicas que ocurren entre el H₂S, el NH₃, el agua y la alcanolamina empleada.

En términos generales, este modelo se recomienda para la mayoría de los procesos de endulzamiento de gas, ya que abarca y supera los rangos permitidos por el modelo de Kent & Eisenberg; sin embargo la convergencia en las simulaciones donde se aplica éste modelo presenta una mayor dificultad que la presentada por su el modelo termodinámico de Kent & Eisenberg ^[Hysys, 2006].

II.12.2. Simulador de Procesos Pro Treat™

Pro Treat™, es un simulador de procesos desarrollado por la empresa Optimized Gas Treating, INC (OGT). Este simulador utiliza modelos de transferencia de masa y calor para simular la remoción de H₂S, CO₂ y mercaptanos de gases industriales por absorción en solventes acuosos basados en aminas. El simulador Pro Treat™ emplea los últimos datos desarrollados por varios programas de investigación de la Asociación de Procesadores de Gas (GPA por sus siglas en inglés), en Tulsa, Estados Unidos.

Este paquete de simulación es una herramienta, que posee una hoja de cálculo flexible para usar en la simulación de operaciones de endulzamiento de gases, principalmente en la remoción de CO₂ y H₂S, bien sea que se encuentren solos o combinados, a partir de mezclas con otros gases en aplicaciones tales como gas natural, gases de refinería, corrientes de gases de síntesis de amoníaco e hidrógeno, gas de “cola” (tail gas) de una unidad de Claus, recuperación de CO₂ a partir de gases de chimenea, entre otras.

Dentro de las ventajas que ofrece este simulador de procesos, se encuentra el hecho de que permite la simulación de la remoción de gases ácidos empleando soluciones acuosas que contengan una, dos o tres de las aminas MEA, DEA, DGA y MDEA, utilizando tanto aminas simples como mezclas binarias y terciarias de aminas, además de los llamados solventes formulados (aMDEA).

La característica individual más importante de Pro Treat™ es su implementación de un modelo completo de velocidades de transferencia de masa y calor para absorbedores, regeneradores. Este modelo realiza un cálculo directo de la separación que realmente está siendo alcanzada en todos y cada uno de los platos reales en la columna. Los modelos de velocidad de transferencia de masa de este simulador de procesos hacen un completo uso de los parámetros de diseño de torres de platos, tales como tipo de plato, altura del vertedero y número de pasos y para las torres empacadas, el simulador emplea características de empaque tales como tipo de empaque, tamaño y material para determinar la separación real que la torre debe alcanzar. Pro Treat™ no se apoya, ni emplea o se refiere de ninguna forma a platos ideales, etapas teóricas o eficiencia de platos.

El modelo termodinámico empleado por este paquete de simulación se basa en modelos de coeficiente de actividad que han sido ajustadas a miles de mediciones VLE (Equilibrio Líquido-Vapor). La base de datos de propiedades físicas y de transporte

contiene la última información sobre factores tales como efectos de carga de gases ácidos sobre la densidad del solvente, viscosidad y capacidad.

Capítulo III

III. Metodología General

Para el cumplimiento de cada uno de los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado se aplicó la siguiente metodología:

III.1 Conocer y analizar el proceso de endulzamiento de gas natural.

Para el cumplimiento de este objetivo se llevó a cabo una investigación exhaustiva sobre el tema, con la finalidad de poder disgregar la información perteneciente a todas las fases involucradas dentro del proceso, para lo cual se llevaron a cabo entrevistas con el personal capacitado para brindar dicha información, así como también se utilizaron referencias electrónicas y bibliográficas, ya que el Proceso de Endulzamiento de Gas Natural con amina activada es una tecnología aun poco difundida dentro de la industria.

III.2 Reproducir la data del diseño de proceso de la ingeniería básica de la planta de endulzamiento de gas suministrada por un licenciante mediante la utilización de los simuladores de proceso comerciales Hysys y Pro Treat™.

Para la realización de este objetivo se llevó a cabo la simulación del proceso con los simuladores Hysys y Pro Treat™ con la finalidad de verificar si es posible reproducir la data de proceso suministrada en la Ingeniería Básica que se toma como base para el diseño de proceso de la planta en estudio. Dentro de este objetivo también se llevó a cabo la comparación entre solventes, es decir se estableció una comparación entre los valores obtenidos a partir del proceso de absorción desde el punto de vista de eficiencia de remoción en plantas basadas en solventes de aminas convencionales respecto a los obtenidos con la utilización de amina activada.

III.3 Revisar y Actualizar las Hojas de Datos de los equipos principales.

Durante la actualización de las Hojas de Datos de los Equipos principales que intervienen en el proceso, se revisaron principalmente las condiciones de diseño y operación de las torres de absorción, del intercambiador de amina rica/amina pobre, de la

torre de regeneración y del rehervidor, siguiendo las normas establecidas para el proyecto en estudio, e incorporando las posibles desviaciones encontradas luego del proceso de revisión de la Ingeniería Básica.

III.4 Revisar y actualizar los Diagramas de Flujo de Proceso (DFP) y de Tuberías e Instrumentación (DTI).

A partir de la información que se obtuvo de las diferentes actividades de revisión y actualización descritas anteriormente, se procedió a actualizar, revisar e incorporar la información en los Diagramas de Flujo de Proceso (DFP) y de Tuberías e Instrumentación, siguiendo la Ingeniería de Planos, es decir, se revisaron las líneas, la consistencia de DTI con la lista de líneas, los nombres y condiciones de operación de los equipos, el arreglo de las válvulas del proceso, entre otras, de acuerdo con los procedimientos establecidos por el proyecto sometido a estudio. Como parte de la revisión de los planos de proceso se tuvo en cuenta que los mismos hayan sido realizados de acuerdo a las normas y procedimientos de dibujo.

Capítulo IV

IV Resultados y Discusión

Basado en la metodología aplicada, a continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de la evaluación del proyecto en estudio, así como el análisis realizado a los mismos.

IV.1 Reproducción de la Data de Diseño Mediante el Uso de Simuladores de Proceso

A continuación se muestra el procedimiento aplicado para llevar a cabo la reproducción de la data de proceso con los simuladores Hysys y Pro Treat TM, con la finalidad de dar cumplimiento a uno de los objetivos propuestos dentro de este Trabajo Especial de Grado.

IV.1.1 Realización del Modelo de Simulación Empleando Hysys

Para llevar a cabo la realización del modelo de simulación en Hysys, se emplearon en primer lugar las composiciones y condiciones de la corriente de entrada a la Planta de Endulzamiento de Gas Natural que fueron suministradas para el proyecto en estudio y al respecto, se hace énfasis en que tanto las composiciones y condiciones de la corriente de alimentación son datos de manejo confidencial, por lo que solo a manera informativa se incluye en este estudio una composición típica de la corriente de alimentación que será procesada. En la Tabla N° 10, se muestra una composición típica de alimentación de Gas Natural así como las concentraciones de los contaminantes dentro de la misma.

Tabla N° 10: Composición Típica de la Alimentación de Gas Natural

Corriente de Alimentación	Composición (% mol)
CO ₂	4.5 10 ⁴ (ppm)
H ₂ S	10.00 (ppm)
H ₂ O	0.0809
Nitrógeno	0.4991
Metano	71.2327
Etano	12.9429
Propano	6.3835
i-Butano	1.0382
n-butano	1.9054
i-Pentano	0.5470
n-Pentano	0.5336
Hexano	0.2276
Heptano	0.0492
Octano	0.0588

Así mismo, es necesario destacar que con el simulador de procesos de Hysys no fue posible reproducir la data de proceso estudiada, ya que para el momento de la culminación de este trabajo no se disponía de la data necesaria en el Paquete de Aminas que permita la inclusión de la piperazina como componente.

Adicionalmente, el Paquete de Aminas que posee actualmente este simulador de procesos no admite el compuesto para-xileno, el cual se encuentra dentro de la corriente de gas a tratar; y aunque el mismo se encuentre en trazas, el hecho de no poder realizar la simulación con todos los componentes que conforman esta corriente, ya no permite reproducir de forma exacta el Balance de Masa establecido por el licenciante para el caso de diseño del proceso. En la Tabla N° 11 se muestran los compuestos que si son admitidos por este paquete.

Tabla N° 11: Compuestos permitidos por el Paquete de Aminas.

Compuestos Permitidos por el Paquete de Aminas	Fórmula Química
Gases Ácidos	CO ₂ , H ₂ S, COS y CS ₂
Hidrocarburos	CH ₄ hasta C12
Olefinas	C ₂ =, C ₃ =, C ₄ =, y C ₅ =
Mercaptanos	M-Mercaptano y E-Mercaptano
No-Hidrocarburos	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO y H ₂ O
Aromáticos	C ₆ H ₆ , Tolueno, E-C ₆ H ₆ y M-Xileno

A diferencia de lo antes indicado, el Paquete de Aminas de Hysys si permite la simulación del proceso de Endulzamiento de Gas empleando aminas o mezclas de aminas, y aunque no fue posible incluir el para-xileno, se llevaron a cabo diferentes casos de simulación, con la intención de estudiar el grado de remoción que se obtiene a partir de la utilización de solventes convencionales y ver si con los mismos se puede reproducir la data de diseño.

El primer caso evaluado se basó en la utilización de MDEA como solvente único, esto con la finalidad de evaluar el comportamiento de esta amina terciaria durante el proceso. Luego se utilizó una mezcla de MDEA-MEA y MDEA-DEA en la misma proporción que plantea el Balance de Masa llevado a cabo para el caso de diseño, es decir, sustituyendo la fracción molar del compuesto activador (HEP), por MEA o por DEA según sea el caso, adicionalmente se realizaron variaciones en cuanto a la proporción de MDEA y MEA o DEA en la mezcla, sin variar la concentración del solvente, esto con el objetivo de incrementar la remoción de CO₂, ya que como se explicó anteriormente las aminas primarias y secundarias poseen una mayor selectividad hacia este compuesto.

Finalmente, y debido a que con los casos evaluados anteriormente no se obtuvo el mismo grado de remoción alcanzado por el licenciente con la amina activada, se llevaron a cabo diferentes casos de simulación en donde se realizó la variación de la concentración del solvente en la corriente de alimentación a la torre de absorción con la finalidad de poder reproducir el Balance de Masa dado. Cabe destacar que sólo se realizó este estudio con el caso en donde se logró la mayor remoción de CO₂ y de H₂S en la corriente de tope de la torre de absorción. Adicionalmente se estudió la sensibilidad del proceso frente a cambios establecidos en estudios previos como los principales promotores en la remoción de CO₂, como por ejemplo el aumento de la concentración de amina (primaria o secundaria), el incremento del flujo de amina y la disminución de la temperatura del flujo de amina que se alimenta a la torre.

