

EFICIENCIA ENERGÉTICA EN LA REMOCIÓN DE GASES ÁCIDOS MEDIANTE SOLVENTES FORMULADOS

Diego E. Cristancho/Jason Binz/Bala Sreedhar/Michelle Valenzuela/Andrés F. Porras Giraldo, Dow, aporras@dow.com

Sinopsis La transición energética exige el desarrollo de soluciones tecnológicas únicas e innovadoras para satisfacer los requisitos específicos del sector de refinación, como el cumplimiento de las regulaciones ambientales y la reducción simultánea de los costos operativos. Este trabajo se centra en el desarrollo de un enfoque innovador para lograr una reducción en el consumo de energía y en las pérdidas de hidrocarburos en comparación con los solventes tradicionales para la remoción de gases ácidos.

Se realizó un estudio exhaustivo que incluyó el análisis y simulaciones del proceso del sistema integrado de una refinería, la realización de pruebas en planta piloto y la conversión en línea de una unidad de Diglicolamina a un nuevo solvente formulado con aminas. Los resultados demostraron mejoras significativas en la eficiencia energética, 35% en la regeneración, y mejoras la recuperación de hidrocarburos, mostrando el potencial de estas nuevas tecnologías para cumplir con las demandas operativas.

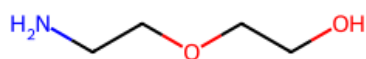
Introducción

Los procesos de endulzamiento (gas treating) se han utilizado durante décadas en refinerías y plantas de gas para remover H_2S , CO_2 , mercaptanos (RSH) y otros contaminantes de las corrientes. Los procesos de endulzamiento de gas son requeridos para cumplir especificaciones ambientales estrictas [1], minimizar emisiones de gases ácidos y reducir su impacto en operaciones aguas abajo.

Para el caso de tratamiento de corrientes de gas licuado de petróleo (LPG) los contaminantes sulfuro de carbonilo (COS) y RSH representan grandes desafíos en la remoción. Existen diversas alternativas para el tratamiento de LPG ácido, cuya selección depende de varios factores: tipo y concentración de contaminantes en las corrientes, especificaciones del producto final, integración con las operaciones de refinería, costos de inversión y operación (CAPEX y OPEX). así como la confiabilidad o integridad del sistema, la corrosión y la degradación de materiales.

Tradicionalmente estos procesos de remoción emplean soluciones de aminas (compuestos orgánicos derivados del amoníaco) y, si bien son efectivos para la captura de gases ácidos, su regeneración implica altos costos energéticos y operativos. Se estima que alrededor del 70% de los costos operativos (excluyendo mano de obra) de una unidad de endulzamiento con aminas provienen de la energía requerida en la regeneración del solvente [2]. Esto implica que cualquier mejora en la eficiencia de esta etapa se traduciría en un impacto significativo en la economía y sostenibilidad de las refinerías.

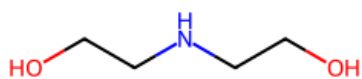
Las aminas más utilizadas en la industria incluyen Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Metil-Dietanolamina (MDEA), Diglicolamina, entre otras (Ver Figura 1). Cada una con sus ventajas y desventajas según el proceso y condiciones operativas [3]. Adicionalmente, existen las denominadas aminas formuladas que son mezclas de dos o más aminas que son implementadas para sobrepasar las limitaciones de propiedades físicas y químicas que presentan las aminas puras [4].



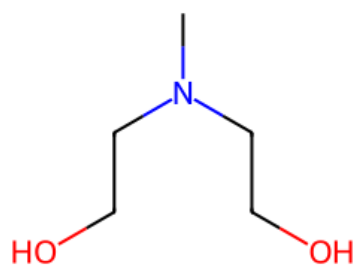
A. Diglicolamina



B. Monoetanolamina



C. Dietanolamina



D. Metiletanolamina

Figura 1. Estructuras moleculares de aminas utilizadas en unidades de remoción de gases ácidos: A. Diglicolamina (DGA), B. Monoetanolamina (MEA), C. Dietanolamina (DEA), D. Metildietanolamina (MDEA).

