

Endulzamiento de gas:
Estrategias para manejar cambios en las condiciones de gas de alimentación
en LNG – Gas Venta – Amoníaco

Jorge Rodríguez (BASF Argentina), Stephan Herwig (BASF SE),
BASF

2º Jornadas Técnicas sobre Acondicionamiento del Gas Natural
IAPG, El Calafate 2008

Introducción

El endulzamiento de gas natural en la producción de GNL, gas natural de venta y gas de síntesis reformado se lleva a cabo en la actualidad mayormente en unidades que operan con solventes basados en aminas.

Las condiciones del gas de alimentación (Caudal, presión, temperatura y composición) son parámetros fundamentales para el adecuado diseño de la unidad de remoción de gas ácido.

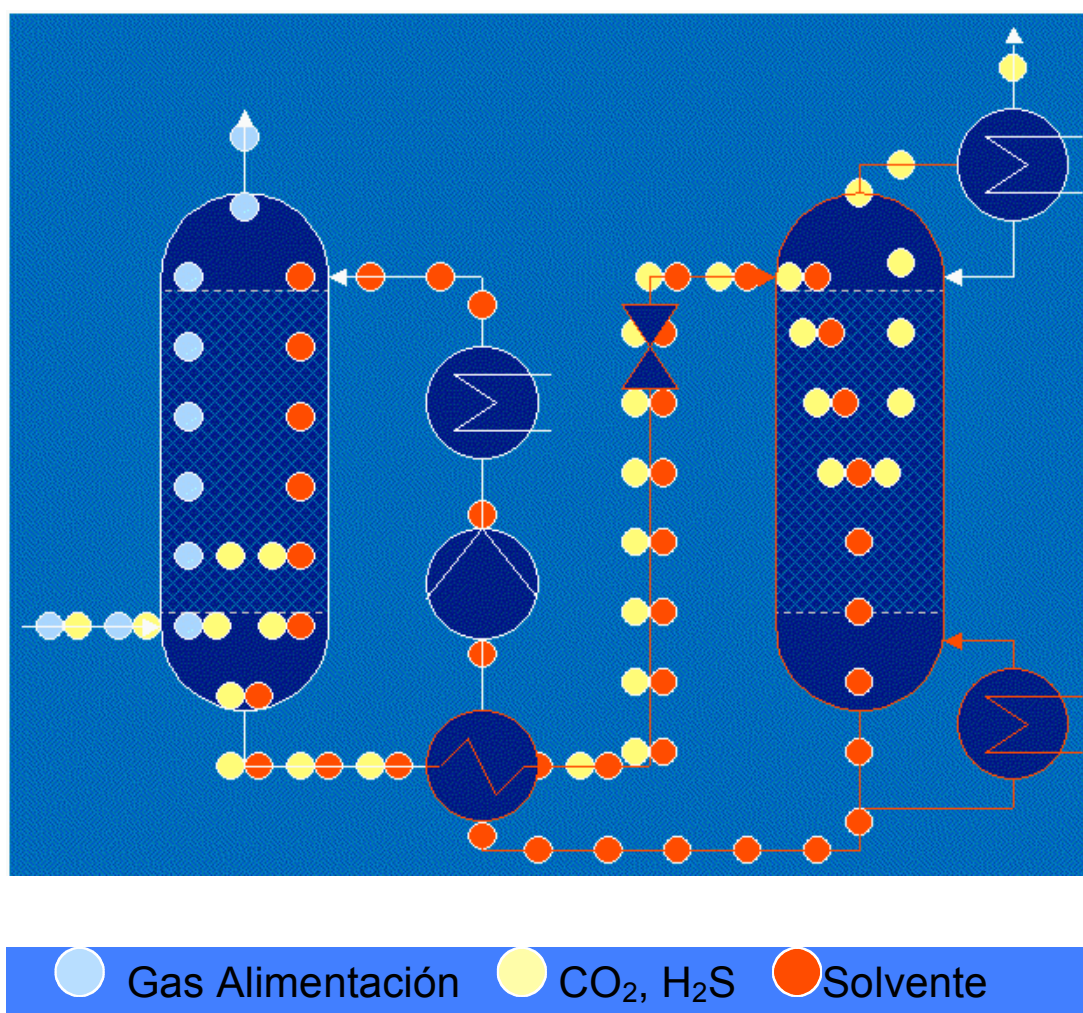
Cuando los parámetros reales del gas de alimentación difieren de los de diseño, los parámetros de operación deben adecuarse a las nuevas condiciones, normalmente impactando tanto en la eficiencia de remoción de la unidad como en el consumo de energía específica.

