

# Planteamientos Generales Endulzamiento

Guillermo Medda – Brenntag Argentina

I. Ulises Cruz Torres - INEOS Oxide

# Modulo I

**GAS/SPEC**

Aminas empleadas - Girbotol

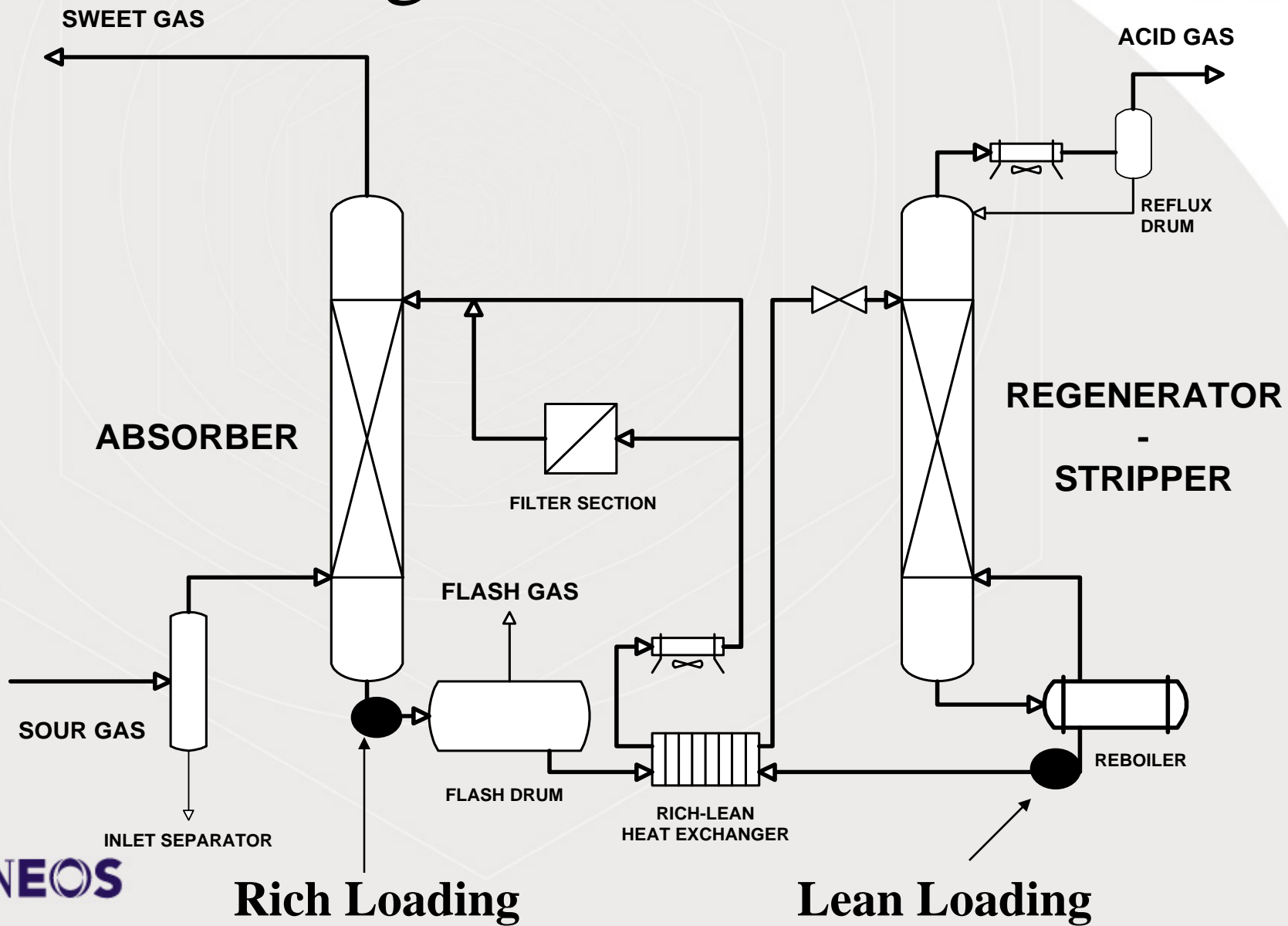
**INEOS**

# Glosario

- Carga de amina (loading)
  - concentración de gas ácido (H<sub>2</sub>S / CO<sub>2</sub>) en la amina, expresado en términos de
  - moles de gas ácido/moles de Amina
- Carga de amina rica (rich loading)
  - Concentración de los GA en la amina después de la absorción (En amina rica)
- Carga de amina pobre (lean loading)
  - Concentración de los GA en la amina después de la regeneración (En amina pobre)

