

Parafinas en Plantas de Tratamiento de Gas: ¿Casualidad o Causalidad?

INTRODUCCIÓN

En circuitos de glicoles y aminas (G y A) están presentes contaminantes externos (que ingresan con el gas en forma permanente a la PTG) y autocontaminantes (generados por el propio sistema). Entre los autocontaminantes podemos hacer referencia a aquellos generados por reacción de G y A con los contaminantes externos (hierro disuelto de corrosión con H_2S para formar sulfuro de hierro coloidal) y otros contaminantes de degradación propia de los G y A en proceso (oxidación, alteración térmica).

La presencia de hidrocarburos superiores (C_6^+), se ha estudiado históricamente como si los mismos fueran contaminantes externos (que ingresan con el gas) y se han evaluado sus consecuencias más como disueltos (espumas, emisiones) que como insolubles.

Esta contribución esta orientada al estudio de las composiciones, efectos y alternativas de remoción de hidrocarburos tanto solubles como insolubles en G y A.

¿Qué son las parafinas y cuales son las causas de su ingreso a las PsTG?

Dentro de los hidrocarburos se denominan alcanos a los compuestos orgánicos más simples del grupo. Son sinónimos de alcanos: hidrocarburos saturados o parafinicos. Los alcanos no son afectados por soluciones alcalinas o ácidas ni por agentes oxidantes a temperaturas bajas y aun drásticas (inercia química), su nombre deriva del latín parum: poca y affinis: afinidad ⁽¹⁾.

La formula general de los alcanos es C_nH_{2n+2} siendo los primeros de la serie: metano, etano y propano. A partir del C_4H_{10} la serie se complica por cuanto, para el butano se conocen dos compuestos de igual formula molecular pero diferentes propiedades. Los puntos de ebullición de los isómeros son $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$ para el nC_4 y $-12\text{ }^\circ\text{C}$ para el iC_4 (normal e isobutano respectivamente).

Los puntos de ebullición de las parafinas también aumentan con el peso molecular debido a la atracción entre moléculas por fuerzas de Van der Waals:

$n-C_3$: $-42,2\text{ }^\circ\text{C}$

$n-C_{10}$: $120\text{ }^\circ\text{C}$

$n-C_{15}$: $240\text{ }^\circ\text{C}$

Las densidades de las parafinas aumentan desde $0,626\text{ g/cm}^3$ para el pentano hasta $0,940\text{ g/cm}^3$ para el C_{45} .

En upstream, se definen como parafinas a los hidrocarburos de formula $C_{18}H_{38}$ hasta $C_{71}H_{144}$ usualmente de cadena normal o lineal aunque también ramificada (isómeros) y cíclica (naftenos).

TABLA 1
TEMPERATURA DE FUSIÓN DE n-Alcanos

Nº de Carbono	Punto de Fusión (°C)
17	21,7
18	28,2
19	32,0
20	36,6
21	40,2
22	43,0
23	47,5
24	50,6
25	53,5
26	56,3
27	58,8
28	61,2
29	63,4
30	65,4
36	75,9

Las n-parafinas tienen mayores puntos de fusión que las isoparafinas, por ejemplo para el C₁₆:

n-C₁₆: + 18 °C

7 metilC₁₅:-39 °C

7,8 dimetil C₁₄:-80 °C

Para los n-alcanos el punto de fusión crece con el contenido de átomos de carbono (TABLA 1)

Ingreso de Parafinas a la PTG.

Es obvio que el ingreso de parafinas se produce en la corriente de gas que abandona el separador primario de la PTG o Slug Catcher.

El gas efluente de su separador bien diseñado no debe contener más de 0,10 gal/MM scf (13,6 lt/MMm³) de hidrocarburos líquidos y la capacidad de un separador debería ser definida como el máximo caudal al cual el efluente cumple ese criterio ⁽²⁾.

Otro factor que puede facilitar el ingreso de parafinas en la corriente de gas a proceso es la baja performance de los demisters ⁽³⁾.

Una tercer causa podría atribuirse al fenómeno de re-entrada propio de separadores horizontales. La re-entrada sucede cuando la corriente gaseosa egresa del separador a excesiva velocidad y se “carga” con líquido ya separado del gas ⁽⁴⁾.

Consecuencias de las Parafinas en las PTG.