Un adecuado diseño de planta y selección del solvente permite anticiparse a futuras variaciones en las condiciones de gas a tratar, permitiendo ajustar los parámetros a fin de mantener dentro de rangos establecidos la eficiencia de la planta.

Sin embargo, cuando estas condiciones son sensiblemente diferentes a las de diseño es necesario tomar medidas adicionales al simple ajuste de parámetros de operación.

En este trabajo se hará un relevamiento del impacto de los cambios en las condiciones del gas de alimentación en una unidad de remoción de gas ácido (en adelante AGRU = Acid Gas Removal Unit) y las estrategias de que permiten manejar dichos cambios.

Breve descripción de una AGRU:



La base de este proceso es la remoción de la fracción de gas ácido (CO₂ y H₂S) contenido en el gas de alimentación por medio de una absorción física y química en un medio básico, compuesto

por amina y agua.

Este proceso es reversible, por lo que la solución puede ser regenerada y recirculada para continuar cíclicamente con el proceso de remoción.

Existen diferentes arreglos para este tipo de unidades siendo en líneas generales más complejos, y por ende de mayor inversión, cuando mayor es el ahorro de energía específica logrado.

El arreglo típico es aquel que consta de un absorbedor donde el gas ácido y la solución de amina pobre (libre de gas ácido) entran en contacto en contracorriente.

La solución se regenera en dos etapas, primero mediante un flasheo por descompresión y luego mediante el aporte de calor en una columna de regeneración.

Condiciones de diseño del la AGRU:

Todo diseño se basa en el balance entre la inversión y sus costos asociados (normalmente llamados CapEx) y los costos de operación (normalmente llamados Opex).

El CapEx dependerá fuertemente del tamaño del equipamiento, la complejidad de la configuración (número de secciones del absorbedor, número de unidades flash, etc.) y de la eficiencia de remoción de la amina seleccionada.

El OpEx dependerá fuertemente del tipo de configuración de proceso y tipo de amina seleccionada, debido a la eficiencia energética de ambos (relacionada con energías de bombeo y de fluidos de transferencia).

En el caso particular de una AGRU, ambos valores se relacionan en forma inversa, ya que con una mayor complejidad y dimensionamiento de la planta se obtiene mayor flexibilidad y menor consumo de energía específica, pero a costa de un mayor costo de capital.

Por ello, un diseño óptimo se basa normalmente en una solución de compromiso mediante el adecuado balance del OpEx y del CapEx. .

Estrategia de diseño y su impacto sobre la eficiencia de remoción:

Optimizar el CapEx:

Una estrategia de diseño es minimizar los márgenes de seguridad a fin de el diseño es mas económico y eficiente respecto al uso de CapEx.

Sin embargo esta estrategia de diseño deja poco espacio para que la unidad pueda adaptarse a cambios en las condiciones de alimentación como las que ocurren por:

- Variación de la composición del gas a lo largo del ciclo de vida del pozo.
- Condiciones reales diferentes a las supuestas para el diseño
- Variaciones por cambios de pozos cuando la alimentación proviene de una mezcla de pozos.

Esto lleva a que la AGRU no pueda remover suficientemente el CO₂ y H₂S y, por ende, no alcanzar la especificación de gas tratado al enfrentar cambios en las condiciones de alimentación de gas.

Cuando estos cambios ocurren y a fin de obtener un gas dentro de especificación se deberá bajar la carga de la AGRU obteniendo una capacidad de tratamiento menor a la de diseño.

Ya sea por gas fuera de especificación o por menor cantidad de gas realmente tratado, las pérdidas de producción y/o multas por contrato usualmente impactan negativamente en el cálculo económico.