# Cargas de Amina

**GAS/SPEC**



**INEOS**

# Aminas Genéricas

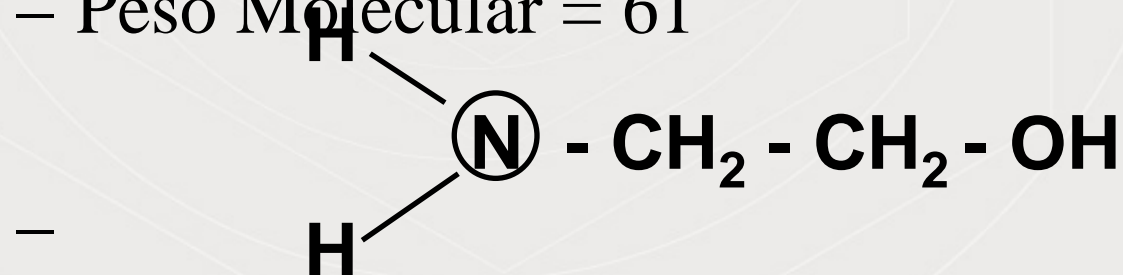
- MEA (monoetanolamina) pm = 61.1
  - Buena para aplicaciones a baja presión.
  - Puede remover casi por completo el H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.
  - Altos requerimientos de energía
  - Puede ser recuperada con destilación atmosférica
  - Reacciona completamente con el COS para formar productos no-regenerables.
  - Las concentraciones de amina son mínimas para evitar corrosión
  - Usos: Refinación, Plantas de H<sub>2</sub>, Plantas de NH<sub>3</sub>, Plantas de Etano/Etileno, Hornos de reducción directa acero

# MEA Estructura Molecular

- Monoetanolamina (MEA)

- Amina Primaria

- Peso Molecular = 61



# Concentración & Cargas

- MEA
  - 10 - 15 WT%
  - 0.10 - 0.15 M/M LEAN
  - 0.35 M/M FOR HIGH CO<sub>2</sub>
  - 0.45 M/M FOR HIGH H<sub>2</sub>S

# Aminas Genéricas

**GAS/SPEC**

- DGA (Diglicolamina) pm = 105
  - Buena para aplicaciones a baja presión.
  - Puede remover casi por completo el H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.
  - Altos requerimientos de energía
  - Puede ser recuperada con destilación atmosférica
  - buena para remoción de azufre orgánico incluyendo mercaptanos, similar a la MEA **pero absorbe compuestos aromáticos.**
  - Se emplea a altas concentraciones hasta 50% w
  - **Mantiene una alta solubilidad de hidrocarburos que hace que el sistema tienda a espumar y por ende a una adición continua de antiespumante.**

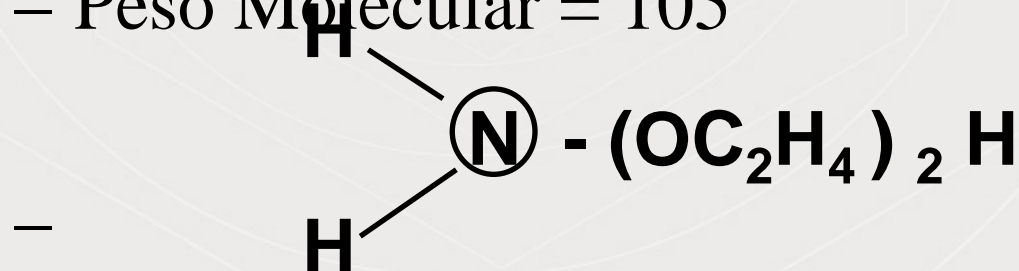


# DGA Estructura Molecular

- Diglicolamina (DGA)