Aunque no tan exhaustivamente como otros contaminantes, las consecuencias de la presencia de hidrocarburos se han estudiado mas para los compuestos aromáticos y las parafinas livianas (C₅-C₁₀) que para las pesadas.

Aun cuando el tema central que nos ocupa son las parafinas superiores, los compuestos aromáticos y las parafinas inferiores pueden encontrarse disueltos en cantidades importantes en glicoles y aminas. La TABLA 2 refiere al análisis de los hidrocarburos disueltos encontrados en un circuito de MEG de proceso en una PTG local.

TABLA 2

Hidrocarburos por GC-MS en MEG de proceso

Compuestos -----	Concentración en mg/Kg MEG -----	
	MEG Rico -----	MEG Pobre -----
Benceno	18320	770
Tolueno	19200	880
Xileno	7900	500
Pentano	33100	37500
Aromáticos de C9	610	----
Hexanos	4300	----
Heptanos	7200	----
Octanos	8690	----
Nonanos	2200	----
Decanos	1400	----
Hidrocarburos Totales	7,31%	6,04%

La diferencia entre el hidrocarburo contenido en glicol rico y pobre indica la cantidad emitida por el regenerador. Los hidrocarburos que falshean en el regenerador arrastran vapor de glicol y pueden dañar las instalaciones.

En aminas secundarias (DEA) y terciarias (MDEA) los hidrocarburos son muy solubles y no generan espumas a menos que estén disueltos. La tendencia a espumar y generar espumas estables (por hidrocarburos) no es significativa para MEA pero aumenta con MDEA y MDEA formulada. Veamos en TABLA 3 la demostración de lo expuesto.

TABLA 3

Estabilidad de espuma con el agregado de 5000 ppm de hidrocarburos (5)

Amina	Altura de Espuma (ml)	Tiempo Ruptura Espuma (seg)
MEA 20%	80	4
MDEA 50%	60	55
MDEA form 1	100	18

Las aminas secundarias (DEA) y terciarias (MDEA) tienen también más tendencia a formar “capas gelatinosas” con los contaminantes habituales en la PTG. Estas capas son de naturaleza plástica (deformable) y permanecen inmóviles bajo esfuerzos cortantes viscosos hasta que cierto “yield value” o esfuerzo inicial de cizalla se supera, mientras eso sucede, aumenta la estabilidad de la espuma.

En endulzamiento de gas la presencia de hidrocarburos líquidos ha merecido más atención que en deshidratación. El proceso MORPHYSORB (a base de n-formil morfolinas) tiene, entre sus ventajas mas baja absorción de hidrocarburos superiores (0,9 – 1,2 %molar) lo que resulta en menores caudales de recirculación (se sabe que reducir los caudales de circulación es un objetivo deseable porque, entre otras ventajas, reduce las emisiones de BTEX del regenerador en proporción directa) ⁽⁶⁾.

El fenómeno de aumento en los hidrocarburos superiores es muy frecuente en plantas de endulzamiento con solventes físicos.

Grosso y otros ⁽⁷⁾, describen inconvenientes en un sistema de TEG donde, por causa de la presencia de hidrocarburos no se alcanza la depresión deseada en el punto de rocío del gas. La tabla siguiente resume las características del TEG de proceso.

TABLA 4

Análisis de TEG

Parámetro	Rico	Pobre
pH	9,1	9,5
agua%	3,4	1,6
TEG %	91,1	95,4
Otros glicoles	8,9	4,6
Observaciones	emulsión en circuito	
Hidrocarburos	2,8%	Trazas

En el caso descrito el objetivo de la PTG era producir una depresión de por lo menos 70°F (21 °C) con 1,3% de agua en el glicol pobre, sin embargo el sistema operando no llegaba a una depresión a 30°F (1 °C). El principal problema de la unidad se atribuyó a la presencia de hidrocarburos que “probablemente” cubrieron superficies en contactora e impidieron el efectivo contacto gas-glicol. Resultando impracticable remover los hidrocarburos del sistema, otro factor que se evaluó era la baja temperatura de ingreso del TEG por el tope de la absorbidora. Como practica se sabe que los hidrocarburos condensan en el glicol si la diferencia de temperatura del TEG no se encuentra 10 °C a 15 °C por sobre la del gas de ingreso a la contactora. Se decidió, conociendo esto, minimizar las consecuencias de las parafinas aumentando la temperatura del TEG a 38 °C.