Cabe destacar que para realizar la validación de los resultados obtenidos además de establecer las comparaciones entre los grados de remoción que se alcanzan tanto para el CO₂ como para el H₂S, con los valores dados por el licenciante para el caso de diseño, se realizó un gráfico el perfil térmico de la torre absorción que se mostró en la teoría con el fin de establecer si el mismo sigue la tendencia propuesta por la teoría para este tipo de procesos.

IV.1.2 Modelo Termodinámico

Para llevar a cabo la selección del modelo termodinámico más adecuado para la realización de la simulación, se tomó en cuenta que el Paquete de Aminas del simulador Hysys, cuenta con dos modelos termodinámicos conocidos como el modelo de Kent & Eisenberg y el modelo de Li-Mather, el método y la forma de cálculo de ambos modelos termodinámicos están protegidos por derechos de autor y no están disponibles para ser explorados por los usuarios del simulador, razón por la cual no se dispone de la información detallada sobre ellos, sin embargo la tabla mostrada a continuación (Tabla N° 12), sirve como guía para su aplicabilidad.

Tabla N° 12: Guía para la Selección del modelo termodinámico del Paquete de Aminas en Hysys.

Método	Fase que Admite	Forma de Cálculo	Método de Convergencia	Aplicabilidad
Kent & Eisenberg	Vapor Líquido	Basado en la interpolación y extrapolación de los valores experimentales cargados en la base de datos del simulador, calculando y corrigiendo los parámetros de actividad y fugacidad en cada etapa de equilibrio, ya que en este modelo el equilibrio líquido-vapor es considerado ideal (coeficientes de actividad y fugacidad igual a la unidad).	Alto: para datos interpolados. Medio: para datos extrapolados.	Limitada por sistemas donde exista fase de hidrocarburos.
Li-Mather	Vapor Líquido Hidrocarburo	Realiza el cálculo del equilibrio de todas las interacciones de electrolitos existentes en el sistema.	Posee una mayor dificultad de convergencia debido a los cálculos que realiza.	Recomendada para la mayoría de los casos.

Adicionalmente para la validación y uso de aplicación de la Tabla N°12, se realizaron dos corridas en donde se comparó el comportamiento de cada uno de los modelos termodinámicos proporcionados por el paquete. Esto con la finalidad de establecer su comportamiento cuando son aplicados a la torre de absorción de la planta sometida a estudio, donde se varió la concentración de amina alimentada a la torre de absorción. Es importante destacar que para ambos modelos termodinámicos las simulaciones se realizaron bajo las mismas condiciones de flujo, presión y temperatura. A continuación se muestra la figura N° 8 en donde se muestra el comportamiento obtenido.

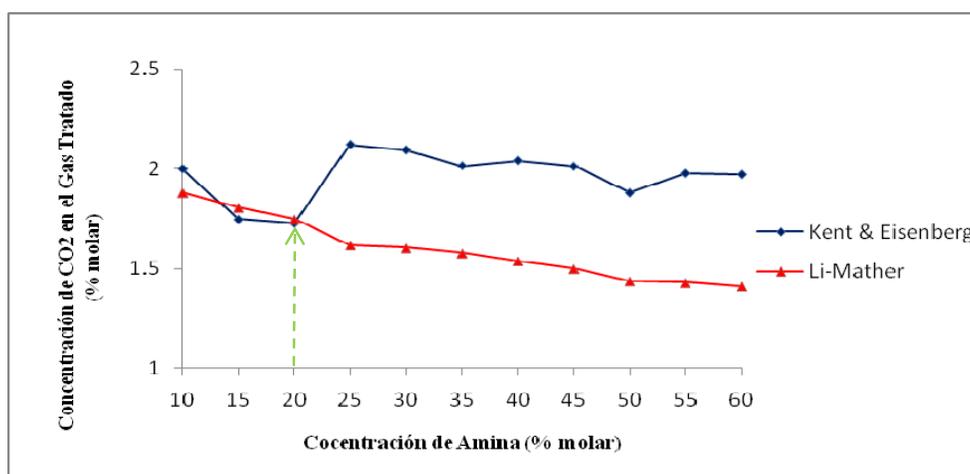


Figura N°8: Resultados obtenidos de acuerdo al modelo termodinámico aplicado en el Absorbedor de la Planta sometida a estudio.

Como se puede observar en la figura N° 8, para concentraciones mayores al 20% molar de amina, la aplicación del modelo termodinámico Kent & Eisenberg, presenta una discontinuidad en el proceso de absorción de CO_2 y por ende de remoción, lo cual puede ser resultado de las extrapolaciones realizadas por el método fuera de los rangos empíricos disponibles en la base de datos del simulador. De igual manera se puede apreciar que el modelo termodinámico de Li-Mather, posee un comportamiento lineal, debido a que éste realiza el cálculo del equilibrio en cada punto correspondiente a una concentración.

Además de estos resultados obtenidos se debe destacar que debido a la presencia de fases vapor-líquido-hidrocarburo en el separador flash que se encuentra dentro de la planta sometida a estudio, y aunado a lo descrito en la tabla N° 12 con respecto a las fases que admite cada uno de los modelos, se decidió emplear el modelo termodinámico de Li-Mather como base para la realización de la simulación.

IV.2 Evaluación de los Distintos Casos Sometidos a Estudio

A continuación se muestran los resultados obtenidos a partir del estudio realizado a los diferentes casos anteriormente mencionados.

IV.2.1 Caso N° 1: Endulzamiento de Gas Natural con MDEA como solvente

A continuación en la Tabla N° 13, se muestra la eficiencia en la remoción de CO₂ y de H₂S obtenida para el primer caso sometido a estudio en donde se utilizó únicamente MDEA como solvente, esto con el objetivo de observar el comportamiento de esta amina durante el proceso.

Tabla N°13: Concentraciones de CO₂ y de H₂S con MDEA.

Compuesto	Concentración de la Corriente de Amina alimentada a la Torre de Absorción (% mol)	Concentración de la Corriente de salida de tope de la Torre de Absorción (% mol)	Concentración de la Corriente de salida de Tope de la Torre de Absorción dada por el Licenciante (ppm)
CO ₂	0.1287	1.0	50.00
H ₂ S	0.0008	0.00	2.00
H ₂ O	88.5501	2.3	2188.00
MDEA	11.3204	0.00	0.00

Nota: la concentración de la solución de MDEA usada como alimentación a la torre de absorción es equivalente a las concentraciones del activador (HEP) y de MDEA empleadas por el licenciante para el desarrollo de su diseño.

A partir de la realización de esta simulación, se observa que aunque la MDEA puede remover parte del CO₂ contenido en la corriente de gas a tratar, su selectividad hacia la remoción de este compuesto no es alta, lo cual se considera es debido al número de sustituyentes que posee el grupo amino, ocurriendo de manera contraria para el H₂S, que se remueve incluso a un valor mucho menor que el dado por el licenciante como valor de diseño. Este resultado era de esperarse y coincide, según lo explicado en la teoría de lo que debería ocurrir con la utilización de este tipo de amina terciaria.

A continuación en la figura N° 9, se muestra el perfil térmico obtenido en la torre de absorción para este caso, graficado con la finalidad de poder estudiar su comportamiento.

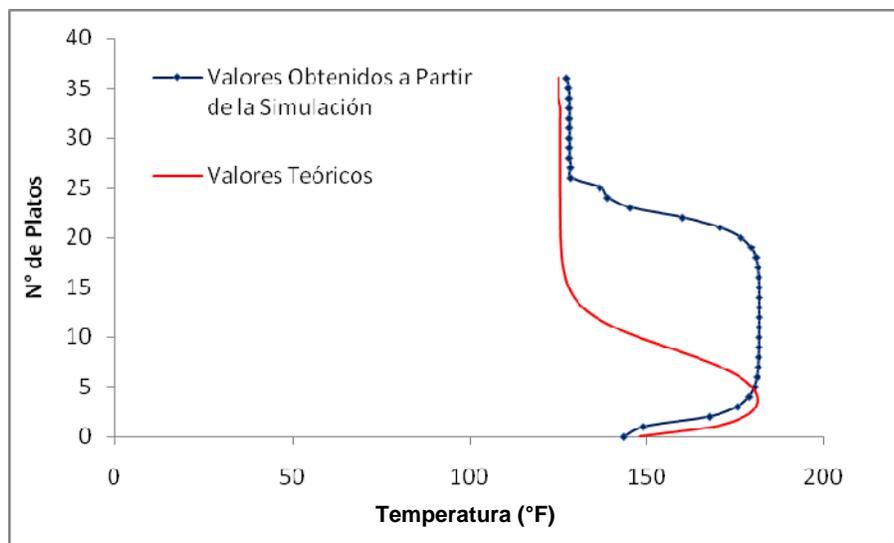


Figura N°9: Perfil térmico de la Torre de Absorción con MDEA como solvente

En la figura N° 9 se observa como el perfil térmico desarrollado en la torre de absorción con la utilización de MDEA como solvente, muestra un comportamiento que difiere de lo esperado por la teoría, esto se considera puede ser debido a varios factores: el primero de ellos es que el tiempo de contacto que debe transcurrir entre la fase de líquido y de vapor para que ocurra la remoción del CO_2 no sea suficiente, en segundo lugar se tiene el hecho de que posiblemente la concentración de amina no sea suficiente como para lograr la remoción del CO_2 a los niveles esperados y en tercer lugar este comportamiento puede atribuirse a la lenta velocidad de reacción que posee la MDEA con respecto al CO_2 .

Adicionalmente se destaca el hecho de que la remoción del H_2S es completa y rápida debido a la selectividad de este tipo de aminas por este compuesto, razón por la cual se infiere que el incremento de temperatura en el fondo de la torre de absorción se debe a la liberación de calor como producto de la remoción de este compuesto.

IV.2.2 Caso 2: Endulzamiento de Gas Natural con una mezcla de MDEA-MEA como solvente

El objetivo principal de este estudio en el que fueron analizados cuatro escenarios diferentes, es el incremento de la remoción del CO₂, empleando una mezcla de amina terciaria con amina primaria con la finalidad de reproducir la data de diseño proporcionada por el licenciante. En la Tabla N° 14 se muestran las proporciones de MDEA y MEA empleadas para cada uno de los escenarios planteados y los valores obtenidos en cuanto a la remoción de los contaminantes en cada uno de ellos.

Tabla N°14: Concentraciones de los escenarios sometidos a estudio con la mezcla MDEA-MEA como solvente.

