

ADITIVACION DE METILDIETANOLAMINA

Autores: **Ulises Cruz**

Mexicano de 28 años de edad. Representante técnico de Planta de Endulzamiento de América Latina de Ineos Oxide

Guillermo Medda

Rosarino de 40 años de edad. Ingeniero en ventas y asesor técnico.
Brenntag Argentina

Oscar Torres

Mendocino de 37 años de edad. Licenciado en Química. Responsable de Integridad & Laboratorio de Pan American

Sinopsis:

La visión de mejorar continuamente los procesos nos llevó a desarrollar este trabajo de aditivación de la solución de amina que se utiliza en la Planta Piquirenda de Pan American Energy. La adición del solvente se realizó con la planta en servicio sin generar alteraciones en la operación y generó algunos beneficios al proceso de endulzamiento de gas como mayor capacidad de remoción de anhídrido carbónico, menor flujo de circulación de amina y menor consumo de gas combustible para su regeneración y estamos a la espera de otras series de beneficios a medir en el tiempo.

El objetivo del trabajo es demostrar cuantitativamente los beneficios obtenidos orientados a mejorar la calidad de los procesos operativos, la eficiencia energética y a la integridad de las instalaciones

Introducción:

Al norte de la provincia de Salta, en el departamento San Martín, Pan American Energy operadora de la UTE Acambuco, acompañada por YPF S.A., O&G Development LTD., Northwest y Apco ARG. INC, explota el yacimiento San Pedrito y cuenta con una Planta de Tratamiento de gas.

Pan American Energy es la segunda productora de gas de Argentina. En la Unidad de Gestión Acambuco produce aproximadamente 7.5 MMM3SD (millones de metros cúbicos estándar diarios) el cuál es inyectado al ducto de la distribución de la Transportadora de Gas del Norte o derivado a la destilería de Campo Durán.

La planta Piquirenda fue puesta en marcha en el mes de Marzo del 2001 y cuenta entre otros procesos con un sistema de endulzamiento de gas con metildietanolamina, con una capacidad de 3.4 MMM3SD aproximadamente.

Durante el mes de Febrero del 2007 la solución utilizada para el endulzamiento fue reformulada de amina genérica hacia una solución aditivada.

Desarrollo:

La unidad de endulzamiento tiene como propósito remover el anhídrido carbónico del gas ya que éste reduce el poder calorífico de la mezcla por ser un gas no combustible y además es un gas ácido que en solución con agua puede formar soluciones altamente corrosivas.

En el proceso de endulzamiento las aminas se utilizan para remover el exceso de anhídrido carbónico. La amina es excelente para este propósito ya que absorbe el anhídrido carbónico a altas presiones y moderadas temperaturas y luego se puede regenerar a bajas presiones y altas temperaturas. El carácter reversible del proceso hace posible regenerar de una manera continua la solución de amina y reutilizarla.