Sobredimensionar:

A primera vista parecería que un sobredimensionamiento de la AGRU, aunque esto implique un mayor CapEx, sería la solución para poder lidiar con los cambios en las condiciones de alimentación.

Sin embargo, esta visión simplificada implica un riesgo cuando las condiciones de operación distan ampliamente de las de diseño.

Un sobredimensionamiento permite tener mayores márgenes de seguridad y, en consecuencia, apunta a poder operar la unidad cuando se vuelven más desfavorables las condiciones del gas de alimentación para la remoción.

Ello ocurre cuando:

- ☐ Aumenta el caudal de gas
- ☐ Aumenta presión parcial de gas ácido
- ☐ Disminuye la presión del gas

Pero cuando se requiere operar a baja capacidad, puede llegarse al punto donde la AGRU no puede operar dentro de los rangos de diseño, resultando en una operación inestable y/o ineficiente con su correspondiente aumento en el OpEx.

En la tabla adjunta se puede observar el impacto de un sobre diseño cuando se opera a baja capacidad

Condiciones	Diseño	Operación Max	Operación Min
Caudal gas alimentación, ton/hr	640	650	200
CO ₂ en alimentación, mol%	1.0 - 2.0	0.35	0.2
Presión gas alimentación, barg	65	65	30
CO ₂ en el gas tratado, ppmv	50	30	2
Parámetros de operación			
CO ₂ removido [kmol/hr] sobre diseño	700 100%	127 18%	22 3%
Temp Absorbedor – Superior °C Inferior °C	41 40.5	29 33.5	25 34

Los efectos típicos de una operación de la AGRU fuera del rango de diseño son:

- ☐ Gas tratado fuera de especificación
 - Por saturación del solvente
 - Por baja velocidad de absorción (altura absorbedor insuficiente)
- ☐ Excesivo consumo de energía específica
- ☐ Operación inestable

Por ello es vital optimizar la operación bajo las condiciones reales de proceso a fin de evitar los problemas antes descritos.

Casos extremos de operación:

Detallaremos primero un par de conceptos para después simplificar el análisis estudiando dos casos extremos

Cantidad de gas ácido a remover es principalmente función de:

- ☐ Caudal de gas a tratar
- ☐ Presión de operación
- ☐ Fracción molar de gas ácido alimentación
- ☐ Fracción molar de gas ácido del gas tratado

Respecto a la eficiencia de remoción en el absorbedor, se deben separar dos conceptos:

- Velocidad de absorción =

Significa cuan rápido se absorbe, aumentando la misma cuanto mayor sea la temperatura del solvente.

- Capacidad de absorción =

Significa cuanto se puede absorber hasta saturación, disminuyendo la misma cuanto mayor sea la temperatura del solvente.

Calor de absorción =

Es el calor liberado en la reacción química del gas ácido con la amina, el cual eleva la temperatura del solvente.

El incremento de temperatura del solvente al pasar por la absorbidora es proporcional a la cantidad de gas ácido absorbido e inversamente proporcional al caudal de circulación de líquido.

Caso 1 - Cantidad de gas ácido a remover sensiblemente menor al diseño:

Cuando la cantidad de gas ácido a remover es menor que la de diseño, el primer impacto es que el calor generado en el absorbedor es menor y, por ende, la temperatura en el absorbedor es también menor.

Este fenómeno lleva a que la cinética de reacción sea más lenta pudiendo llegarse al caso en que el tiempo de residencia del solvente en la columna no sea suficiente como para que sea absorbida la totalidad de gas ácido deseada.

Una forma de enfrentar este problema es disminuir el caudal de circulación, con lo que el calor generado es absorbido por un volumen menor de líquido obteniéndose una temperatura mayor del solvente.

Sin embargo, si el caudal de circulación es muy bajo, puede producirse una inadecuada distribución de líquido en las columnas de lecho relleno o un nivel insuficiente de líquido en los platos, resultando en un contacto deficiente entre la fase líquido y gas, y por lo tanto en una insuficiente transferencia de masa.