En cuanto a la existencia de límites prácticos para los hidrocarburos pesados en glicoles y aminas, Cramer describe como barro al producto del material de degradación, los hidrocarburos pesados y los sólidos capaces de taponar los internos de la contactora e intercambiadores. Estos barroes son además responsables de los excesivos cambios de filtros. Menos del 0,5% de los hidrocarburos livianos en el glicol generalmente no causan espuma o interfieren con la regeneración. Como vemos, la preocupación de las operadoras por los hidrocarburos aromáticos (BTX) por emisiones y parafinas livianas es más que hacia las pesadas de las cuales se conoce poco.

La TABLA 5 contiene el resultado del análisis efectuado por GC-FID de una parafina recuperada del tanque flash de amina en una operación regional.

TABLA 5

Análisis de parafina recuperada en tanque flash de una PTG (MDEA)

Componente	% en Peso	Componente	% en Peso
C ₂ -C ₁₅	8,9043	C ₂₅ -C ₃₀	36,5002
C ₁₅ -C ₂₀	5,8182	C ₃₁ -C ₃₃	12,8217
C ₂₀ -C ₂₅	27,3706	C ₃₃ ⁺	8,5850

Para evitar taponamientos en la contactora es necesario en ocasiones incorporar filtros extras de carbón que sean capaces de retener BTX e hidrocarburos emulsionados.

Un aspecto de los hidrocarburos poco tratado es la cuestión de las emulsiones. Las parafinas líquidas no forman emulsiones químicas estables, tampoco las parafinas sólidas aunque las suspensiones (dispersiones sólido – líquido) pueden desarrollar altas viscosidades. Los altos caudales del circuito mantienen, fuera de los sitios de reposo p. ej. el tanque flash, la suspensión estable.

A las altas presiones y bajas temperaturas (para la solubilidad de las parafinas superiores) de las torres contactoras las parafinas de bajo punto de ebullición (alta presión de vapor) son falsheadas en el tanque flash pero las de alto peso molecular tienden a mantenerse circulando y a concentrarse y convertirse en otra contaminación del circuito.

El modelo de concentración resulta válido si comparamos el análisis de parafina con el de la gasolina que pudo ingresar con la corriente de gas (TABLA 6).

TABLA 6

Composición GC-FID de Gasolina de Separador vs. Parafina de tanque flash (MDEA)

Componente	Gasolina (%p)	Parafina (%p)
C ₂ -C ₅	89,392	8,9039
C ₁₅ -C ₂₀	9,184	5,8182
C ₂₀ -C ₂₅	1,186	27,3710
C ₂₅ -C ₃₀	0,238	36,5002
C ₃₁ -C ₃₃	0,000	12,8237
C ₃₃ ⁺	0,000	8,5830

El mismo fenómeno encontrado en el tanque flash de un circuito de MDEA pero en otra planta lo hemos encontrado en el TEG, la TABLA 7 contiene la correspondencia similar entre gasolina y parafinas recuperada del TEG.

TABLA 7

Gasolina de Separador vs. Parafina de circuito (TEG)

Componente	Gasolina (%p)	Parafina (%p)
C ₂ -C ₁₅	85,672	11,957
C ₁₅ -C ₂₀	9,924	24,074
C ₂₀ -C ₂₅	3,521	21,926
C ₂₅ -C ₃₀	0,883	29,885
C ₃₁ ⁺	0,000	12,158

Una hipótesis alternativa a la del ingreso de gasolina en la corriente gaseosa y posterior concentración en el circuito podría ser la del ingreso solamente de corrientes pesadas que alcancen la temperatura de solidificación o WAT de la gasolina y atraviese el demister por arrastre (arrastre preferencial de parafinas). Este modelo ha sido evaluado y su validez demostrada en gases asociados a crudos más que en yacimientos de gas-condensado donde los autores preferimos adherir al primer modelo.

Este modelo podría ser ajustado con el análisis de la carga de hidrocarburos en la amina y/o el glicol, para el caso que se estudie en particular.

Los tanques flash en circuitos de aminas y glicoles tienen como función la remoción de los hidrocarburos.