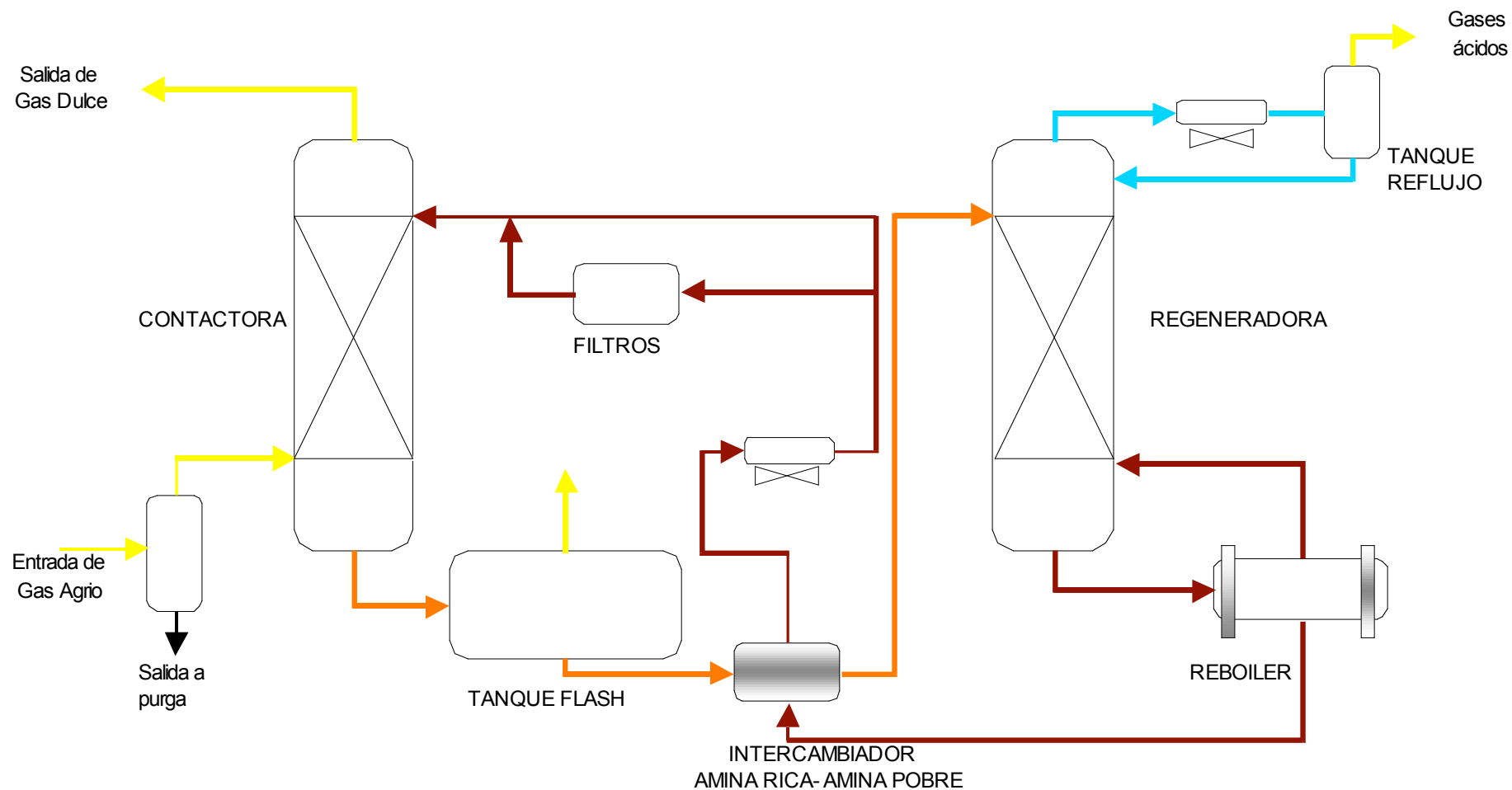
Un diagrama del proceso de endulzamiento de gas con amina se muestra a continuación en la Figura I.

Proceso: el gas adecuadamente filtrado ingresa a la torre absorbidora por la parte inferior y fluye de manera vertical ascendente para entrar en contacto con la solución de amina que ingresa por la parte superior de la torre y fluye de manera vertical descendente. Esta torre trabaja a alta presión y moderada temperatura. El gas y el líquido entran en contacto íntimo con los platos y disponen del tiempo necesario para que la solución de amina absorba el anhídrido carbónico del gas. Este mecanismo de absorción involucra reacciones ácido-base y la reacción genera calor.

La solución de amina que se recoge por el fondo de la torre se denomina “amina rica” porque es rica en anhídrido carbónico, mientras que el gas endulzado o gas tratado sale por la parte superior de la torre.