Otra solución es aumentar el aporte de energía en el rehervidor, pero esto lleva a una mayor temperatura de solvente a la entrada del absorbedor y a un incremento en el consumo específico de energía, lo que normalmente no es deseado.

Caso 2 - Cantidad de gas ácido a remover mayor al diseño:

Cuando la cantidad de gas ácido a remover es mayor que la de diseño, el primer impacto es que la amina debe retener una cantidad mayor de gas ácido por unidad de volumen lo que es equivalente a decir que la carga molar de gas ácido es mayor.

En consecuencia, el calor generado en el absorbedor es mayor resultando en una temperatura mayor en el absorbedor y reduciendo la capacidad de carga de la amina.

De esta forma, el solvente puede llegar a saturarse impidiendo alcanzar la especificación del gas tratado.

Una forma de evitar este problema es aumentar el caudal de circulación pero a expensas de incrementar la coabsorción de hidrocarburos.

Finalmente, hay límites máximos de circulación de solvente que no pueden ser sobrepasados por cuestiones hidráulicas, por lo que hay casos en que esta estrategia no es suficiente para obtener un gas tratado dentro de especificación.

Debe destacarse que, en los dos casos descriptos anteriormente, las condiciones del gas de alimentación (presión, temperatura, humedad, composición) también pueden impactar favorable o desfavorablemente en la eficiencia de la remoción.

Optimización de la operación – secuencia de opciones:

De acuerdo a cuan distante estén las condiciones de operación de las condiciones de diseño, existen diferentes posibilidades por una optimización:

1. Optimización de Parámetros de operación
2. Modificación de solvente
3. Modificación de equipamiento

Definir la estrategia a seguir requiere de un adecuado análisis de las alternativas posibles.

Para ello es altamente conveniente contar con un simulador confiable y la adecuada interpretación de sus resultados basada en experiencia en campo.

1. Optimización de Parámetros de operación

El punto óptimo de operación es el que permite una operación con:

- Bajo consumo de energías
- Bajo mantenimiento y consumos de solvente
- Operación estable y sin inconvenientes.

La experiencia en campo y en el uso del simulador permite definir el nuevo punto de operación basado en la combinación mas adecuada de los siguientes parámetros:

- Temperaturas
- Presión

- Caudal de circulación
- Concentración de solvente
- Otros.

Existen casos en que no es posible alcanzar la especificación deseada de gas tratado solo por modificación de los parámetros de operación, por lo que se debe evaluar las alternativas detalladas a continuación.