Casos sometidos a Estudio	Concentración (% mol)	Corriente de salida de Tope de la Torre de Absorción (ppm)	Concentración de la Corriente de salida de Tope de la Torre de Absorción dada por el Licenciante (ppm)
Caso 2.1	MDEA=11.310 MEA=0.100	CO ₂ =653.70 H ₂ S =0.00	CO ₂ =50.00 H ₂ S =2.00
Caso 2.2	MDEA=9.363 MEA=1.957	CO ₂ =252.30 H ₂ S =0.00	CO ₂ =50.00 H ₂ S =2.00
Caso 2.3	MDEA=5.660 MEA=5.660	CO ₂ =201.50 H ₂ S =0.00	CO ₂ =50.00 H ₂ S =2.00
Caso 2.4	MDEA=0.100 MEA=11.310	CO ₂ =183.00 H ₂ S =0.00	CO ₂ =50.00 H ₂ S =2.00

Como se observa en la Tabla N° 14, la remoción de CO₂ se ve incrementada a medida que la proporción de MEA dentro de la mezcla aumenta, también se aprecia que en todos los escenarios a pesar de las variaciones realizadas se logró la remoción completa del H₂S.

Se debe destacar el hecho de que a pesar de lograr en la mayoría de los casos una gran remoción de este contaminante, no se llegó a la especificación dada por el licenciante como valor obtenido a partir de la utilización de la MDEA con el activador (HEP), el porcentaje de desviación en los cuatro escenarios sometidos a estudio es mayor al 100%

con respecto a lo establecido en el Balance de Masa para el caso de diseño y debido a esto no se muestra.

En la figura N° 10 se muestra el perfil térmico dentro de la torre de absorción, obtenido a partir de la simulación para cada uno de los casos sometidos a estudio. Como se puede observar en la medida que aumenta la proporción de MEA dentro de la mezcla, aumenta la temperatura en el fondo de la torre, posiblemente debido a que al incrementar la cantidad de MEA presente en la mezcla aumenta el calor de reacción y por ende la remoción del CO₂; también se puede apreciar que el pico que se produce en el fondo de la torre de absorción en el caso N° 2.1 se comporta de manera similar al caso en donde se utilizó únicamente MDEA, esto debido a la poca cantidad de MEA presente en la mezcla. De igual manera se puede observar para los diferentes casos estudiados, la temperatura de fondo de la torre de absorción se encuentra entre 152-180 °F, lo cual difiere del valor establecido por el licenciante entre un 5 y un 20 %, obteniendo el valor más cercano al propuesto por el licenciante para el Caso 2.1, en donde se obtuvo la menor remoción de CO₂, esto posiblemente debido a lo explicado anteriormente en cuanto a las distintas causas que puedan estar incidiendo para que el perfil térmico se aleje a lo que se espera según la teoría.

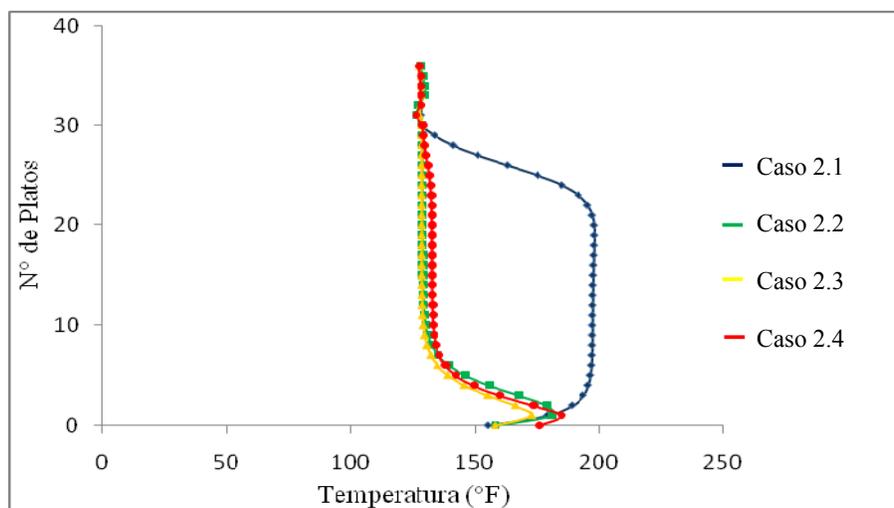


Figura N° 10: Perfil térmico con MDEA-MEA como solvente

IV.2.3 Caso 3: Utilización de MDEA-DEA como solvente

Al igual que para el caso anterior se llevó a cabo la simulación del proceso pero con la utilización de DEA en combinación con MDEA. Esto con la finalidad de incrementar la

remoción de CO₂ en la corriente de gas tratada. A continuación en la Tabla N° 15, se muestran los diferentes casos de simulación y los resultados obtenidos a partir de la misma.

Tabla N° 15: Concentraciones de los casos sometidos a estudio con la mezcla MDEA-DEA como solvente.

Casos sometidos a Estudio	Concentración (% mol)	Corriente de salida de Tope de la Torre de Absorción (ppm)	Concentración de la Corriente de salida de Tope de la Torre de Absorción dada por el Licenciente (ppm)
Caso 3.1	MDEA=11.310 DEA=0.100	CO ₂ =667.70 H ₂ S =0.00	CO ₂ =50.00 H ₂ S =2.00
Caso 3.2	MDEA=9.363 DEA=1.957	CO ₂ =272.30 H ₂ S =0.00	CO ₂ =50.00 H ₂ S =2.00
Caso 3.3	MDEA=5.660 DEA=5.660	CO ₂ =221.50 H ₂ S =0.00	CO ₂ =50.00 H ₂ S =2.00
Caso 3.4	MDEA=0.100 DEA=11.310	CO ₂ =194.00 H ₂ S =0.00	CO ₂ =50.00 H ₂ S =2.00

Como se puede observar en la Tabla N° 15, la remoción del CO₂, se incrementa a medida que aumenta la proporción de DEA dentro de la mezcla, esto al igual que en el caso estudiado anteriormente donde se empleó MEA, es lo esperado ya que la DEA es una amina secundaria que promueve la remoción de CO₂ de la corriente de gas a tratar.

El análisis realizado a partir de las simulaciones para el caso en donde se utilizó MDEA-DEA como solvente, es básicamente el mismo que para el caso anterior ya que como se observa en la figura N° 11 perteneciente al perfil térmico obtenido para cada uno de los escenarios estudiados, se aprecia que a medida que se incrementa la cantidad de DEA dentro de la mezcla, aumenta la temperatura en el fondo de la torre de absorción. Al igual que para el caso anterior estas temperaturas difieren de lo reportado por el licenciente entre un 4 y un 17 %, obteniéndose de igual manera para este caso la menor temperatura en el caso 3.1. A continuación se muestra la figura N° 11, donde se muestra dicho perfil.

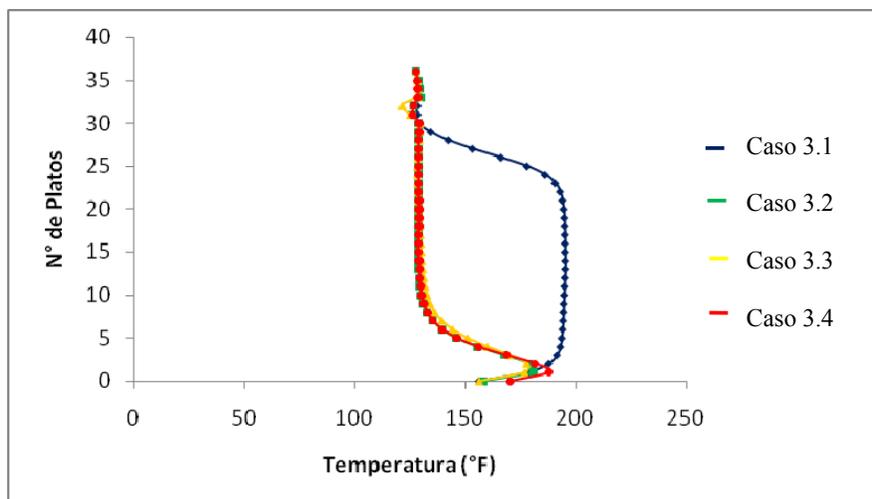


Figura N° 11: Perfil térmico con MDEA-DEA como solvente

IV.2.4 Comparación entre Solventes MDEA-MEA y MDEA-DEA

Esta comparación se realizó con la finalidad de establecer las diferencias que se encontraron entre ambas mezclas y determinar si el comportamiento de las mismas representa lo establecido en la teoría en cuanto a la basicidad de la amina, la temperatura alcanzada en el fondo la torre de absorción, los requerimientos energéticos, entre otros parámetros, que permitan la escogencia del solvente más adecuado para llevar a cabo el estudio de la sensibilidad del proceso frente a cambios operacionales como por ejemplo: el aumento de flujo de amina alimentada a la torre, el incremento en la concentración de amina y la disminución de la temperatura de amina alimentada, parámetros que según estudios previos realizados incrementan la remoción del CO_2 .

Para establecer dicha comparación se tomó como referencia los casos N° 2.4 y 3.4 estudiados para cada una de las mezclas, debido a que con los mismos se alcanzó la menor concentración de CO_2 por el tope de la torre de absorción.

En la figura N° 12, la cual muestra los perfiles térmicos obtenidos para cada una de las mezclas con el caso N° 2.4 y 3.4.

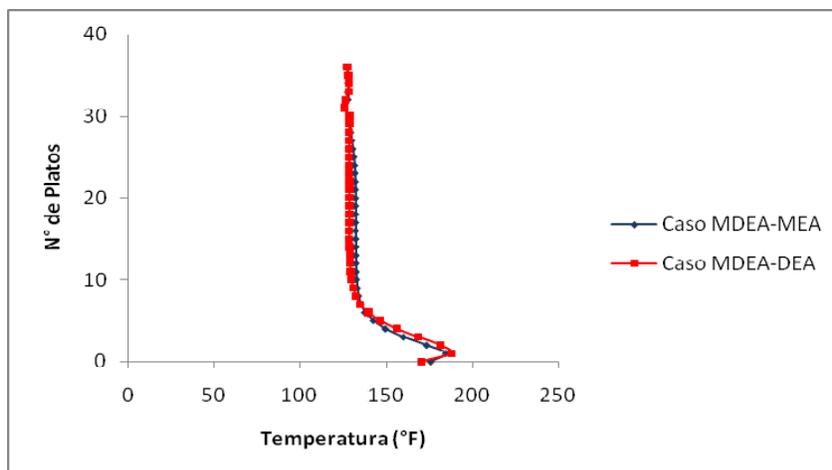


Figura N° 12: Perfil térmico con MDEA-MEA y con MDEA-DEA como solvente

En la figura N° 12 se observa que a lo largo de toda la torre de absorción, la diferencia de temperatura entre ambos casos es prácticamente despreciable, aunque esta desviación representa las diferencias entre ambas aminas, es decir, las diferencias que existen entre una amina primaria y una amina secundaria. Por ejemplo en donde se acopla MDEA-DEA, la velocidad de reacción es menor con respecto al caso en donde se acopla MDEA-MEA, esto como resultado del número de sustituyentes que posee cada una de estas aminas. Adicionalmente la temperatura de fondo para el caso de la MEA es ligeramente mayor que para el caso en donde se empleo DEA, ya que aunque la MEA remueve una cantidad similar de este contaminante dentro de la corriente de gas tratado, el calor de reacción del CO₂ con la MEA es mayor que con la DEA.