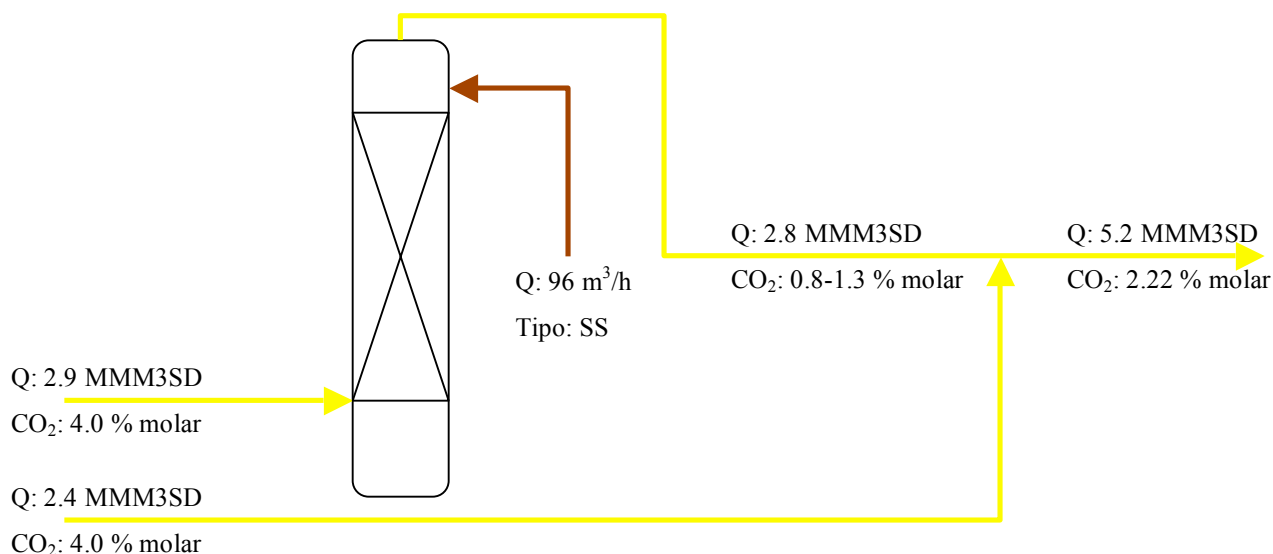
La solución de amina rica ingresa a la torre regeneradora, la cual trabaja a baja presión y alta temperatura, donde el anhídrido carbónico es desorbido de la solución con vapor de agua. La solución regenerada o “amina pobre” es utilizada en la torre absorbidora generando así un sistema cerrado.

Figura I: Diagrama de flujo



Estado inicial: esta planta fue originalmente comisionada con una solución genérica de metildietanolamina SS. La capacidad de procesamiento de la planta es de 3.4 MMM3SD con un valor de 4.0 % molar de anhídrido carbónico. El gas luego de ser tratado en el sistema de endulzamiento aún contenían anhídrido carbónico en su composición en concentraciones desde 1.3 a 0.8 % molar, dependiendo de la circulación de amina. El proceso fue diseñado para que este gas descarbonatado posteriormente se mezcle con gas agrio sin tratar e ingresen al proceso de Dew Point. El gas no tratado ó gas agrio, representa un promedio de 2.9 MMM3SD con una concentración de 4.0 % molar de anhídrido carbónico. En estas condiciones la especificación obtenida de anhídrido carbónico promediaba los 2.2 % molar. La Figura II muestra el esquema de procesamiento de gas que se mantenía inicialmente en la planta Piquirenda.

Figura II: Esquema original de tratamiento



Esta operación planteaba algunos retos. Para comenzar el gas se entregaba fuera de especificación, 2.2 contra 2.0 % molar de anhídrido carbónico. Sin embargo esta parte se tenía parcialmente “cubierta” con un acuerdo con la transportadora para esta especificación mas alta; por el otro lado la operación se consideraba estable, pero presentaba eventos de espumas con un promedio de 2 veces por semana.

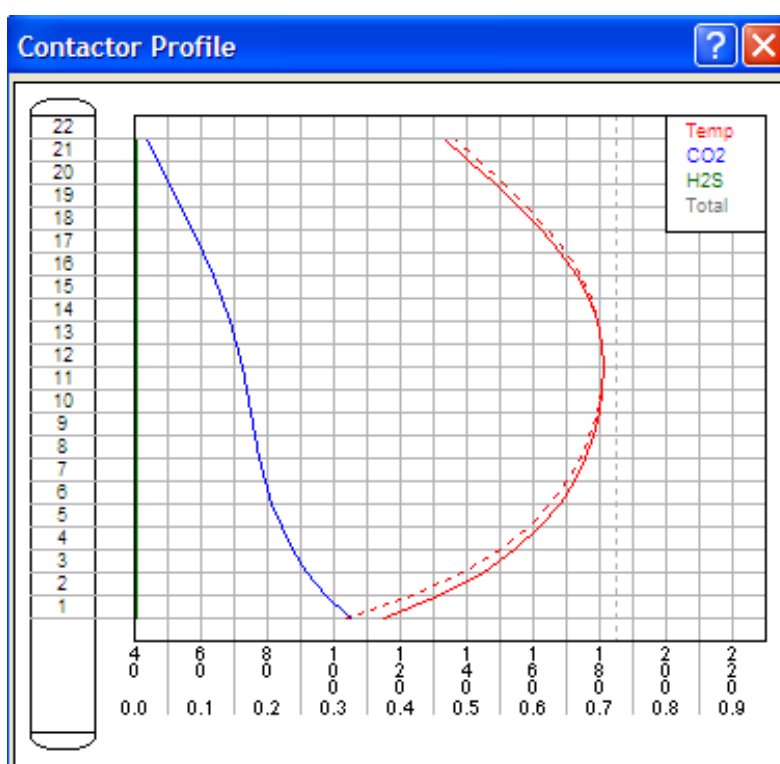
Para atacar esta problemática se decidió encarar desde dos puntos de vista:

1. Estabilidad del proceso
2. Especificación del gas de venta en relación al anhídrido carbónico.

Uno de las interrogantes siempre fue que no se podía simular las condiciones de operación, ya que a dichas condiciones se mostraba que la amina dentro del absorbedor se encontraba en equilibrio. Los platos en equilibrio no remueven anhídrido carbónico y el perfil de temperatura en la torre se hace

lineal, lo que genera que el anhídrido carbónico suba a etapas superiores, en ocasiones este desprendimiento de anhídrido carbónico se interpreta como espuma. En teoría la operación sugería que la planta se encontraba en una zona de equilibrio. Lo impactante es que aunque se podía predecir los problemas de espuma, el perfil de temperatura simulado no coincidía. La Figura III, muestra las condiciones simuladas; se puede apreciar que la línea azul que representa la saturación del anhídrido carbónico a través de los platos, tiene un perfil discontinuo. Este perfil hace referencia a una operación en equilibrio. La línea roja, que representa la temperatura del liquido tiene un perfil casi lineal en la zona de máxima reacción y no coincidía con las mediciones en planta.

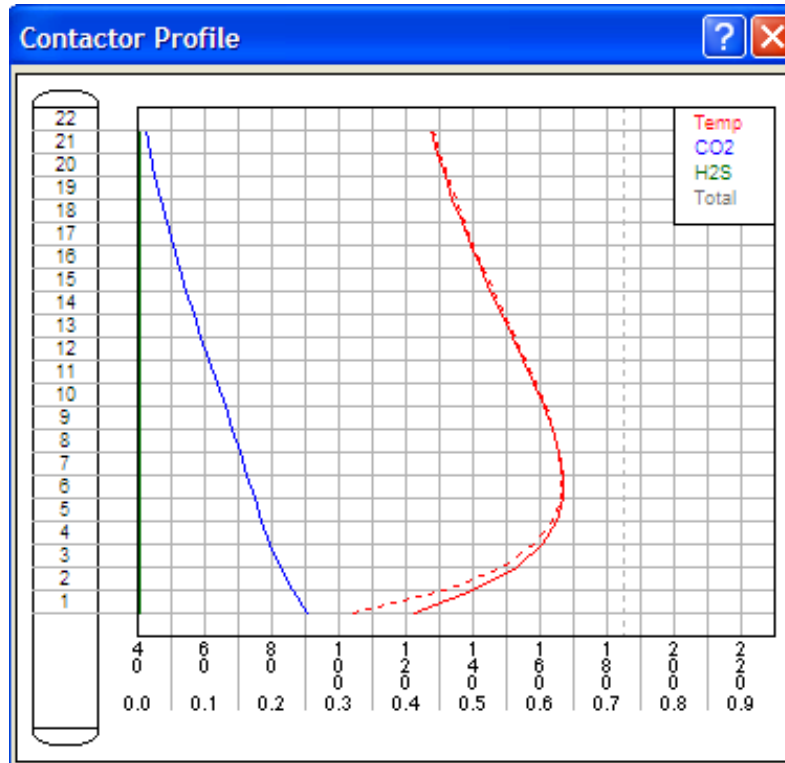
Figura III: Perfil de operación inicial



Tiempo después nos percatamos que el medidor de flujo de amina pobre se encontraba fuera de rango. Media un caudal de 98 m³/h cuando en realidad se pasaban 137 m³/h. Una diferencia por demás significativa. Realizando este cambio de circulación de amina en los modelos de simulación, se podía predecir de mejor manera el perfil de temperatura y una pequeña perturbación en la curva de absorción del anhídrido carbónico; En general esto explicaba los fenómenos de espuma que no eran fuertes pero sucedían de vez en cuando; así también explicaba el perfil de temperatura observado. Lamentablemente no se disponía de mayor caudal de amina como para tratar la problemática del equilibrio, ya que el diseño de bombas era para 139 m³/h. Entonces la planta se encontraba en

equilibrio por pequeños aumentos de gas o por ligeras variaciones de anhídrido carbónico. La figura IV muestra el perfil de operación en el absorbedor real.