El tanque flash (tf) de la amina rica - cuando se prevé el ingreso de hidrocarburos líquidos, esta equipado con un accesorio de "Skimming". Ball y Veldman (1991) recomiendan que el tf sea diseñado por lo menos con 20 o 30 minutos de tiempo de residencia con medio tanque ocupado. Bacon recomienda tiempos de retención de líquidos de 5 a 30 minutos en función del tipo y grado de mezclado. Largos tiempos de retención y bajas presiones de operación son probablemente apropiadas cuando se tratan corrientes de gas que contienen hidrocarburos pesados, situación usual en refinerías pero no en plantas de tratamiento de gas (p227 Kohl).

Para tf de glicoles se recomiendan separadores trifásicos cuando en el glicol rico hay hidrocarburos líquidos presentes. Manning y Word sugieren tiempos de residencia de 20 minutos a 66 °C para separadores trifásicos (p 983 Kohl)

En el upstream se estudia con frecuencia la composición de la parafina aislada del crudo, veamos un caso en TABLA 8.

TABLA 8

Composición de parafina separada y crudo origen

Características del crudo:

W.A.T.: + 27,5 °C (wax apparition temperature)

Parafinas %: 16,6

Compuesto	Composición	
	Crudo(%p)	Parafina(%p)
C ₁ -C ₁₀	30,655	0
C ₁₀ -C ₁₅	25,834	3,101
C ₁₅ -C ₂₀	18,424	15,409
C ₂₀ -C ₂₅	12,236	43,678
C ₂₅ -C ₃₀	7,725	26,422
C ₃₀ -C ₃₅	4,422	6,005
C ₃₅ -C ₃₈	0,704	5,027
C ₃₈ ⁺	0,000	0,358

Se aprecia al igual que en las parafinas de PTG un enriquecimiento pero en las parafinas medias (C₂₀-C₃₀).

Debemos indicar que en este ejemplo las parafinas fueron inducidas a separarse por precipitación en acetona- éter a – 15 °C durante 24 horas. (parafinas de síntesis)

Cuando se comparan composiciones de crudo con depósitos parafinosos recuperados de varillas o tubing aumentan las fracciones más pesadas y la contribución es mas notable que en “parafinas de síntesis”.

Previsión de Problemas con Parafinas

Suscribiendo el modelo en el cual por causas mecánicas ingresan los hidrocarburos líquidos con la corriente de gas y que las causas de tal ingreso pueden evitarse si se conoce el potencial ingreso de parafinas, veremos si es posible prever tal riesgo antes de construir las plantas.

Veamos con que información se diseña una PTG en TABLA 9.

TABLA 9

Yacimiento ejemplo K

(de: Design of Gas Handling and Facilities, K. Arnold, Steward M 1989 p4)

Caudal de Gas: 100 MMSCFD

Pest tbg: 5000 psig

Tf : 224°F

Ti : 120 °F

Pest fondo: 8000 psig

Pdin i : 4000 psig

Pdin f : 1000 psig Tf:175°F

Composición del Gas (1000 psia)

Componente	% Molar
CO ₂	4,03
N ₂	1,44
C ₁	85,55
C ₂	5,74
C ₃	1,79
i-C ₄	0,41
n-C ₄	0,41
i-C ₅	0,20
n-C ₅	0,13
C ₆	0,15
C ₇₊	0,15
H ₂ S	19ppm

Condensado: 52,3^a API
 Agua: 0% agua libre final: 15 bbl/MMscf

Requisitos de Venta

°1000 psi °7 lb/MMscf agua
 °1/4 grano H₂S °2% CO₂

Durante los ensayos de potencial con separador, usualmente se toman muestras y efectúa un estudio PVT. Un estudio PVT solo provee propiedades simples (peso molecular y densidad de la fracción C₂₀₊)

En ambas opciones son escasas las referencias al potencial de acumulación de las parafinas y no hay suficiente información para inferirla.

Un análisis de gas estándar no resuelve más que hasta C_{13}^+ por tanto no son detectables especies en concentraciones menores.

Un análisis PVT estándar no llega hasta C_{30}^+ , aunque es factible de efectuarse, no es de particular interés en estudios de rutina de fluidos de reservorio sobre la muestra directa.

Los métodos actuales de análisis de hidrocarburos e inertes en el gas natural se encuentran en el rango de concentración desde 100% molar hasta 10 ppm, lo cual no es suficiente para una exacta predicción de los condensables.