A continuación en la tabla N° 16, se observa como en el caso A, se obtiene una menor concentración del contaminante en comparación con el caso B, adicionalmente se debe hacer énfasis en que las diferencias más destacadas se encuentran en la temperatura de fondo de la torre de absorción.

Tabla N° 16: Comparación entre los casos donde se empleó MDEA-MEA (A) y MDEA-DEA (B).

Casos Estudiados	Corriente de salida de Tope de la Torre de Absorción (ppm)
Caso A (MDEA-MEA)	CO ₂ =183.00 H ₂ S =0.00
Caso B (MDEA-DEA)	CO ₂ =194.00 H ₂ S =0.00

Debido a que con los diferentes casos sometidos a estudio no se logró reproducir las especificaciones en el gas de salida, se realizó un último caso para observar la sensibilidad del proceso, en donde se aumento la concentración de amina así como también el flujo de circulación de la misma, además se realizó la disminución de la temperatura en la corriente de amina alimentada utilizando una mezcla.

IV.2.5 Estudio de Sensibilidad del Proceso con MDEA-DEA.

Para llevar a cabo este estudio se empleó como base la mezcla de MDEA-DEA, la cual se escogió al considerar que las aminas secundarias además de poseer una alta remoción de la carga ácida poseen un menor calor de reacción, y por ende menores requerimientos energéticos.

Dentro de este tipo de procesos existen parámetros que hacen variar su comportamiento; estas variables son en primer lugar el incremento de la concentración de DEA en la corriente de amina alimentada con lo cual se aumenta la remoción del CO₂, esto debido a la estequiometría de la reacción que ocurre dentro del proceso con este tipo de amina, ya que la misma se basa en una relación de uno a uno molar. En segundo lugar se tiene que el aumento del flujo de amina para incrementar la remoción del contaminante, aunque esto implique una disminución en el tiempo de contacto entre las fases líquido-vapor en el equipo, en tercer lugar tenemos la disminución de la temperatura de la corriente de amina alimentada, que como ya fue descrito en capítulos anteriores las reacciones que ocurren en este tipo de procesos son exotérmicas, razón por la cual se ven favorecidas a bajas temperaturas.

- Cambio de concentración de DEA

Debido a las ventajas operacionales en cuanto a temperatura y requerimientos energéticos para su regeneración, además de las semejanzas que se obtienen en cuanto a la cantidad de CO₂ removido en la corriente de gas tratado, con la utilización de aminas secundarias con respecto a las aminas primarias se llevará a cabo un estudio en donde se variara la concentración de amina en este caso de DEA, manteniendo la concentración con respecto a la MDEA fija, con la finalidad de reproducir los valores reportados por el licenciante. Dicho estudio se realizará a partir del caso N° 3.4 ya que fue en este caso en donde se obtuvo un mayor grado de remoción de este contaminante.

En la Tabla N° 17, se pueden apreciar la variación de concentración que se realizó en cuanto a la concentración de amina, así como también la eficiencia de remoción obtenida en la simulación realizada con este estudio.

Tabla N°17: Cambio de Concentraciones con respecto al CO₂ y a la DEA.

	Concentración de DEA (% mol)	Concentración de CO ₂ en la corriente de Tope (ppm)
Caso 1	11.31	194
Caso 2	40.00	194
Caso 3	70.00	193
Caso 4	80.00	193
Caso 5	90.00	193

Nota: para la realización de cada una de estas simulaciones se mantuvo la concentración de MDEA en 0.1% mol, adicionalmente se debe tener en cuenta que la concentración inicial del CO₂ en la corriente de gas a tratar es de 4.5 % mol.

Al llevar a cabo el estudio de sensibilidad con respecto al incremento de la concentración de DEA en la mezcla de amina, se observa que no se disminuyó la cantidad de CO₂ que se remueve en la corriente de gas tratado, lo cual se puede atribuir al hecho de que en este tipo de procesos no solamente influye la concentración de amina a emplear sino también el flujo de amina alimentada, además de la superficie y el tiempo de contacto entre ambas fases (líquido-vapor); parámetros que inciden de forma directa dentro del proceso de remoción de CO₂ y los cuales se mantuvieron constantes a lo largo de dicho estudio.

- Cambio en la cantidad de flujo de solvente

En la figura N° 13 se aprecia como con el aumento del flujo de amina se aumenta la remoción de CO₂, hasta el punto en donde con un incremento adicional del flujo de amina dicho valor no varía. Esto puede atribuirse a lo explicado anteriormente con respecto a la cantidad de parámetros que existen dentro de este tipo de proceso que tienen incidencia en el grado de remoción de CO₂.

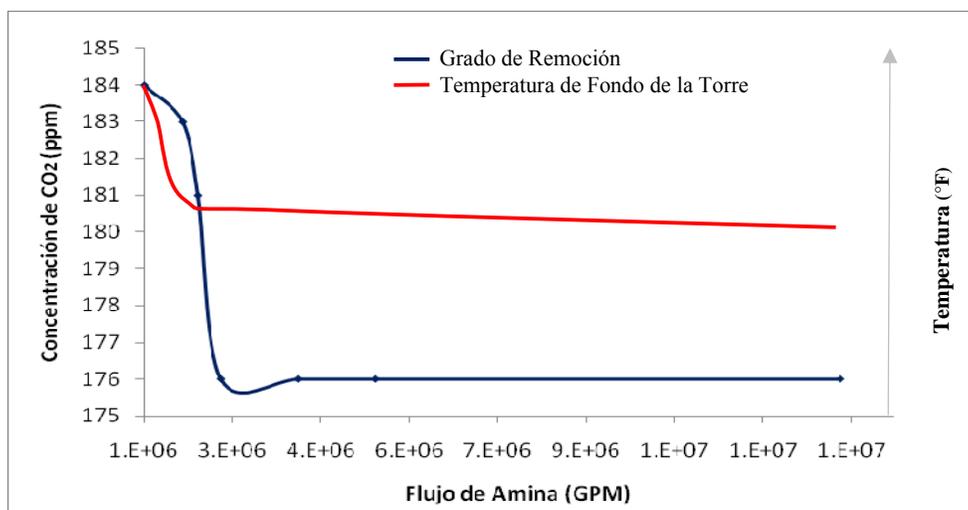


Figura N°13: Relación de CO₂ con respecto al aumento de flujo de mezcla entre MDEA-DEA

A partir de la realización de esta simulación de igual manera se pudo constatar como disminuye la temperatura de fondo de la torre de absorción a medida que se aumentaba el flujo de alimentación del solvente, es decir para el primer caso se obtuvo una temperatura aproximadamente igual a 160 °F, y a medida que se incrementaba el flujo fue disminuyendo hasta llegar a 150 °F aproximadamente, lo cual puede ser debido a que a medida que incrementa el flujo y disminuye el grado de remoción ya no hay más calor que ocasione un incremento en la temperatura de fondo y se mantiene constante al igual que la remoción que se está llevando a cabo (Ver figura N° 13).

- Disminución de la temperatura de la corriente alimentada de Amina

Generalmente el único parámetro disponible para mantener la temperatura de la torre de absorción en un valor adecuado para favorecer el proceso es la temperatura de la solución de amina pobre que se alimenta a la misma, ya que a menor temperatura se favorecen las reacciones de tipo exotérmicas que ocurren dentro de la torre, no obstante existe un límite al que se puede bajar la temperatura de la amina, ya que según los estudios realizados por Bullin y Polasek las aminas al alcanzar una temperatura de 35 °C (98.6 °F) aproximadamente, disminuye la solubilidad del CO₂ en la solución de amina y disminuye, en consecuencia, la remoción de CO₂ de la corriente de gas a tratar, lo cual hace que la variación de este parámetro se encuentre limitado por las propiedades físicas del solvente.

Al llevar a cabo la simulación se pudo observar que a medida que se disminuía la temperatura se aumentaba la remoción de CO₂, hasta el punto en que la absorción disminuía cuando la solución de amina alcanzaba una temperatura de 99 °F, con lo cual se comprueba lo establecido por los investigadores anteriormente citado. A continuación en la figura N° 14 se observa lo anteriormente descrito.

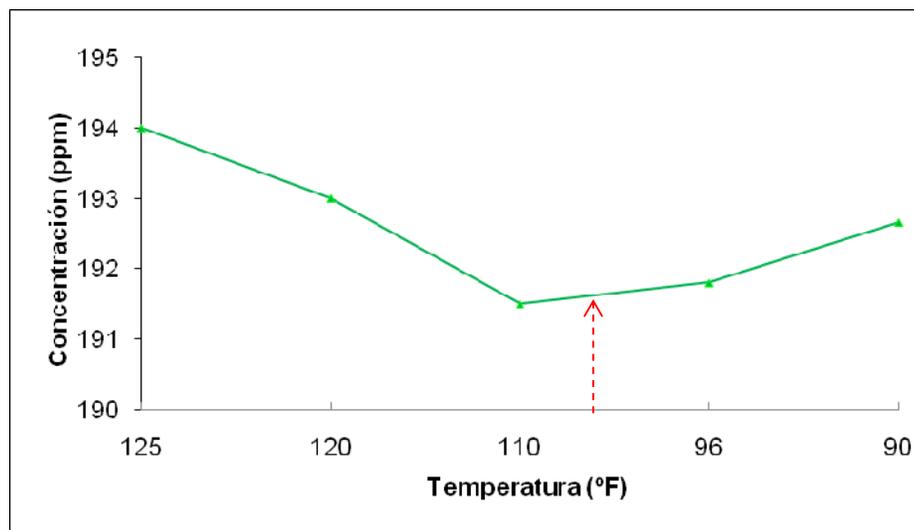


Figura N° 14: Remoción de CO₂ con respecto a la disminución de la temperatura

IV.3 Realización del Modelo de Simulación empleando el Simulador Pro Treat™

Con la finalidad de llevar a cabo la reproducción de la data de proceso proporcionada por el licenciante, se llevó a cabo la simulación del proceso con la utilización del simulador Pro Treat™. Se destaca en primer lugar que las condiciones de alimentación empleadas para la simulación (presión, temperatura y flujo) son las mismas establecidas por el licenciante para llevar a cabo el diseño de la planta sometida a estudio, así mismo, a continuación se indican las premisas que sirvieron de base para llevar a cabo la simulación:

1.- Dentro de los compuestos que maneja el simulador no se encuentra la Hidroxietyl piperazina (HEP), sin embargo debido a las investigaciones realizadas para llevar a cabo este Trabajo Especial de Grado, se sabe que la base de este compuesto es la piperazina, la cual si se encuentra dentro de las base de datos y que las diferencias existentes entre un compuesto y el otro es la adición del grupo hidroxilo, el cual representa un incremento en el peso molecular del compuesto en comparación con la piperazina y que por ende aunque

puede afectar las propiedades de la mezcla, se asume que el proceso debe comportarse de manera similar.