Tabla 1: Calores de reacción de aminas para los principales contaminantes ácidos.

Amina	CO ₂	H ₂ S
	kJ/kg	kJ/kg
MEA	1914	1427
DGA	1902	1566
DEA	1624	1183
MDEA	1334	1206
TEA	1079	998

En este contexto, el presente trabajo explora un enfoque innovador para la evaluación de alternativas para la remoción de contaminantes, combinando simulaciones de una unidad integrada de remoción y pruebas de remoción a escala piloto en las corrientes. El producto de este trabajo propone el uso de aminas formuladas para reducir el consumo de energía en el ciclo de regeneración y minimizar las pérdidas de hidrocarburos asociadas al proceso, en comparación con los solventes tradicionales.

Desarrollo

El esquema básico de una unidad típica de aminas consiste en un contactor donde el gas agrio (con contaminantes) entra en contacto con una solución acuosa de amina, que absorbe los gases ácidos de la corriente, y un regenerador (stripper) donde la amina rica (con contaminantes en solución) se calienta para liberar el $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ y recuperar las especificaciones de la amina pobre (regenerada), que se recircula al absorbedor, ver Figura 2. El gas tratado (gas dulce) sale del absorbedor con un contenido de H_2S muy bajo, cumpliendo con las especificaciones operativas.

Para este trabajo se ha elegido presentar una unidad de amina para el tratamiento de gases ácidos en una unidad de LPG en una refinería que usa Diglicolamina según la siguiente configuración:

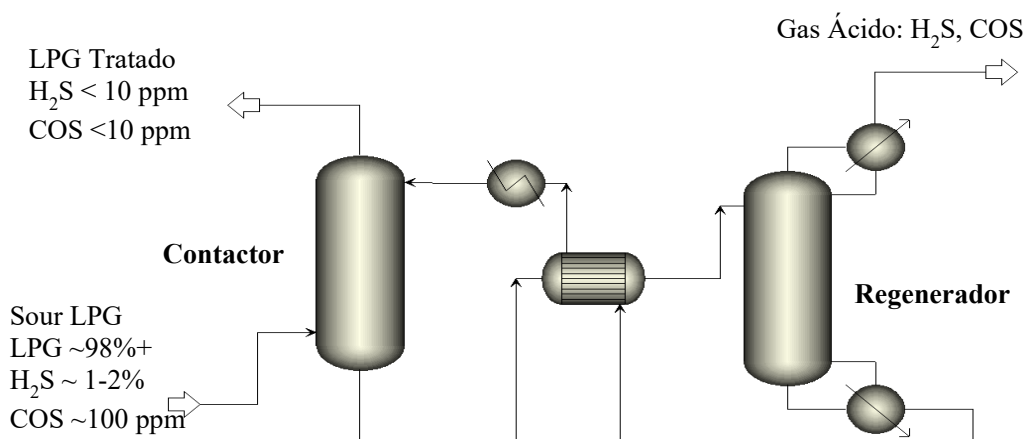


Figura 2: Diagrama de proceso de una unidad de remoción de contaminantes con amina.

Se recolectaron muestras de LPG agrio y tratado, y se asumió que los resultados de especiación de azufre obtenidos eran correctos. En algunos casos, las composiciones de gas ácido calculadas a partir de las muestras de amina rica y pobre no coincidieron con los resultados de las muestras de gas o LPG. No obstante, al utilizar directamente los valores medidos en las muestras de gas/LPG, en lugar de composiciones calculadas, el balance total de gas ácido obtenido mostró una alta concordancia con la tasa de gas ácido medida. En general, se observaron niveles de H_2S más bajos de lo esperado en las corrientes de salida, lo cual podría atribuirse a la absorción de H_2S en las bombas de muestreo si estas no estaban adecuadamente recubiertas o pasivadas.