El gas natural contiene cerca de 25 ppm de C_9^+ . El metano, componente más abundante del GN, se encuentra 16.000.000 de veces más que por ejemplo el $n-C_{14}$. Los métodos usuales de GC deberían extender su límite de detección hasta al menos a 1 ppm, lo cual actualmente no es posible. Esto nos lleva a la necesidad de “preconcentrar” los hidrocarburos superiores a partir de un gran volumen de gas.

Los autores estamos trabajando actualmente en metodología para identificar y cuantificar parafinas superiores en corrientes gaseosas.

Conclusiones

1. Las parafinas ingresan a las Ps TG como parte de las corrientes gaseosas, si no son retenidas en forma permanente por efectivos demisters y/o unidades de captura, contaminan procesos e instalaciones provocando inconvenientes operativos en los mismos
2. Las escasas proporciones en las que participan de las corrientes gaseosas hacen difícil su detección y predicción al momento de diseño de las Ps TG
3. Casualidad y causalidad son concurrentes a la presencia de parafinas en las Ps TG con las corrientes gaseosas. Las parafinas causan efectos varios que a la vez parecen imprevisibles e inevitables cuando se desconocen sus causas.

Referencias Bibliográficas

- 1) **Nota Técnica GPA n° 38: Las Parafinas ¿Qué son y cuales son sus propiedades mas importantes?**
- 2) **Powers M. “New Perspective on Oil and Gas Separator Performance” SPE PY F May 1993 p77-83.**
- 3) **Nota Técnica GPA n°32: Contaminantes en Plantas de Acondicionamiento de Gas Natural: Origen y Consecuencias.**
- 4) **Viles JC “Predicting Liquid Re Entrainment in Horizontal Separators” J.P.T. May 1993 p405-409**
- 5) **Pauley CR, Hashemi R, Caothien S “Ways to control Amine unit Foaming Offered” – OGJ, 11/12/89 p 67-75**
- 6) **Palla N y otros – “Kwoen Gas Plant – 1 y 2” OGJ 5/7/2004 y OGJ 12/7/2004**

7) **Grosso S y otros – Analytical Techniques can Pinpoint Glycol Problems. OGJ 24/9/79**

Otras Referencias Consultadas.

- Improve Contaminant Control in Amine Systems M. Abedenzadegen y otros. Hydroc. Processing oct 2004
- Marathon use Mol Sieve to remove Mercaptan from Gas Stream – Treesh M, Aves R. OGJ 24/4/2006 (62/66)
- Gas Dehydration: Fine Tunning Existing Field Installations. Cramer D, Cook W – Part 2 World Oil 1/2/81 (75-84)
- New Mexico Gas Processing Plant and Filtration Improve Amine Operations OGJ 25/4/05 (60-63) V. Mc. Callom (c).
- Evaluación de la contaminación por parafinas de alto peso molecular de una planta de extracción de líquidos por Refrigeración Mecánica – Victoria A y Otros Rev. Técnica Intevep 7(1): 43-50 enero 1987.
- Gas Purification – 5° edición. A Kohl, R. Nielsen.

Antecedentes de los Expositores

José Alberto Lijo – Ingeniero Mecánico UTN; Postgrado UBA Ing. En Petróleo.- Trabajó ocho años en Yacimientos Petrolíferos Fiscales en el área de Termodinámica de Fluidos (PVT). En análisis de fluidos de reservorio se desempeñó once años en Inlab S.A. estando también a cargo del servicio de toma de muestra. Trabajó en Operaciones Especiales Argentina S.A. donde estuvo a cargo de mediciones físicas por cuatro años. En 1994 constituye GPA Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., empresa de servicios de toma de muestra, análisis y consultoría para gas petróleo y agua en la industria petrolera, donde actualmente se desempeña como socio gerente. Docente de Fluidos de Reservorio en Postgrado UBA.

Juan Carlos Sotomayor – Trabajo ocho años en Yacimientos Petrolíferos Fiscales –DID M. y G. De Explotación entre 1970 y 1978, en las áreas de Estimulación y Recuperación Asistida (procesos inmiscibles). Desde 1978 a 1989 se desempeño en Inlab S.A., como encargado del análisis de aguas, petróleos y como coordinador de servicios geológicos. Entre 1989 y 1994 ocupó el cargo de supervisor del servicio analítico de campo en Operaciones Especiales Argentinas S.A. En 1994 constituye GPA Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., empresa de servicios de toma de muestra, análisis y consultoría para gas, petróleo y agua, en la industria petrolera, donde actualmente se desempeña como socio gerente...