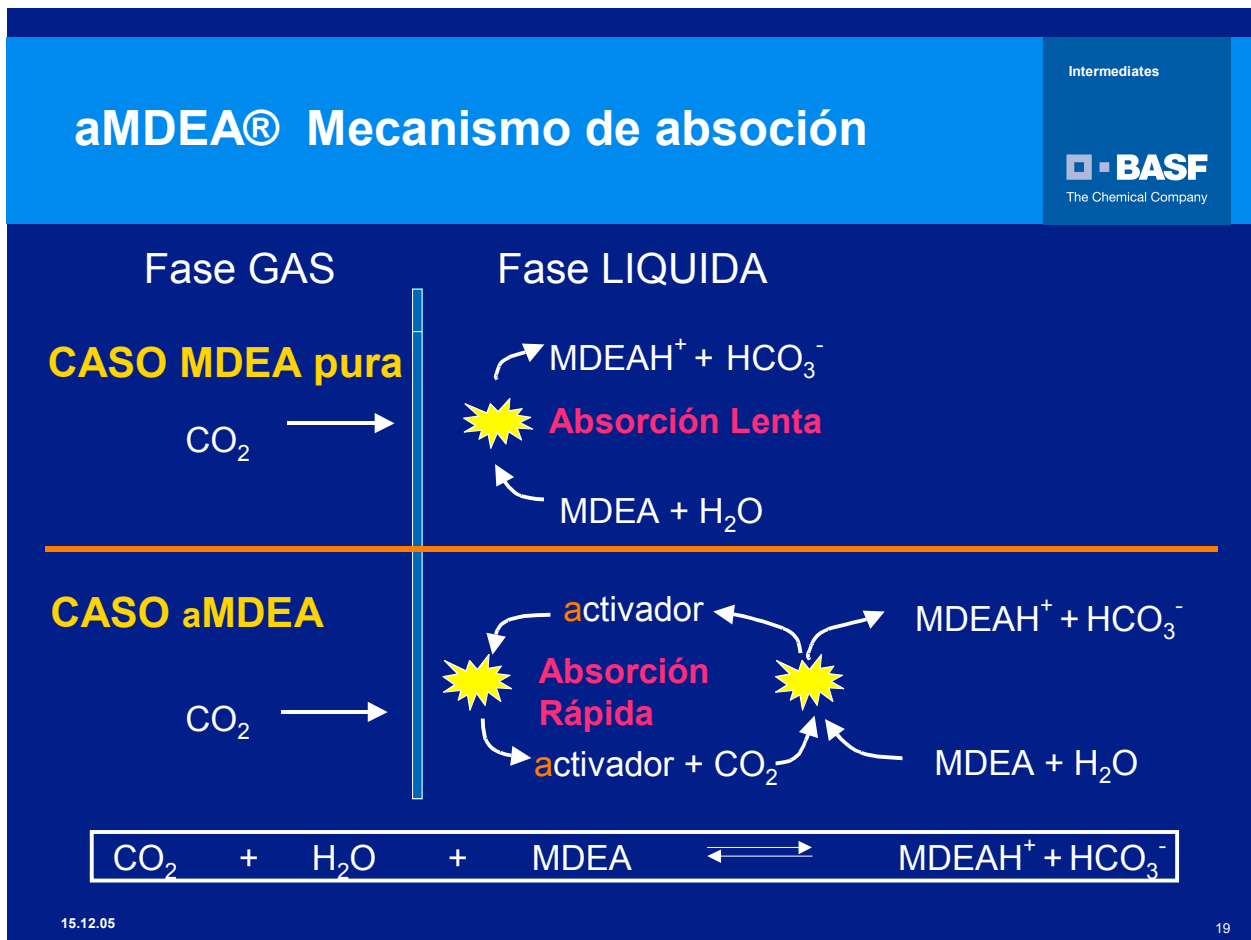
2. Modificación de solvente:

2-a. Modificación de la relación entre componentes.

Las aminas de última generación normalmente contienen varios componentes que balancean propiedades de capacidad de absorción, velocidad de absorción y consumo específico de energías.

Para facilitar la explicación de este punto, se tomará como ejemplo el solvente aMDEA de BASF, compuesto por una base de MDEA más un sistema activador.

El activador aumenta la velocidad de absorción e influye sobre el consumo específico de energías.



A fin de ajustar ambos a las condiciones de operación requeridas, se puede:

- Modificar el sistema activador
- Aumentar o disminuir la relación Activador/MDEA

Nuevamente la experiencia en campo y en el uso del simulador permite hallar la modificación mas adecuada a fin de definir el nuevo punto de operación.

2-b: Modificación de solvente:

Existen casos en que las condiciones de la alimentación o la especificación de gas tratado cambian abruptamente volviendo imposible la operación eficiente con el solvente en uso.

Cada solvente tiene un rango de uso, fortalezas y debilidades que definen cuando su uso es adecuado y eficiente.

Por ello, basado en la condición crítica modificada, puede ser requerido un solvente alternativo.

Ejemplos típicos:

- Se requiere una remoción total de H_2S y solo marginal de CO_2 :

Solvente con mayor Selectividad H_2S / CO_2 (Ej. BASF: MDEA => sMDEA)

- El gas de alimentación contienen Oxígeno en cantidades potencialmente agresivas para las etanolaminas

Solvente con resistencia al oxígeno (Ej. BASF: Etanolaminas => Puratreat)

- La presión del gas de alimentación es muy baja.