- Amina Primaria

- Peso Molecular = 105



# Concentración & Cargas

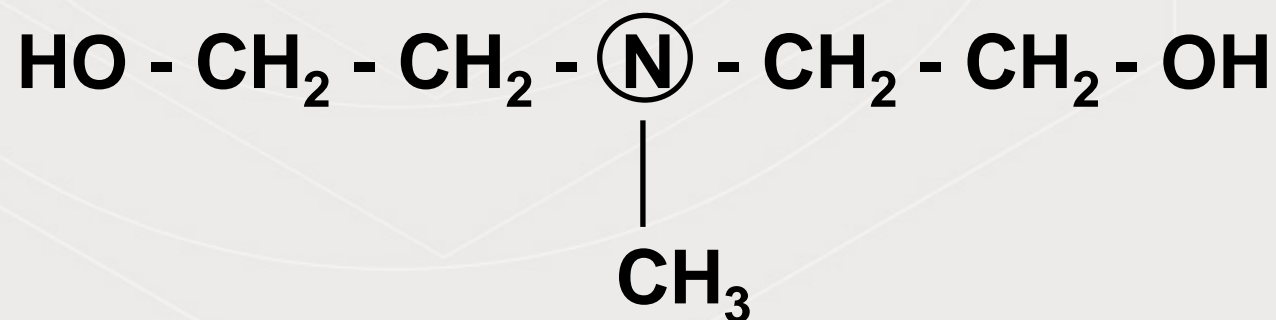
- DGA
  - 30 - 55 WT%
  - 0.06 - 0.1 M/M LEAN
  - 0.30 - 0.40 M/M RICH

# Aminas Genericas

- MDEA (metildietanolamina) pm = 119.2
  - Principal componente de los solventes formulados
  - Mas capacidad para remoción de gas ácido
  - Alta selectividad hacia el H<sub>2</sub>S
  - Menor grado de degradación térmica
  - Su recuperación debe de ser por destilación al vacío
  - Requerimientos energéticos muy bajos
  - Concentraciones altas, no presenta tanta corrosión
  - Usos: Refinación, Gas Natural

# MDEA Estrutura Molecular

- Metildietanolamina (MDEA)
  - Amina Terciaria
  - Peso Molecular = 119



# Concentración & Cargas

- MDEA & MDEA BASED FORMULATIONS
  - 40 - 55 WT%
  - 0.002 - 0.015 M/M LEAN
  - 0.45 M/M FOR HIGH CO<sub>2</sub>
  - 0.55 M/M FOR HIGH H<sub>2</sub>S

# Especialidades de Amina



- Solventes formulados
  - Principal componente de los solventes formulados es MDEA
  - La mayor capacidad para remoción de gas ácido
  - Alta selectividad hacia el H<sub>2</sub>S o hacia el CO<sub>2</sub>
  - Especialidades que se adaptan a las necesidades del cliente
  - Menor grado de degradación térmica
  - Su recuperación tiene que ser por destilación al vacío
  - Los menores requerimientos energéticos
  - Concentraciones altas, (no presenta corrosión)
  - Usos: Refinación, Gas Natural, Plantas H<sub>2</sub>, Plantas de NH<sub>3</sub>, Plantas Etano / Etileno, Liq/Liq, Hornos de reducción Acero,

# Concentraciones

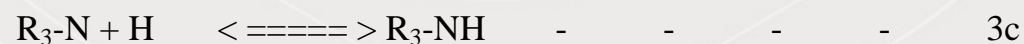
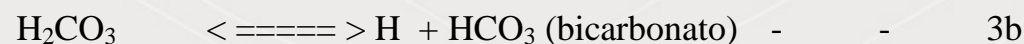
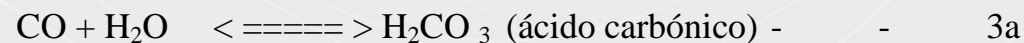
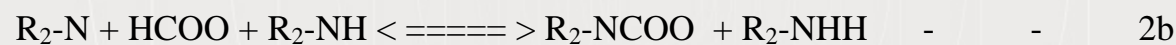
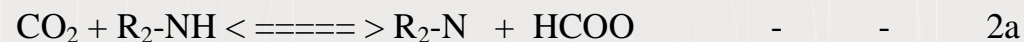
MEA	15 - 20 Wt %
Inhibited MEA	20 - 30 Wt %
DEA	20 - 30 Wt %
Inhibited DEA	40 - 60 Wt %
MDEA Solvents	40 - 60 Wt %

# “Hot Skin Corrosion Test”

<b>• Solvent</b>	<b>Corrosion Rate - mpy</b>	<b>(mm/yr)</b>
• 30wt% MEA	32	(0.81)
• 50wt% DEA	25	(0.63)
• 15wt% MEA	13	(0.33)
• 20wt% DEA	8	(0.20)
• 50wt% GAS/SPEC CS-1	4	(0.10)
• 50wt% GAS/SPEC SS	3	(0.08)
• 50wt% GAS/SPEC CS-3	3	(0.08)
• 30wt% GAS/SPEC SS	2	(0.05)
• 50wt% GAS/SPEC CS-2000	1	(0.05)