Figura IV: Perfil de operación real



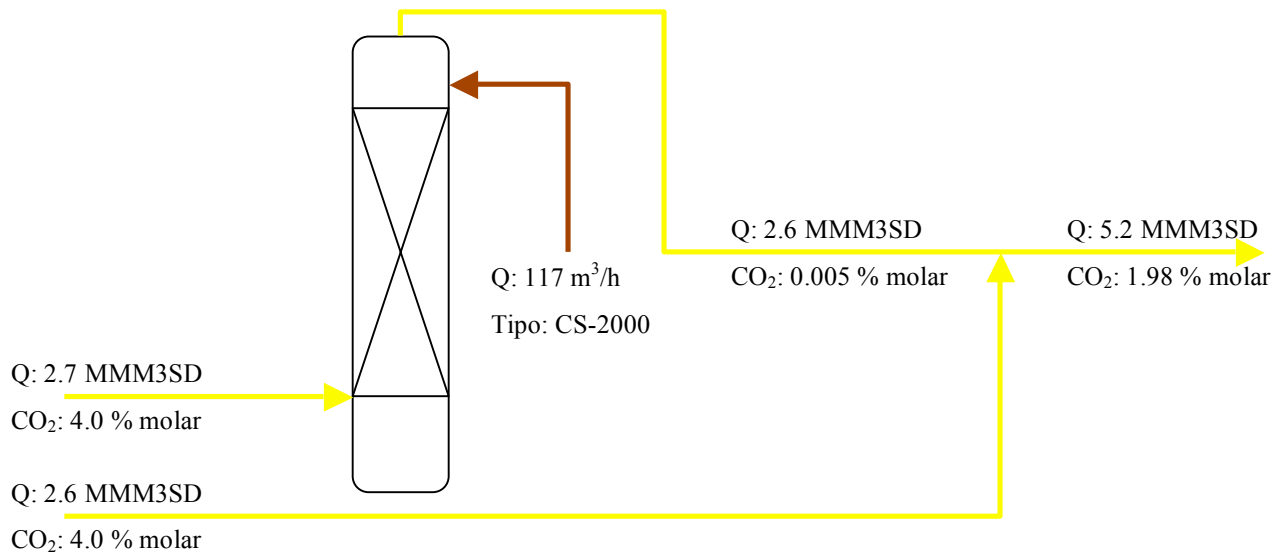
Una posible solución a dicha problemática era el cambio de solución hacia una amina con más poder de absorción, la cual pudiera controlar la zona de reacción en el tercio inferior de la torre absorbidora y así evitar que el absorbedor entrara en equilibrio. Sin embargo como los problemas de espuma no eran críticos y adicionalmente se tenía comprometida el cien por ciento de la producción de gas, el beneficio de un cambio de solución no era rentable si se miraba desde esta perspectiva.

Desde otro punto de vista el problema de la especificación de anhídrido carbónico continuaba y nos dimos a la tarea de evaluar la mejor solución técnica-económica. La alternativa que finalmente aplicamos fue el cambio hacia la solución formulada CS-2000.

Estudios iniciales mostraban que el cambio de solución podía no solo alcanzar las especificaciones de anhídrido carbónico tratando menos gas por el absorbedor con una significativa reducción en la circulación de amina; sino también el tratamiento general requeriría de menores consumos de energía. Esto era posible por que la solución CS-2000 podía remover el anhídrido carbónico a niveles de 50 ppm y tener una mayor saturación en la amina rica. En realidad se remueve la misma masa de

anhídrido carbónico pero con una menor circulación de amina, lo que hace el proceso de remoción mas eficiente en energía y tratamiento de gas. La Figura V muestra el esquema de tratamiento propuesto. Nótese que la circulación de amina es 15% menor a la circulación de amina real de 139 m³/h que se requería con la amina anterior. Además de que la entrega de gas se hace dentro de especificación a 2.0 % molar en el puente de medición.