Evaluación experimental a escala piloto

Con el propósito de evaluar la performance de cuatro diferentes aminas como solventes de contaminantes para una corriente de prueba de LPG, se instaló el montaje que se presenta esquemáticamente en la Figura 3. La prueba consiste en dos corrientes, una de LPG y otra de amina pobre que se ponen en contacto, se mezclan y se estudian las condiciones de separación en el settler y se miden las concentraciones de contaminantes después de la separación por medio de cromatografía gaseosa en la corriente tratada empleando un Detector Fotométrico de Llama Pulsada (PFPD). Este equipo permite evaluar la remoción de contaminantes en la corriente en amplios rangos de condiciones de temperatura y de

presión, constituyendo una herramienta de gran valor a la hora de optimizar la selección de formulaciones de amina con base en su performance.

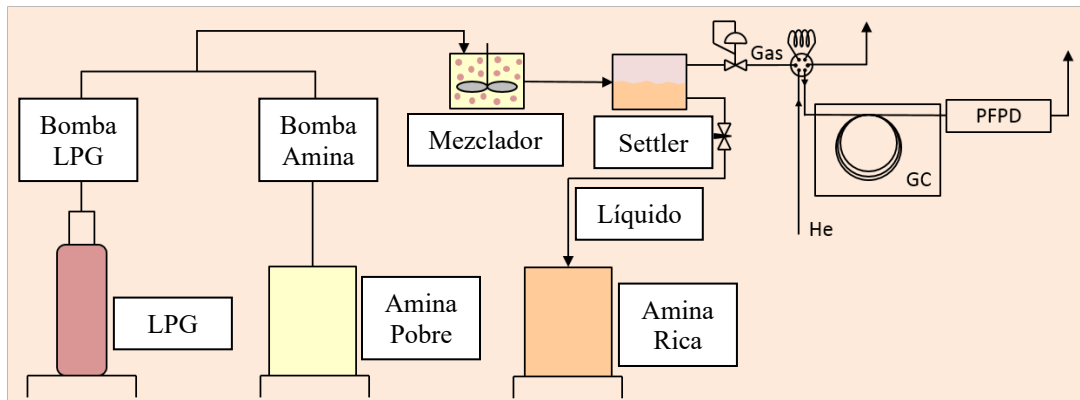


Figura 3: Diagrama esquemático del equipo mixer-settler usado para la evaluación de aminas en remoción de contaminantes en LPG. Pulsed flame photometric detector (PFPD), Gas Chromatograph (GC), Helio (He).

Simulaciones

Para complementar los hallazgos de las evaluaciones experimentales, se propuso simular el proceso en dos etapas, mediante el uso del software ProComp 10, esta herramienta de cómputo fue desarrollada internamente y permite obtener balances de materia y de energía muy cercanos a las condiciones operativas.

Etapla 1: Se simuló la unidad de amina (Figura 2) asumiendo una única etapa de equilibrio y utilizando las condiciones de composición de entrada, temperatura, presión y relación LPG/ amina de la operación.

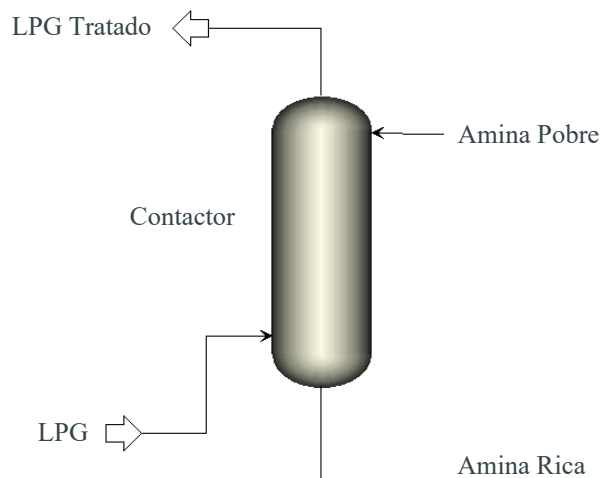


Figura 4: Diagrama del proceso simulado en la etapa 1.