2.- Dado que dentro de la data establecida en el simulador para llevar a cabo el modelaje de este tipo de plantas no se contempla la presencia de hidrocarburos mayores a los octanos (Nonano, decano, undecano, etc.) que si están presentes en el gas de alimentación (considerados en el estudio), y a que el simulador no permite la creación de un compuesto hipotético, se recurrió al artificio de representar dichos componentes dentro del gas de alimentación, adicionándole a la cantidad de octano presente en la corriente de gas la porción equivalente a estos compuestos, incrementándose su composición en un porcentaje menor a 1%, debido a que estos compuestos se encuentran en muy bajas proporciones.

3.- Dado que dentro de los equipos que permite usar el simulador no se encuentran disponibles los enfriadores por aire y en la planta sometida a estudio si se consideran estos equipos para la simulación, se recurrió al artificio de representar estos equipos como intercambiadores de calor de tipo tubo y carcasa, usando agua como medio de enfriamiento.

4.- El modelo termodinámico empleado para llevar a cabo la simulación es Deshmukh-Mather, ya que este modelo es el único que maneja dicho simulador. y que como se explicó anteriormente en el marco teórico, se basa en la transferencia de masa y energía que ocurre plato a plato dentro de las torres de absorción y de regeneración. Adicionalmente la data experimental que posee este simulador para llevar a cabo los cálculos durante el modelaje de este tipo de plantas se encuentra protegido por derechos de autor y no se encuentran disponibles para los usuarios.

Adicionalmente, además del estudio de reproducción de la data del proceso empleando la aMDEA, con el uso de este simulador se estudió la sensibilidad del proceso frente a cambios establecidos en estudios previos. Esto, con la finalidad de observar su comportamiento en cuanto al mejoramiento o no del grado de remoción de CO₂, variando algunas de las condiciones del proceso especificadas por el licenciante. Estos estudios se basaron en primer lugar en la disminución del diámetro de la torre de absorción, en segundo lugar la disminución de la cantidad del compuesto activador (piperazina) y por último en la disminución de la temperatura de la corriente de amina pobre alimentada a la torre de absorción. Finalmente, se llevaron cabo diferentes simulaciones en donde se emplearon mezclas de solventes convencionales (MDEA-MEA y MDEA-DEA) en la misma proporción utilizada en el caso de diseño en cuanto a la cantidad de MDEA y HEP presentes en la mezcla, esto, para comparar y poder observar de forma práctica las

bondades de la piperazina (HEP) como compuesto activador en comparación con las mezclas de aminas convencionales.

Cabe destacar que en todos estos estudios que se hicieron, se tuvo en cuenta que para la validación de los resultados obtenidos además de establecer las comparaciones entre las concentraciones obtenidas tanto para el CO₂ como para el H₂S, con los valores dados por el licenciante para el caso de diseño, se graficó el perfil térmico de la torre de absorción con el fin de establecer si el mismo sigue la tendencia propuesta por la teoría para este tipo de procesos.

IV.3.1 Resultados del Estudio con el Simulador de Procesos Pro Treat™

En la Tabla N° 18 se muestra el grado de remoción de CO₂ y de H₂S obtenido a partir de la simulación realizada con el simulador Pro Treat™ considerando los parámetros del proceso usados por el licenciante para el caso de diseño de la Planta de Endulzamiento con aminas considerada en este estudio.

Tabla N°18: Comparación de Concentraciones de CO₂ y de H₂S con MDEA y Piperazina.

Compuesto	Corriente de Amina alimentada a la Torre de Absorción (% mol)	Corriente de salida de tope de la Torre de Absorción (ppm)	Corriente de salida de Tope de la Torre de Absorción dada por el Licenciante (ppm)
CO ₂	12.870	52.0	50.00
H ₂ S	0.0008	0.00	2.00
H ₂ O	88.5501	2186.00	2188.00
Piperazina	1.9572	0.00	0.00
MDEA	9.3632	0.00	0.00

Como se observa en la Tabla N° 18 con el uso de la piperazina, se logró alcanzar el valor reportado por el licenciante, con la ventaja de que la remoción de H₂S presente en dicha corriente es mayor a lo esperado por el mismo. Esto último, se puede atribuir a que la cantidad de H₂S presente en la corriente de gas de alimentación es baja y el solvente empleado para llevar a cabo este proceso es la MDEA, la cual es una amina terciaria que posee una alta selectividad para la remoción de este compuesto.

Lo más importante a destacar en la Tabla N° 18, es el hecho de alcanzar la especificación dada para el CO₂, ya que con esto se demuestra que lo establecido por la

teoría en cuanto al uso de la piperazina es correcto, además de que se corrobora el diseño del proceso establecido por el licenciante con respecto al uso de esta tecnología.

En la figura N° 15 se muestra la comparación entre el perfil térmico arrojado por la simulación en comparación con lo establecido por la teoría.

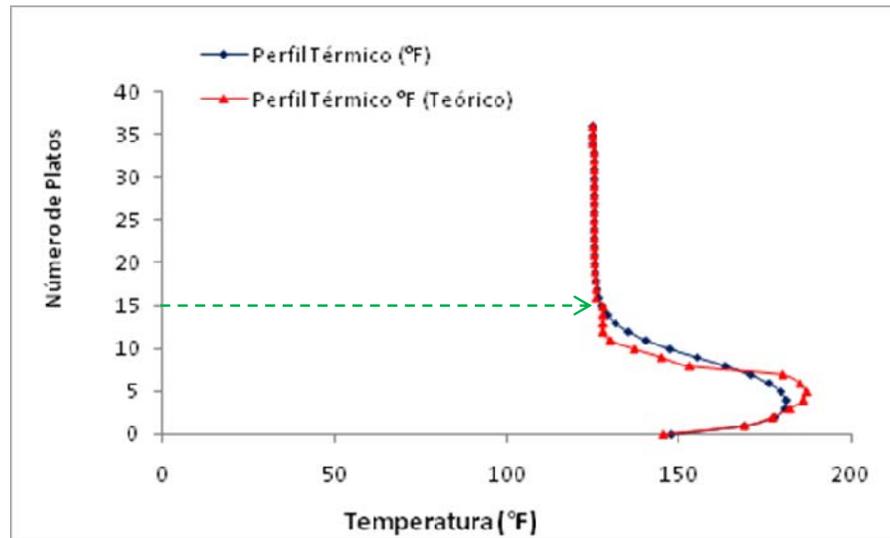


Figura N° 15: Perfil Térmico de la torre de Absorción con la utilización de MDEA y Piperazina.

En la figura N° 15, se observa como el proceso con la utilización de la mezcla de MDEA y piperazina reproduce lo establecido por la teoría que se usa como base para el desarrollo del perfil térmico dentro de la torre de absorción. Adicionalmente también se puede observar, como la temperatura alcanzada los platos del fondo pertenecientes a la torre de absorción para el caso en el que se están empleando solventes formulados es menor que la temperatura alcanzada cuando se están empleado solventes convencionales. Esto puede ser debido, a que con el uso de aminas formuladas a pesar de incrementar el grado de remoción de CO₂ la temperatura no se ve incrementada por la adición de la piperazina a la mezcla.

IV.3.2 Estudio de Sensibilidad del Proceso

Como se indica anteriormente en este tipo de procesos existen parámetros frente a los cuales el mismo puede variar su comportamiento y debido a esto a continuación se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de sensibilidad del proceso con la finalidad de observar su comportamiento.

- Disminución del Diámetro de la Torre de Absorción

Este estudio se llevó a cabo con la finalidad de poder establecer la importancia que poseen cada una de las variables que intervienen dentro de este tipo de procesos, en este caso en específico la variable a ser modificada es el diámetro de la torre, ya que este influye sobre la superficie de contacto entre ambas fases; debido a esto se infirió que al disminuir el diámetro de la torre se incrementaría la cantidad de CO₂ removido de la corriente de gas alimentada ya que aumenta la cantidad de líquido retenido en cada uno de los platos, razón por la cual se disminuyó gradualmente el diámetro establecido como base para el diseño de este equipo, con la finalidad de poder observar el comportamiento en cuanto a la remoción de CO₂ se refiere. A continuación en la Tabla N° 19 se muestran los resultados obtenidos a partir de estas simulaciones.

Tabla N° 19: Cambio en el Diámetro de la Torre de Absorción.

	Diámetro (ft)	Concentración de CO₂ en la corriente de Tope (ppm)
Caso de Diseño	14.98	52.00
Caso 1	11.00	50.11
Caso 2	8.00	33.30
Caso 3	6.00	25.60

Como se observa con la Tabla N° 19 la concentración de CO₂ disminuyó a medida que se disminuía el diámetro de la torre de Absorción, lo que quiere decir que la hipótesis planteada con respecto a la influencia del diámetro de la torre y el tiempo de contacto entre las fases (líquido-vapor) y por ende en la remoción de CO₂ es válida.

- Disminución de la Cantidad de Piperazina dentro de la mezcla de Amina

Esta variación se realizó debido a la importancia que tiene dentro de este proceso la utilización del compuesto activador (piperazina), ya que como se explicó en el marco teórico la piperazina es la que lleva a cabo el proceso de remoción del CO₂, razón por la cual se decidió disminuir la cantidad de piperazina dentro de la mezcla con la finalidad de

observar la sensibilidad del proceso frente a este tipo de cambio. Se debe destacar que las condiciones del proceso que se utilizaron fueron las mismas establecidas por el licenciante, que se mantuvo la concentración constante durante todas las simulaciones y para el estudio sólo se varió la proporción existente entre la MDEA y el compuesto activador.

En la Tabla N° 20 se muestran los resultados que se obtuvieron a partir de este estudio.

Tabla N° 20: Cambio de Proporción de Piperazina en la mezcla.

Casos Evaluados	Concentración de Piperazina y MDEA (% mol)		Concentración de CO ₂ en la corriente de tope de Torre de Absorción (ppm)
	Piperazina	MDEA	
Caso de Diseño	Piperazina = 1.9572	MDEA = 9.3632	52.00
Caso 1	Piperazina = 1.700	MDEA = 9.6211	55.06
Caso 2	Piperazina = 1.5	MDEA = 9.8204	58.46

Como se observa en la Tabla N° 20, a medida que se disminuye la cantidad de piperazina en la mezcla, aumenta la cantidad de CO₂ en la corriente de tope de la torre de absorción, con lo cual se concluye que la cantidad de piperazina es determinante para conseguir la especificación de salida del gas propuesta por el licenciante.