Figura V: Esquema propuesto de tratamiento CS-2000



Los beneficios ofrecidos eran claros. Se atacaba las problemáticas de espuma y gas fuera de especificaciones así como se prometía ahorros económicos en términos de energía. A decir verdad nunca se realizó un ejercicio económico sobre el cambio total de amina ya que el proyecto no hubiera sido rentable. En lugar de esto se planteó la posibilidad de agregar un aditivo que formulara el producto existente hacia una mayor remoción de anhídrido carbónico con la planta en línea. Esta posibilidad disminuyó el costo de inversión así como la necesidad de parar la planta. Otro beneficio de hacer la formulación en línea es que no se generarían residuos de amina los cuales tendrían que ser traspasados o confinados.

La aditivación en línea fue realizada con éxito en el mes de Noviembre del 2006. Durante la aditivación no se presentó inestabilidad de la planta o espuma. Lo que si se observó fue un rápido incremento en la temperatura de reacción, lo cual se controló con circulación y temperatura de amina pobre. El riesgo de operar la torre en equilibrio existía si no se controlaban las variables antes mencionadas. Durante el mes de Febrero de 2007 la planta de endulzamiento de Piquirenda fue sometida a las pruebas de desempeño, los resultados de dichas pruebas se muestran a continuación.

Resultados:

Una de las ventajas del cambio de amina es la flexibilidad operativa que se obtiene. La planta endulzadora puede ser operada a máxima capacidad determinada en 3.10 MMM3SD y entonces remover hasta un 30 % más de anhídrido carbónico dando especificaciones muy bajas de anhídrido carbónico en la mezcla, lo que permite el by-pass adicional de hasta 1.0 MMM3SD con 4.0 % molar de anhídrido carbónico para obtener una especificación de 2.0 % molar anhídrido carbónico en la mezcla.

La otra posibilidad es operar la planta endulzadora a la condición mínima de tratamiento de gas que permita salir con 2.0 % molar de anhídrido carbónico en la mezcla para el volumen de 5.25 MMM3SD. Esto implica operar con 2.65 MMM3SD por la planta endulzadora donde se obtienen beneficios significativos en cuanto a reducción de la circulación de amina de 138 m³/h a 117 m³/h y una reducción del gas combustible de aproximadamente 3000 m³/d. Sin mencionar que originalmente la planta entregaba el gas fuera de especificaciones (2.2 % molar) por lo que el ahorro neto es ligeramente mayor a 5000 m³/d, si se quisiera salir con 2.2 % molar de anhídrido carbónico.

La máxima capacidad de la planta paso de 2.9 MMM3SD con 4.0 % molar de anhídrido carbónico y 0.8 % molar de anhídrido carbónico en la salida de la torre absorbadora, lo que equivale a la remoción de 384.2 mol/hora de anhídrido carbónico a poder procesar 3.1 MMM3SD con 4% anhídrido carbónico y 50 ppm de anhídrido carbónico en la salida de la torre absorbadora, equivalentes a 499.6 mol/h de anhídrido carbónico. Dicho incremento representa un 30% más de capacidad de remoción de anhídrido carbónico.

Anteriormente la remoción de las 384.2 mol/h anhídrido carbónico requería de un consumo teórico de 36 MMBTU/h. Actualmente el consumo teórico de energía a máxima capacidad es de 35.5 MMBTU/h. Por lo que se puede determinar el siguiente índice energético expresado en BTU/mol removido de anhídrido carbónico. La comparación es de 94K BTU/mol anhídrido carbónico de la solución anterior en comparación de 71K BTU/mol anhídrido carbónico con la reformulación. Esto representa una remoción del anhídrido carbónico 25 % mas eficiente.

La máxima operación de la planta permite obtener una especificación de anhídrido carbónico muy inferior al 2.2 % molar de anhídrido carbónica que se lograba anteriormente. Hoy en día la planta es capaz de procesar gas hasta con 1.72 % molar de anhídrido carbónico. Se tiene la opción de procesar hasta 1 MMM3SD adicionales con un contenido de 4.0 % molar de anhídrido carbónico y obtener una especificación de 2.0 % molar en la mezcla. Esto representa una capacidad extra de 19 % considerando que anteriormente no se cumplía con la especificación.