Etapla 2: Se fijaron las condiciones el regenerador de forma que la corriente de entrada al regenerador es la de salida de amina rica (concentración y flujo) del primer experimento. Se busca reducir los niveles de ácidos y minimizar la corrosión en la línea de la amina pobre.

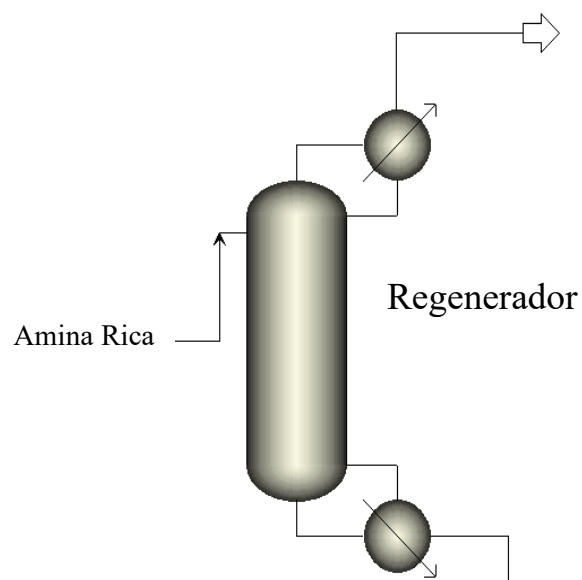


Figura 5: Diagrama del proceso simulado en la etapa 2.

Resultados

Se realizaron corridas en el montaje experimental para las 4 diferentes aminas, una amina primaria la cual es la que actualmente están utilizando en la operación, una amina convencional altamente implementada en la remoción de H_2S y dos aminas formuladas propuestas para una remoción controlada de los principales contaminantes detectados en el proceso.

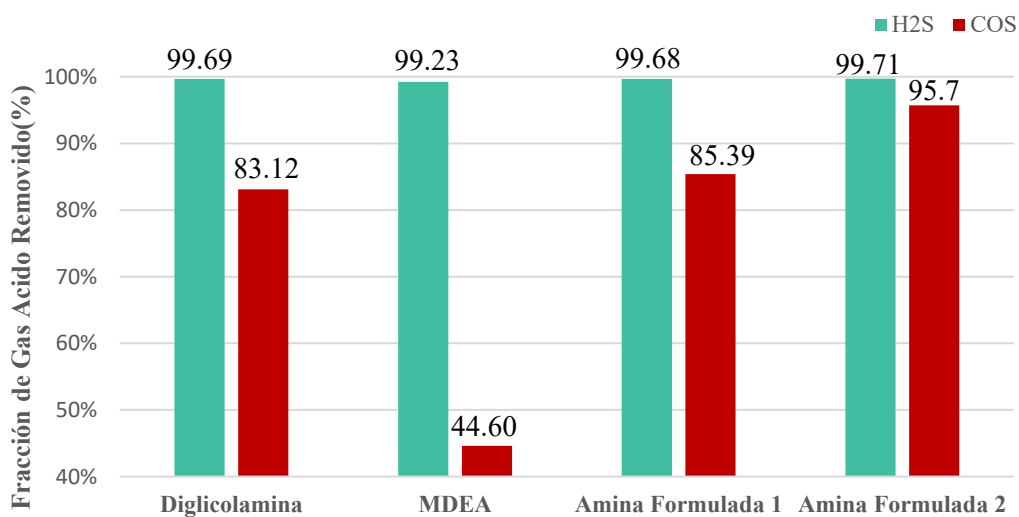


Figura 6: Desempeño de remoción de solventes para COS y H_2S . Comparación experimental entre las diferentes aminas.