- **Disminución de la temperatura de la corriente de Amina que se Circula**

Para la realización de este estudio se tomó en cuenta la importancia que tienen las reacciones que ocurren durante el proceso, es decir, dentro de este tipo de procesos ocurren reacciones de tipo exotérmicas, las cuales se ven favorecidas con la disminución de la temperatura de las corrientes de alimentación.

Luego de observar los esquemas de control propuestos por el licenciante para el desarrollo de su diseño, se observó que la temperatura de la torre de absorción es controlada con la corriente de amina pobre proveniente del tanque de reposición de amina, debido a esto se decidió llevar a cabo diferentes casos de simulación en donde se disminuyó la temperatura en la corriente de amina alimentada con la finalidad de observar el comportamiento del proceso referente a la remoción del CO₂. A continuación en la Tabla N° 21 se encuentran los resultados obtenidos.

Tabla N°21: Variación de la Temperatura de la corriente de Amina.

Temperatura de la Corriente de Amina (°F)	Concentración de CO ₂ en la corriente de Tope de la Torre de Absorción (ppm)
125.4	52.00
120.0	43.32
80.0	35.26
60.0	38.46

Como se aprecia a partir de la tabla N° 21, se comprueba una vez más la hipótesis establecida por los investigadores Bullin y Polasek con respecto a la temperatura y la disminución del grado de solubilidad del CO₂ en la amina, sin embargo cuando se están empleando solventes formulados se observa como se puede disminuir la temperatura hasta 80 °F aproximadamente y seguir disminuyendo la cantidad de CO₂ en la corriente de gas tratado.

IV.3.3 Comparación entre la Mezcla de MDEA-Piperazina, MDEA-MEA y MDEA-DEA

Para llevar a cabo estas simulaciones se utilizaron las mismas condiciones en cuanto a presión, temperatura y flujos dentro del proceso, así como también la misma cantidad de MDEA que empleó el licenciante en el caso de diseño. La única diferencia con respecto al caso de diseño se encuentra en que la cantidad de piperazina alimentada fue sustituida por MEA o DEA según sea el caso con el cual se esté realizando la simulación. En la Tabla N° 22 se muestran los resultados obtenidos a partir de estas simulaciones.

Tabla N°22: Comparación entre MDEA-HEP, MDEA-MEA y MDEA-DEA.

Caso Sometido a Estudio	Concentración de CO ₂ en el gas Tratado (ppm)	Temperatura en el Fondo de la Torre de Absorción (°F)
MDEA-HEP	53.00	145.00
MDEA-MEA	248.00	156.50
MDEA-DEA	270.30	150.00

En la tabla N° 22 se observan claramente las diferencias existentes entre la utilización de solventes formulados y los solventes convencionales. Se debe destacar el hecho de que la piperazina incrementa la remoción del CO₂ en un porcentaje mayor a 100% con respecto al resto de las mezclas de aminas. Adicionalmente se observa que a pesar de este incremento la temperatura alcanzada en el fondo de la torre de absorción es menor en comparación con el resto de las mezclas, esto puede ser explicado a través del mecanismo de reacción que ocurre dentro del proceso y el cual fue detallado en el marco teórico, en donde se relata que la piperazina lleva a cabo el proceso de remoción de CO₂ y que luego de darse la reacción en donde se forma el carbamato de piperazina, el CO₂ es liberado en la MDEA, aunque este tipo de reacción es exotérmica la velocidad con la que esta ocurre es muy alta y por ende la temperatura de fondo de la torre se asemeja más a la temperatura alcanzada cuando se emplean aminas terciarias dentro del proceso.

IV.4 Resultados Obtenidos a partir de la Revisión de la Ingeniería Básica recibida

A continuación se realizará una breve descripción de los parámetros evaluados dentro de la planta sometida a estudio, así como también los casos operacionales existentes dentro de la planta, la revisión realizada a los equipos principales y por último las desviaciones encontradas a partir de dicha revisión.

En general los parámetros evaluados o revisados para cada uno de los equipos se encuentran en el anexo N° 1. A continuación se muestran los casos operacionales existentes dentro de la planta sometida a estudio.

IV.4.1 Casos Operacionales de la Planta de Endulzamiento de Gas Natural en Estudio

En el diseño de la Planta de Endulzamiento de Gas Natural sometida a estudio se consideraron cuatro casos operacionales. Esto con la finalidad de abarcar todos los posibles escenarios operacionales que pueden presentarse cuando la misma se encuentre en funcionamiento. Inicialmente la planta se diseñó con un caso denominado “caso de diseño”, el cual se basa en un gas de alimentación con una composición de 4,5% molar de CO₂. Esto se considera como un caso hipotético en el que se incrementa la máxima cantidad de CO₂ especificada por el licenciante en un 20%.

A continuación, en la Tabla N° 23, se indican los casos operacionales contemplados para el diseño de la Planta de Endulzamiento de Gas Natural en estudio:

Tabla N° 23: Casos Operacionales existentes dentro de la Planta de Endulzamiento de Gas.

Caso	Descripción	Composición de CO ₂ (%mol)
A	Caso de Diseño	4.500
B	Caso de Riqueza Máxima	3.580
C	Caso de Riqueza Media	3.027
D	Caso de Baja riqueza o Pobre	2.835

Las composiciones de cada una de las alimentaciones de gas de entrada a la planta para cada uno de los casos son los considerados en las bases y criterios de diseño de la planta de Endulzamiento de Gas Natural en estudio.

A partir de los casos operacionales anteriormente descritos, a continuación se realizará una breve descripción de todos los documentos, así como de los equipos evaluados durante la revisión de la ingeniería básica teniendo en cuenta las bases y criterios establecidos para el proyecto en estudio.

IV.4.2 Revisión del Balance de Masa y Energía de la Planta sometida a estudio

El Balance de Masa y Energía es un documento que se genera a partir de las simulaciones del proceso y posee las principales características y propiedades de cada una de las corrientes que intervienen dentro de un proceso, adicionalmente dentro de este

documento se encuentran las condiciones normales de operación (temperatura, presión y flujo) de cada una de estas corrientes; este tipo de documento.

Dentro de los aspectos que se revisaron para este documento se tienen:

- 1.- La numeración de las corrientes dentro del Balance de masa se debe encontrar ubicada de forma secuencial con respecto al Diagrama de Flujo de Proceso de la Planta sometida a estudio.
- 2.- Cada una de las corrientes debe tener: fase (líquido, vapor o mezcla de fases), las condiciones de operación de diseño (temperatura, presión, entre otros), flujo másico y/o volumétrico, la composición de las corrientes en fracción molar, las propiedades físico-químicas tales como la densidad, la viscosidad, entalpía, entre otras.

En el anexo N° 2 se encuentran los resultados obtenidos a partir de la revisión realizada a cada uno de los Balances de Masa planteados por el licenciante para la realización de su diseño. En la misma se puede constatar que no se encontró ningún tipo de desviación con las normas establecidas para este proyecto.

IV.4.3 Revisión de Los Diagramas de Flujo de Proceso de la Planta de Endulzamiento de Gas Natural

Los Diagramas de Flujo de Proceso (DFP) son planos que se basan en una representación esquemática de las secuencias en que se lleva a cabo el proceso y los equipos y las corrientes principales de proceso que lo integran. Además, contienen información básica sobre la filosofía de operación y control, las principales características de diseño y se destacan información de las corrientes que son extraídas del Balance de Masa y Energía.

La revisión y actualización de estos diagramas se realizó en cinco fases:

- 1.- Se hizo la verificación del cumplimiento de las normas de dibujo establecidas por el proyecto para la realización de los planos. Dentro de este paso se contempló la revisión del uso correcto de la simbología para cada equipo, que el sentido del flujo de las líneas principales de proceso fuese fijado de izquierda a derecha, que se respete la correcta conectividad entre los diagramas, que el sentido de flujo para todas las líneas sea el correcto, que se haya empleado la simbología establecida para el proyecto en estudio y que la numeración de las corrientes sea consistente con la indicada en el Balance de Masa y Energía y en la simulación., entre otras actividades.

- 2.- Se revisó que la información sobre cada uno de los equipos que se encuentran dentro de los DFP estuviese acorde a la información reflejada en la Hoja de Datos preparada para cada uno de los equipos que se encuentra dentro del proceso. Dentro de la información que se revisó se tiene el Tag o etiqueta de identificación del equipo, la descripción y las dimensiones del mismo, las condiciones a las que opera y que tengan indicado los detalles de los internos en este caso para todas las columnas que se encuentran dentro del proceso.
- 3.- Se verificó que el Balance de Mas mostrado en el DFP se encuentre acorde con el Balance de Masa y Energía del proceso.
- 4.- Se revisó que de las notas y observaciones que se encuentran dentro del DFP con la finalidad de que las mismas sean claras y consistentes con la información a la cual hacen referencia.
- 5.- Se realizó la verificación de los principales lazos de control existentes dentro del proceso, de manera que los mismos estén señalados de forma correcta y de acuerdo a la filosofía de control y operación que se considere para la planta sometida a estudio, indicándose la variable controlada, las señales de control y el elemento final de control.

En el anexo N° 3 se observan los resultados obtenidos a partir de la revisión realizada a los Diagramas de Flujo de Proceso suministrados por el licenciante con la realización de su diseño. En los mismos se puede constatar las desviaciones que pueden encontrarse con respecto a la ingeniería desarrollada por el licenciante. A continuación se detallan las desviaciones más importantes que se encontraron a partir de dicha revisión.

Según las normas establecidas por la empresa para llevar a cabo la elaboración de los Diagramas de Procesos, las corrientes de proceso deben tener la mínima cantidad posible de cambios de dirección, así como también la ubicación de los rombos que contienen la numeración de las mismas deben estar ubicado preferiblemente encima de las líneas horizontales, o a la izquierda de las líneas verticales.

Adicionalmente se observó que la información contenida referente a los equipos que se encuentran ubicados dentro del Diagrama de Flujo de Proceso, no muestran la información requerida según las normas establecidas para llevar a cabo la elaboración de este tipo de planos. Por ejemplo: los equipos además de mostrar el tag o etiqueta de identificación del equipo acorde al servicio que presta, debe contener la capacidad del mismo si se trata de un tanque de almacenamiento o el duty o calor intercambiado si se trata de un intercambiador.