Solvente con alta reactividad a baja presión (Ej. BASF: Etanolaminas => ADEG)

- La velocidad de reacción (altura de columna) limita la absorción

Solvente con mayor velocidad de absorción (Ej. BASF: MDEA => aMDEA)

A continuación se puede ver a modo de ejemplo las diferentes opciones de solventes de BASF mas adecuados para cada aplicación:

Opciones de Solventes para eliminación de CO₂ y H₂S – Ejemplo solventes BASF

Intermediates



The Chemical Company

	Gas natural	Refinería	Syngas	Amoníaco	Flue gas
aMDEA ®	◆		◆	◆	
ADEG ®	◆	◆	◆		
sMDEA ®	◆	◆			
PuraTreat™ F	◆				◆
PuraTreat™ R		◆			
Omnisulf ®	◆				
Morphysorb ®	◆				
MEA	◆	◆	◆	◆	◆
DEA	◆	◆			
MDEA	◆	◆			
DIPA		◆			

15.12.05
21

En la misma se puede ver que para una misma aplicación pueden ser viables varios solventes y otros no recomendables, quedando la selección final del mismo ligada a las características puntuales del caso.

3. Modificación de equipamiento

Existen casos en que, por restricciones hidráulicas o termodinámicas, la unidad no puede operar bajo las condiciones deseadas y es indispensable efectuar modificaciones de equipamiento como ser Bombas, tuberías, platos – rellenos, módulos de las torres, etc.

Esta opción es normalmente la mas costosa y complicada. Sin embargo, un adecuado estudio puede minimizar la inversión requerida.

En algunos casos es conveniente efectuar también un cambio en el solvente para minimizar las modificaciones.

La opción más conveniente respecto al OpEx y CapEx se basará en la adecuada selección del solvente y las condiciones de operación, basada en el conocimiento y la experiencia sobre las diferentes tecnologías.

Conclusión:

Cuando las condiciones de operación de una AGRU difieren de las condiciones de diseño, se hace necesario redefinir el punto de operación para obtener una operación eficiente.

Las estrategias a seguir se pueden resumir en la siguiente secuencia:

1- Optimización de parámetros =

Circulación de solvente, temperaturas, concentración de solvente, etc.

2- Modificación del solvente =

Ajuste de sus componentes o reemplazo

3- Modificación de equipamiento =

Internos columnas, bombas, cañerías, intercambiadores, etc.

Un entendimiento profundo de la tecnología y una simulación detallada son elementos fundamentales para poder encontrar este nuevo punto de operación y definir si son necesarios cambios o modificaciones.

Jorge Rodríguez (BASF Argentina)

Stephan Herwig (BASF SE)

Mayo 2008

Nombre: **Jorge Ariel Rodríguez**

Fecha de Nacimiento: 14.01.1964

ID / Pasaporte: 16.762.392

Nacionalidad: Argentino

Cargo: Regional de tecnologías de tratamiento de gas.
Responsable de tecnología, Marketing y coordinación comercial para Sudamérica.
BASF Argentina

Grado: 1990, Ingeniero Químico
Universidad Nacional de Buenos Aires, Argentina.

Experiencia: **BASF Argentina**

2002 – 2008: Regional Tecnologías de tratamiento de gas Sudamérica.
Tecnología, Marketing y Ventas

1999 – 2002: Polímeros de performance
Marketing, comercialización y asistencia técnica

1993 – 1999: Jefe de producción (polimerización y envasado)
Dispersiones (latex) y Químicos de Performance

1992 - 1993 Responsable calidad, cromatografía, envasado y
Auditoria técnica a formuladores externos de Agroquímicos.

1990 – 1991 Responsable laboratorio físico-químico y de aplicación técnica.

Nombre: **Stephan Herwig**

Fecha de Nacimiento: 30.01.1973

Pasaporte: 2171140400

Nacionalidad: Alemán

Cargo: Technology Manager Gas Treatment,
BASF SE, Ludwigshafen, Alemania

Grado: 1998, Dipl.- Chemical Engineer
Technische Universität Clausthal, Germany

Experiencia: 2004 – 2008

Ingeniero de Proyecto para proyectos tratamiento de gas en central Oriente, Egipto, España y América del Sur.

1998 - 2004

Ingeniero de investigación, especialidad gas y liquido reactores