La Figura 6 presenta el porcentaje de remoción de H₂S y de COS de la alimentación de LPG, la tabla con los valores puntuales y tiempo de residencia se presenta como anexo al final del documento. De estos resultados se puede observar que todas las aminas evaluadas presentan una importante capacidad de remoción en lo que respecta a H₂S, sin embargo, en materia de remoción de COS, identificado como un contaminante difícil de remover, la MDEA presenta una pobre absorción, con la Amina Formulada 1 fue posible obtener una remoción ligeramente superior a la Diglicolamina, mientras que con la Amina Formulada 2 se obtuvo la mayor remoción de COS del experimento.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de consumo de energía en el regenerador para las simulaciones con las diferentes aminas ricas. Con respecto a la Diglicolamina, el calor requerido para remover el H₂S hasta alcanzar los valores de especificación es menor con las dos aminas formuladas, obteniéndose mejor resultados con Amina Formulada 2.

Tabla 2: Consumo de energía en el regenerador de aminas para las diferentes opciones evaluadas. Resultados de las diferentes simulaciones.

	Consumo de energía [lb steam/gal amina]
Diglicolamina	1.39
MDEA	1.01
Amina Formulada 1	1.22
Amina Formulada 2	1.01

Comparando los resultados de la simulación y el experimento podemos rescatar que la mejor propuesta para la eliminación de contaminantes es la es la Amina Formulada 2 que alcanza valores altos de remoción de COS/H₂S y presenta al mismo tiempo el menor consumo de energía en el proceso de regeneración, representando un ahorro calculado de 27% con respecto a la amina que utiliza actualmente en el proceso estudiado. Ahorros adicionales en el bombeo y circulación del sistema de amina fueron calculados, pero no son presentados al detalle este trabajo por pedido de la refinería.

Tabla 3: Comparación de remoción de contaminantes en el contactor experimental y según simulaciones*.

	H ₂ S [ppmw]		COS [ppmw]	
	Experimental	Simulación	Experimental	Simulación
Diglicolamina	63.1	11.9	16.9	74.5
MDEA	157.4	173.8	55.4	74.1
Amina Formulada 1	64.7	65.9	14.6	74.2
Amina Formulada 2	59.4	57.6	4.3	74.4

*Para esta instancia del trabajo no se realizó una optimización de parámetros.

Los resultados de la comparación entre las especificaciones medidas de H₂S y COS en el LPG tratado difieren significativamente por el hecho de que este trabajo se ha realizado sin optimización de parámetros de la solución de amina debido a la falta de información inicial. Esto representa una oportunidad de mejora en la evaluación de proceso y evidencia la necesidad de verificaciones experimentales a la hora de evaluar solventes alternativos para

unidades que actualmente se encuentran en operación por una marcada discrepancia observada en los resultados según la metodología (experimental vs analítica).

Conclusiones

- Se ha construido un aparato de laboratorio para evaluar solventes de aminas en aplicaciones de tratamiento de líquidos de LPG, y se ha demostrado que ofrece un desempeño de separación de H₂S y COS similar al logrado en unidades de tratamiento de líquidos a escala industrial.
- Las opciones de simulación existentes no predijeron con precisión la eliminación de COS en unidades de extracción de líquidos de LPG. Se requiere mejorar las herramientas actuales; la información experimental recopilada en este estudio puede utilizarse con ese propósito.
- Los resultados experimentales y de simulación muestran que las Aminas Formuladas 1 y 2 superaron a la MDEA y a la Diglicolamina, logrando mayores niveles de eliminación de H₂S y COS del LPG con menor consumo de energía necesario en la regeneración.
- Es muy importante destacar la relevancia de combinar la capacidad de simulación y la experimental para predecir correctamente el desempeño en la eliminación de componentes de azufre (H₂S y COS en este caso) de las corrientes de LPG.