IV.4.4 Revisión de Los Equipos Principales de la Planta de Endulzamiento de Gas Natural

Como se explicó anteriormente en las secciones II.7 y II.8, la Planta de Endulzamiento de Gas Natural sometida a estudio se encuentra conformada por dos torres de absorción o contactoras, las cuales son idénticas y trabajan de forma paralela, adicionalmente posee tres separadores gas-líquido, un intercambiador de placas, cuatro enfriadores por aire, una torre de regeneración común para ambas torres de absorción, cuatro rehervidores tipo Kettle, un acumulador y un tanque de almacenamiento.

A continuación se muestra una breve descripción de los equipos, de los parámetros que fueron revisados en cada uno de ellos y las desviaciones encontradas como producto de esta revisión.

IV.4.4.1 Separadores

En los anexos N° 4, se encuentran los resultados, las bases, premisas se encuentran en el anexo N° 9 y las ecuaciones empleadas para llevar a cabo el cálculo del volumen normal de operación, el volumen de emergencia, la relación entre la longitud y el diámetro de cada uno de los separadores y por último el dimensionamiento de las boquillas se encuentran en el mismo capítulo pero en el anexo N° 13.

Dentro de los parámetros revisados para los separadores se encuentran: el Tag o etiqueta de identificación del equipo, las descripción del mismo, la orientación, el caso de diseño empleando para su dimensionamiento, el flujo másico manejado por el recipiente, las propiedades de los fluidos, la temperatura y presión de diseño y operación, las dimensiones del recipiente, la relación L/D, los tiempos de residencia, la velocidad en las boquillas de proceso y los diámetros de las boquillas de instrumentos, venteo, drenaje y de las conexiones auxiliares.

A continuación se detallan las desviaciones más importantes que se encontraron con respecto a las normas y prácticas comunes de diseño:

Al realizar la revisión del Separador de Gas Endulzado que se encuentra en el tope de la torre de Absorción, se observó que existe un proceso continuo por el tope del mismo y uno discontinuo por el fondo, lo cual se debe a que la cantidad de líquido que maneja dicho separador es muy baja con respecto a la cantidad de gas que se le separa. Debido a esto, aguas abajo de este recipiente se especificó una válvula de control con el objeto de

controlar el nivel de líquido para garantizar así su correcto funcionamiento. Al realizar los cálculos relacionados con el tiempo de residencia de líquido en el separador, se observó que este tiempo excedía lo establecido en las Bases y Criterios de Diseño para el proyecto en estudio. Debido a esto y a la experiencia que se tiene dentro de **Inelectra** con respecto a este tipo de procesos, se sugirió, cambiar la estrategia de control y evaluar la colocación de una válvula On/Off en sustitución de la válvula de control con lo cual se permitiría un mejor control para desalojo del líquido del separador y mantener el nivel operativo del mismo. En la figura N° 16, se muestra un esquema del arreglo tal como es considerado por el licenciante y la modificación que se le recomienda.

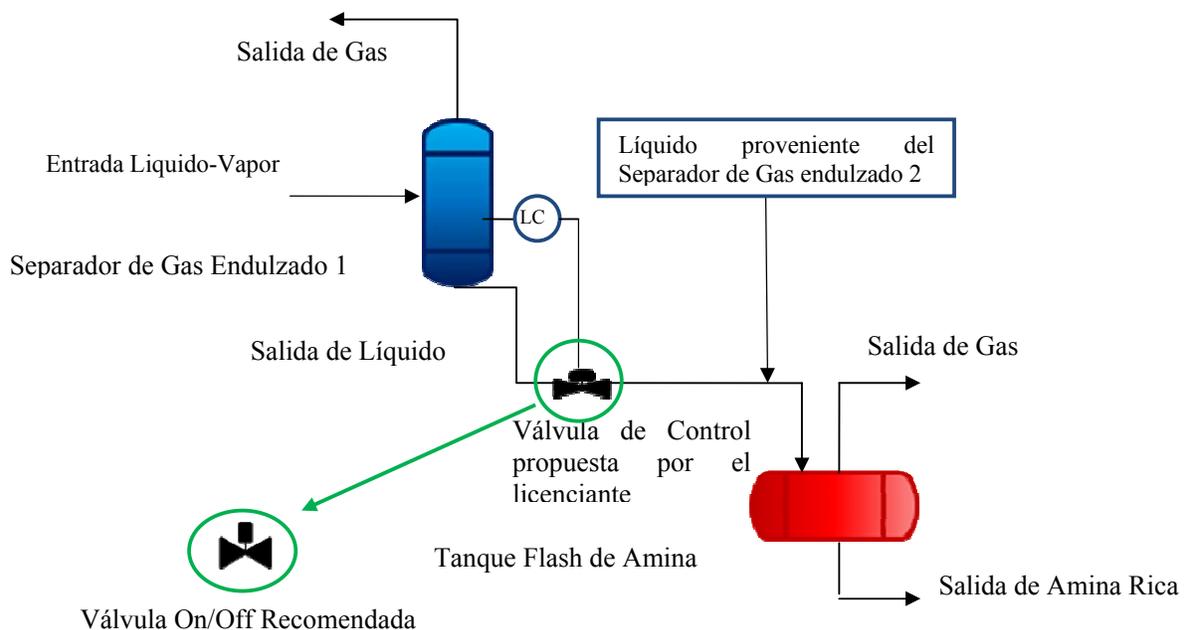


Figura N° 16: Esquema de Control entre el Separador de Gas Endulzado y el Tanque Flash de Amina.

IV.4.4.2 Intercambiadores de Calor

Los intercambiadores de calor son equipos que por definición son diseñados para transferir calor entre dos fluidos. Dentro de la Planta de Endulzamiento de Gas Natural sometida a estudio, se encuentran cuatro areoenfriadores, un intercambiador de placas y un rehervidor tipo kettle, los mismos se revisaron en el siguiente orden:

Intercambiador de Placas

Estas unidades consisten en un conjunto de placas generalmente de acero al carbono muy delgadas y corrugadas, mantenidas juntas en un armazón y selladas en sus bordes, para prevenir fugas hacia fuera, por una empacadura compresible, a través de los cuales se hacen pasar los fluidos. El fluido caliente y el frío siguen pasos alternos y el calor es transferido a través de las placas con una resistencia térmica relativamente baja.

En la práctica, las diferencias de temperatura aprovechables para un intercambiador de placas son tan bajas como 1 °C, haciéndolo ideal para alta recuperación de energía. En cuanto a las limitaciones de diseño para estos equipos, se incluyen que estos resisten una presión máxima de 25 atmósferas (367 psi) y temperaturas de alrededor de 300 °C (572 °F).

Los parámetros evaluados durante la revisión del intercambiador de placas que se encuentra dentro de la planta sometida a estudio fueron los siguientes: el Tag o etiqueta de identificación del equipo, las descripción del mismo, la capacidad de diseño, el caso de diseño empleando para su dimensionamiento, duty o calor intercambiado, flujo másico manejado, la caída de presión permisible, las propiedades de los fluidos, la temperatura y presión de operación y diseño, y el factor de sobrediseño.

Los resultados de dicha revisión se encuentran en el anexo N° 5, y en el mismo se puede constatar que no fueron encontradas desviaciones relevantes a partir de la revisión

- Enfriadores por Aire

Un enfriador por aire está conformado por uno o más ventiladores y de uno o más haces de tubos para la transferencia de calor, los cuales están ubicados sobre una estructura común.

Los parámetros revisados y evaluados en los enfriadores por aire fueron los siguientes: el Tag o etiqueta del equipo, las descripción del mismo, la capacidad de diseño de los tubos, el caso de diseño empleando para su dimensionamiento, duty o calor intercambiado, flujo másico manejado, las propiedades de los fluidos, la temperatura y presión de diseño y operación, factor de sobrediseño y la caída de presión permisible.

En el anexo N° 6, se encuentran los resultados, en el N° 9 las bases y premisas empleadas para llevar a cabo la revisión de estos equipos, en las cuales se pueden constatar las desviaciones que fueron encontradas.

A continuación, se detallan las desviaciones más importantes que fueron encontradas: en primer lugar en las notas pertenecientes a la hoja de datos del Enfriador de Gas Dulce referidas al porcentaje de sobrediseño en cuanto al calor no se corresponden con lo establecido en las premisas empleadas para llevar a cabo la revisión, ya que en las mismas se establece que para enfriadores por aire con condensación se debe tener un 20% de la carga máxima de operación y no un 10% como se encontró en la hoja de datos.

En segundo lugar las propiedades de los fluidos que se reportan en la hoja de datos del Condensador de Tope no se corresponden con el Balance de Masa establecido por el licenciante para llevar a cabo el diseño. Al respecto luego de llevar a cabo la simulación, se estableció que los valores reportados en el balance de masa son los correctos para especificar esa corriente y que por ende se debe corregir la hoja de datos de este equipo.

- **Rehervidores**

En general los rehervidores son intercambiadores de calor que se encuentran conectados a la base de una columna o torre de destilación o regeneración, que proporcionan el calor necesario para hervir y devolver el vapor al fondo de la columna y permitir así que se lleve a cabo el proceso.

Para llevar a cabo la revisión de los rehervidores utilizada en la planta en estudio se debió identificar en primer lugar el tipo de rehervidor seleccionado, así como también el arreglo hidráulico del circuito de fondo asociado.

En el anexo N° 13, se encuentran las ecuaciones empleadas para llevar a cabo dicha revisión.

A partir de la revisión se observó que las alturas que fueron especificadas por el licenciante no son las adecuadas según los cálculos de verificación realizados para el caso de diseño ya que estas alturas son menores a las que se requieren según los criterios de diseño, debido a esto será necesario realizar ciertas modificaciones en cuanto a las alturas de los circuitos de alimentación y salida del rehervidor para proveer al sistema de mayor altura estática y garantizar la fuerza impulsora que se requiere.

IV.4.4.3 Tanque de Almacenamiento

El tanque de almacenamiento se usa como depósito para contener una reserva suficiente de la amina que se circula en la planta en estudio.

Dentro de los parámetros revisados y evaluados para este equipo se encontraron: el Tag o etiqueta de identificación del equipo, la descripción del mismo, la capacidad de diseño, los niveles del tanque, la velocidad en las boquillas de proceso, la temperatura y presión de diseño y operación, las dimensiones del recipiente, flujo másico manejado, las propiedades de los fluidos, los tiempos de residencia y los diámetros de las boquillas de instrumentos, venteo, drenaje y de las conexiones auxiliares.

En el anexo N° 7 se encuentran los resultados, y en el anexo N° 11 las bases y premisas empleadas para llevar a cabo la revisión de este tanque.