Tabla 1: Comparación de la operación a máxima capacidad

		Operación anterior	Reformulación a CS-2000
Flujo de gas por by pass	MMM3SD	2.4	2.2
Flujo de gas por Amina	MMM3SD	2.9	3.1
CO ₂ Gas de entrada	% molar	4.0	4.0
CO ₂ Gas de salida de amina	ppm	8000	50
CO ₂ Gas salida de planta	% molar	2.20	1.72
Remoción de CO ₂	mol CO ₂ /hora	384.2	499.6
Energía requerida en planta amina	MMBTU/hora	36.0	35.5
Indice de remoción	BTU/mol CO ₂	93701.2	71056.8
Capacidad adicional @ 2.0 % mol CO ₂	MMM3SD	-0.65	1.00

Sin embargo a fin de obtener la especificación de 2.0 % molar de anhídrido carbónico en el puente de medición, solo es necesario tratar 2.7 MMM3SD respecto de los 2.9 MMM3SD que se trataban con anterioridad. Esto permitía una reducción significativa en la circulación de amina. La circulación de amina representó una reducción neta de 138 m³/h a 117 m³/h, es decir un 15 % de ahorro en capacidad de bombeo de amina. La eficiencia energética en la remoción del anhídrido carbónico hace que la operación a baja capacidad tenga un consumo de energía de 32 MMBTU/h respecto de 36 MMBTU/h lo que se puede traducir en un ahorro calculado de 3000 m³/d de gas combustible. En la planta se medio un ahorro neto de 2600 m³/d.

Tabla 2: Comparación de la operación a mínima capacidad

		Operación anterior	Reformulación a CS-2000
Flujo de gas por by pass	MMM3SD	2.4	2.6
Flujo de gas por Amina	MMM3SD	2.9	2.7
CO ₂ Gas de entrada	% molar	4.0	4.0
CO ₂ Gas de salida de amina	ppm	8000	20
CO ₂ Gas salida de planta	% molar	2.20	2.00
Remoción de CO ₂	mol CO ₂ /hora	384.2	442.3
Energía requerida en planta amina	MMBTU/hora	36.0	32.0
Consumo de gas combustible	m ³ /d	23420	20818

Otros beneficios que están en proceso de evaluación es la reducción del consumo de amina. Al operar la torre con la carga mínima, la inundación en el absorbedor pasa de 75% a menos del 50%. Esto traerá como beneficio un menor gasto de amina todas vez que los eventos de espuma y arrastre se han minimizado a prácticamente cero. Otro beneficio adicional es el menor consumo de potencia; dicho consumo tendrá que ser validado en función de gas ya que la planta auto genera la potencia.

Conclusiones:

Es importante que las plantas y sistemas de tratamiento de gas tengan una calibración periódica y adecuada de los instrumentos de medición. Sin estos se podría estar determinando conclusiones o diagnósticos equivocados.

Es importante que en la operación diaria de la planta se pueda establecer una correlación entre el perfil de temperatura y las velocidades de absorción de anhídrido carbónico: esto indicará si la planta se encuentra en equilibrio o si pequeñas variaciones de gas y anhídrido carbónico hacen que se incurra en esta condición.

El empleo de aminas formuladas con capacidades mayores de extracción de anhídrido carbónico tiene beneficios económicos ya que permiten una mayor saturación de la amina, lo que se traduce en menor circulación y ahorros energéticos. Esta operación es posible siempre y cuando no se rebasen las condiciones de equilibrio que pudieran desencadenar un proceso de corrosión por operar en zonas de riesgo como lo son altas temperaturas y perfiles lineales de amina.

La industria del tratamiento de gas continúa en desarrollo y es importante plantear nuevas alternativas de procesamiento a fin de satisfacer la creciente demanda de gas. Las posibilidades solo se limitan a la imaginación de las personas.

Bibliografia:

1. Arthur Kohl, Richard Nielsen, "Gas purification" Gulf publishing company, Houston Tx.
2. Gas Processors Suppliers Association, "Engineering data book Volume I and II" Tulsa Oklahoma USA.
3. Erik Stewart and Mike Lloyd, "Increasing treating capacity" Hydrocarbon Engineering, December 2000
4. Erik Stewart and R.A. Lanning, "Reduce amine plant solvent losses Parts 1 and 2", Hydrocarbon Processing, May and June 1994
5. RGF. Aubry and RS. DuPart, "Amine plant troubleshooting and Optimization", Hydrocarbon Processing, April 1995
6. Mike DuPart, Randy Kuroda, and Andy Sargent, "A New deep CO₂ removal solvent for the Ammonia industry", Fertiliser Industry, Annual report 2001.