Bibliografía

- [1] Secretaría de Energía. (2023). Resolución 492/2023 - Combustibles: especificaciones. Ministerio de Economía, Argentina. Publicada en el Boletín Oficial el 9 de junio de 2023. Recuperado de <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/resoluci%C3%B3n-492-2023-384937>
- [2] Erdmann, E., Ruiz, L. A., Martínez, J., Gutiérrez, J. P., & Tarifa, E. (2012). Endulzamiento de gas natural con aminas: simulación del proceso y análisis de sensibilidad paramétrico. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(4), 89–101. ISSN: 0718-8706.
- [3] Nihmiya, A. R., & Ghasem, N. (2024). *Application of amines for natural gas sweetening*. En *Advances in Natural Gas: Formation, Processing, and Applications* (Vol. 2). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-19217-3.00006-4>
- [4] Polasek, J. C., Iglesias-Silva, G. A., & Bullin, J. A. (1992). Using mixed amine solutions for gas sweetening. Proceedings of the Seventy-First GPA Annual Convention, 58–63. Gas Processors Association, Tulsa, OK.

Anexo

Los resultados de los experimentos de remoción de contaminantes están tabulados en la tabla A. Cabe señalar que estos experimentos comparan los resultados de separación obtenidos utilizando una sola etapa de contacto. Para cualquier solvente de amina, es probable que se logre una mayor remoción utilizando múltiples etapas de contacto.

Tabla A: Resumen del experimento con mezclador-decantador comparando diferentes aminas.

Amina	LPG (Alimentación)		LPG (Corriente de salida)		Tiempo de residencia en el mezclador [min]	Amina/LPG (relación volumétrica)
	H ₂ S [ppmw]	COS [ppmw]	H ₂ S [ppmw]	COS [ppmw]		
Diglicolamina	20300	100	63.1	16.9	0.56	1.08
MDEA	20300	100	157.4	55.4	0.53	1.26
Amina Formulada 1	20300	100	64.7	14.6	0.56	1.04
Amina Formulada 2	20300	100	59.4	4.3	0.59	1.15

Breve CV de los autores

Diego Cristancho

Research Scientist, Global Process Technology Leader EOA/EA, CHEN and Physics
Universidad Industrial de Santander, Ms. CHEN

Texas A&M University, PhD CHEN

15 años en Dow. Experiencia en investigación científica aplicada a tecnologías de procesos globales, con enfoque en ingeniería química y física. Liderazgo técnico en iniciativas estratégicas de innovación.

Jason Binz

Research Scientist, Application Technology Leader

Penn State University, PhD in Chemical Engineering

University of Delaware, Bachelor's in chemical engineering, Bachelor's in Mechanical Engineering

12 años en Dow, anteriormente en Dow Energy (Oil & Gas). Experiencia en desarrollo de tecnologías aplicadas, con enfoque en soluciones energéticas y aplicaciones industriales.

Bala Sreedhar

Research Scientist

International Max Planck Research School, Magdeburg, Germany, PhD in Chemical Engineering

Georgia Tech, Atlanta, Postdoctoral Research

11 años en Dow investigando tecnologías de separación química para múltiples negocios de la compañía. Experiencia en investigación avanzada y desarrollo de soluciones innovadoras en procesos de separación.

Michell Valenzuela

Sales Director

Michigan State University, MBA

Texas A&M University, BSC

Rice University, Chemist

25 años en Dow, con experiencia en investigación de procesos, servicio técnico y desarrollo en Oil & Gas. Actualmente directora de ventas, liderando estrategias comerciales y relaciones con clientes clave.

Andrés Felipe Porras Giraldo

Líder Técnico

Universidad Nacional del Sur (UNS), Argentina, Doctor en Ingeniería Química.

Universidad Nacional de Colombia, Ingeniero en Petróleos

2 años en Dow, 13 años de experiencia en investigación y desarrollo, incluyendo modelado termodinámico y evaluación de proyectos. Enfoque en soluciones técnicas para procesos industriales complejos.