Dentro de las desviaciones encontradas se destaca el volumen de diseño del tanque, el cual excede lo establecido dentro de las Bases y criterios de diseño, en donde se establece que el mismo debe ser suficiente para cumplir el tiempo de operación entre el nivel el Nivel Alto de Líquido (NAL) y el Nivel Bajo de Líquido (NBL) que debe ser de 5 minutos cuando se están empleando bombas a la descarga del tanque. Aunque el valor especificado es alto, con respecto a los criterios de diseño, luego de realizar el análisis correspondiente se llegó a la conclusión que se puede considerar adecuado para el proceso, ya que este equipo debe tener capacidad suficiente para poder reponer en el tiempo la amina que se consume, además que en el mismo se deberá contener todo el volumen del sistema cuando se requiera por contingencia hacer la descarga del mismo.

VII.4.4.4 Torres de Absorción y Regeneración

Los parámetros evaluados durante la revisión de estos equipos fueron los siguientes: Tag o etiqueta de identificación del equipo, la descripción del mismo, caso de diseño utilizado, propiedades de los fluidos, la temperatura y presión de diseño y operación, el dimensionamiento de las torres, la elevación de las mismas, los tiempos de residencia, el tamaño de las boquillas de proceso y los diámetros de las boquillas de instrumentos, venteo, drenaje y de las conexiones auxiliares.

En el anexo N° 8 se encuentran los resultados y en el anexo N° 10, las bases y premisas empleadas para llevar a cabo dicha revisión.

Las desviaciones encontradas en la revisión de estos equipos son las siguientes: con respecto a los niveles especificados en el esquema mostrado en la hoja de datos de la torre de absorción se encontró que los mismos están acorde a lo establecido en las Bases y Criterios de Diseño que es de 2 minutos, sin embargo en la misma hoja de datos perteneciente a dicha torre se especifica en una nota que el tiempo de residencia de diseño es de 5 minutos lo cual es inconsistente, debido a esto se establecerá una consulta con el licenciante para ver cuál es la justificación del tiempo por ellos establecido en esta nota y clarificar la inconsistencia.

En segundo lugar con respecto a la torre de regeneración se observó que la altura desde la línea tangente hasta último plato perteneciente a la torre no se corresponde con el valor de la sumatoria de las alturas cuando se suma la distancia que existe entre el nivel alto de líquido (NAL) con la distancia dada entre el NAL y el plato de retiro total, según se indica en el detalle mostrado en la hoja de datos de procesos. A continuación se presenta la figura N° 17, en donde se muestra esta desviación.

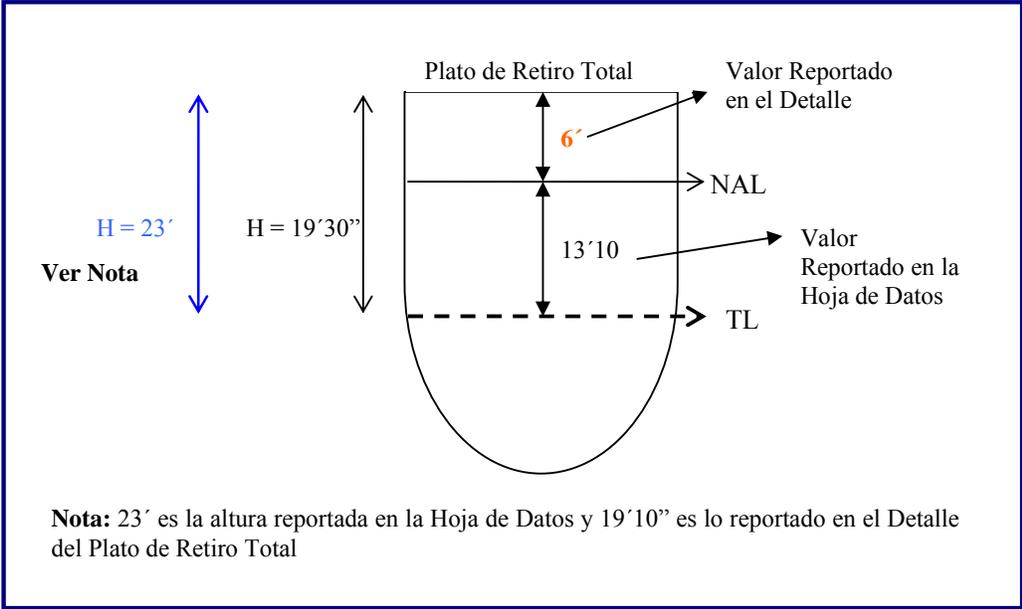


Figura N° 17: Fondo de Torre de Regeneración.

Capítulo V

V. CONCLUSIONES

A continuación se muestran las conclusiones obtenidas a partir de la realización de este Trabajo Especial de Grado, con respecto a las aminas, a los simuladores Hysys y Pro TreatTM, y en cuanto a la revisión realizada a la ingeniería básica suministrada para la Planta de Endulzamiento de Gas Natural considerada en este estudio.

V.1. Con respecto a las aminas se concluye lo siguiente:

- ✓ Se debe tener en cuenta que la composición de H₂S, siempre se encuentra por debajo de la especificación establecida por el licenciante para el caso de diseño.
- ✓ La selectividad hacia la remoción del CO₂, disminuye a medida que la amina posea un mayor número de sustituyentes, lo que implica que el CO₂ posea un menor impedimento para interactuar con el par de electrones libres existentes. En orden decreciente de selectividad se dispone de la manera siguiente: MEA > DEA > MDEA.
- ✓ Luego de realizar la disminución de la temperatura de amina alimentada al proceso y observar el comportamiento del mismo ante la variación de este parámetro, se puede inferir que la solubilidad del CO₂ en la solución de amina es un factor limitante que controla el proceso frente a la reacción química a cualquier temperatura.
- ✓ De acuerdo a los resultados obtenidos a partir del estudio, se pudo concluir que se tienen los siguientes beneficios con la utilización de la piperazina como compuesto activador frente al resto de las aminas: el incremento en la remoción de CO₂ con la utilización de la piperazina en comparación con la utilización de aminas convencionales es mayor al 100%, la temperatura en el fondo de la Torre de absorción es menor en comparación con el resto de las aminas existentes en el mercado, los requerimientos energéticos son menores.
- ✓ Con la utilización de aminas convencionales nunca se llega a la especificación dada por el licenciante.
- ✓ A partir del estudio de sensibilidad realizado al proceso, se pudo observar como cada uno de los parámetros establecidos para llevar a cabo el diseño de la planta inciden de

forma directa en el proceso de remoción de los gases ácidos contenidos en la corriente de alimentación.

V.2 Con respecto a la Reproducción de la Data de Proceso, mediante el uso de Simuladores de Proceso

- ✓ Como conclusión general establecida para ambos simuladores se tiene que ambos permiten el modelaje de plantas de Endulzamiento de Gas con la utilización tanto de aminas convencionales como con mezclas de las mismas.
- ✓ El simulador de procesos de Hysys en la versión empleada, no reproduce el proceso que se está llevando a cabo en el diseño de la planta sometida a estudio.
- ✓ Con el uso del simulador de procesos Pro TreatTM, fue posible reproducir de manera adecuada el proceso de Absorción/Regeneración con la utilización de solventes formulados.

V.3 Con respecto a la Revisión de la Ingeniería Básica suministrada por el Licenciente

- ✓ Las desviaciones que fueron encontradas en los documentos que fueron revisados son desviaciones menores y aunque tendrán que ser corregidas, no representan un impacto sobre la especificación de los equipos, para proceder con la siguiente fase de la Ingeniería de Detalles.

Recomendaciones

- ✓ Realizar un estudio más profundo con respecto al proceso de Endulzamiento de Gas con la utilización de Aminas Activadas.
- ✓ Realizar estudio sobre las condiciones de operación de dimensionamiento típicas para este tipo de procesos, con la finalidad de poder llevar a cabo el diseño de este tipo de plantas en el país.
- ✓ Con respecto al simulador de procesos de Hysys, se recomienda incorporar dentro de la data de compuestos que maneja en el simulador, tanto el para-xileno como la piperazina, ya que actualmente las plantas se están construyendo a nivel mundial emplean aminas activadas como solventes.
- ✓ Con respecto al simulador de procesos de Pro Treat TM, se deben incorporar equipos que permitan representar enfriadores con aire dentro del proceso, así como también poder incluir hidrocarburos mayores a C₈.

Capítulo VI**VI. Referencias Bibliográficas**

- 1 Aspen Hysys 2006: Tutorials & Applications, Aspen Technology, Inc., USA (2005)
- 2 Akzo, N. (2007). Chemical and Safety data sheet of Hydroxyethylpiperazine. 4 pp.
- 3 Bergel, M y Tierno, I., (2008, Mayo 27-29). Mejoras Operacionales en Procesamiento de Gas. Asociación Venezolana de Procesamiento de Gas (AVPG), Caracas, 1-20.
- 4 Campbell, M. (1974). Gas and Liquid Sweetening, 2nd edition. Norman, Oklahoma: Campbell Petroleum series. 873 p.
- 5 Sheilan M., Spooner B y van Hoorn E. (2007). Amine Treating and Sour Water Stripping, 3rd edition. Canada: Amine Experts. 501 p.
- 6 Coalgate. (2003). New Developments in On-Site Reclaiming of Amines. AICHE. USA. 5 p.
- 7 “Guía para la Elaboración de Diagramas Básicos de Procesos”, INELECTRA, N° 903-P3100-P09-ADM-903. Rev. 0
- 8 “Guía para el Dimensionamiento de los Separadores Bifásicos”, INELECTRA, N° 903-HM120-P09-GUD-065. Rev.0
- 9 “Guía para la Especificación de los Intercambiadores de Calor”, INELECTRA, N° 903-HM120-P09-GUD-027. Rev.0
- 10 Haws, Randy. (1995). Contaminants in Amine Gas Treating. CCR technologies Inc. Houston, Texas. 11 pp.
- 11 Kohl, A y Nielsen, R, (1997). Gas Purification, 5a edición. Houston, Texas, USA: Gulag Publishing Company. 1395 p.

- 12 Optimized Gas Treating, Inc. (2007). How to Increase CO₂ Slip. Norman, Oklahoma.
- 13 Optimized Gas Treating, Inc. (2008). Piperazine- Why It's Used and How It Works. Houston, Texas. 4 pp.
- 14 Pacheco, H. (2002). Formación de espumas en plantas de aminas. Primeras Jornadas sobre Operación y Mantenimiento de Plantas de Aminas, Chaco S.A, Bolivia.
- 15 PDVSA. (2006). Documento del complejo Criogénico de Occidente. 50 pp.
- 16 PDVSA. (1999). Engineering Specification "Plate and Frame Heat Exchanger". 13 pp.
- 17 Plantas Químicas. (1999) Guía Sobre Dimensionamiento de Intercambiadores de Placas. 20 pp.
- 18 Technip. (2007). Bases de Diseño Bloques I y II. 42 pp.
- 19 Veldman. (2007). Alkanolamine solution Corrosion Mechanisms and Inhibition From Heat Stable Salts and CO₂. USA.