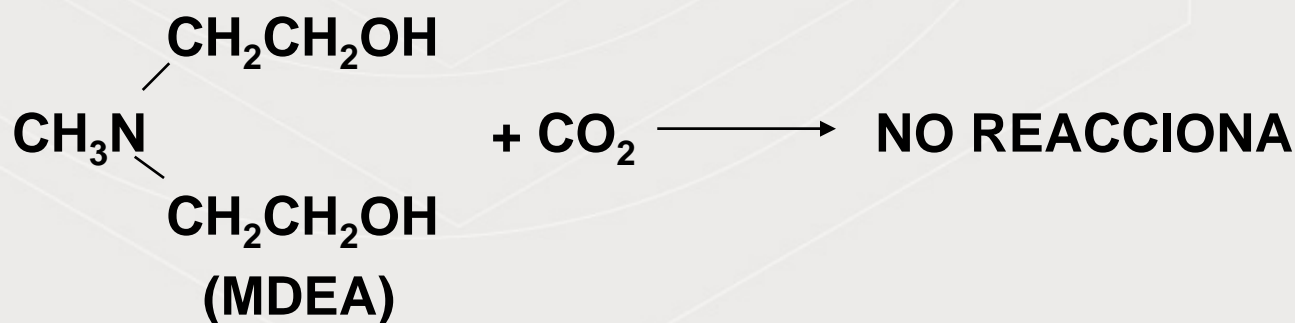
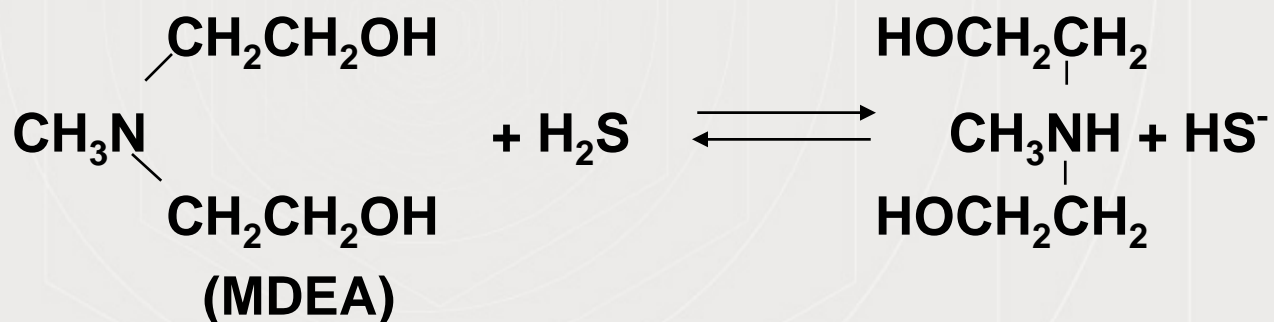


# Reacciones en el absorbedor

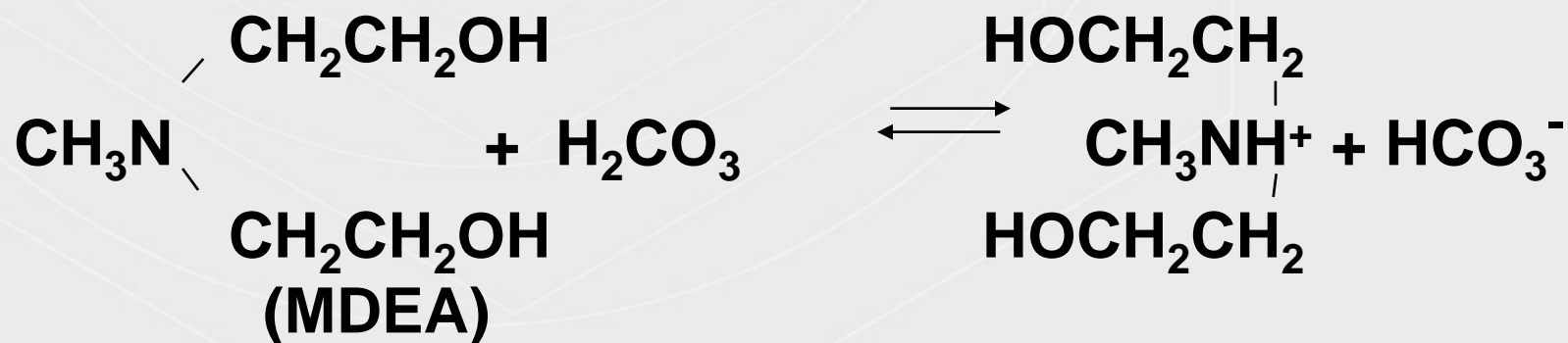


# Mecanismo de Reacción

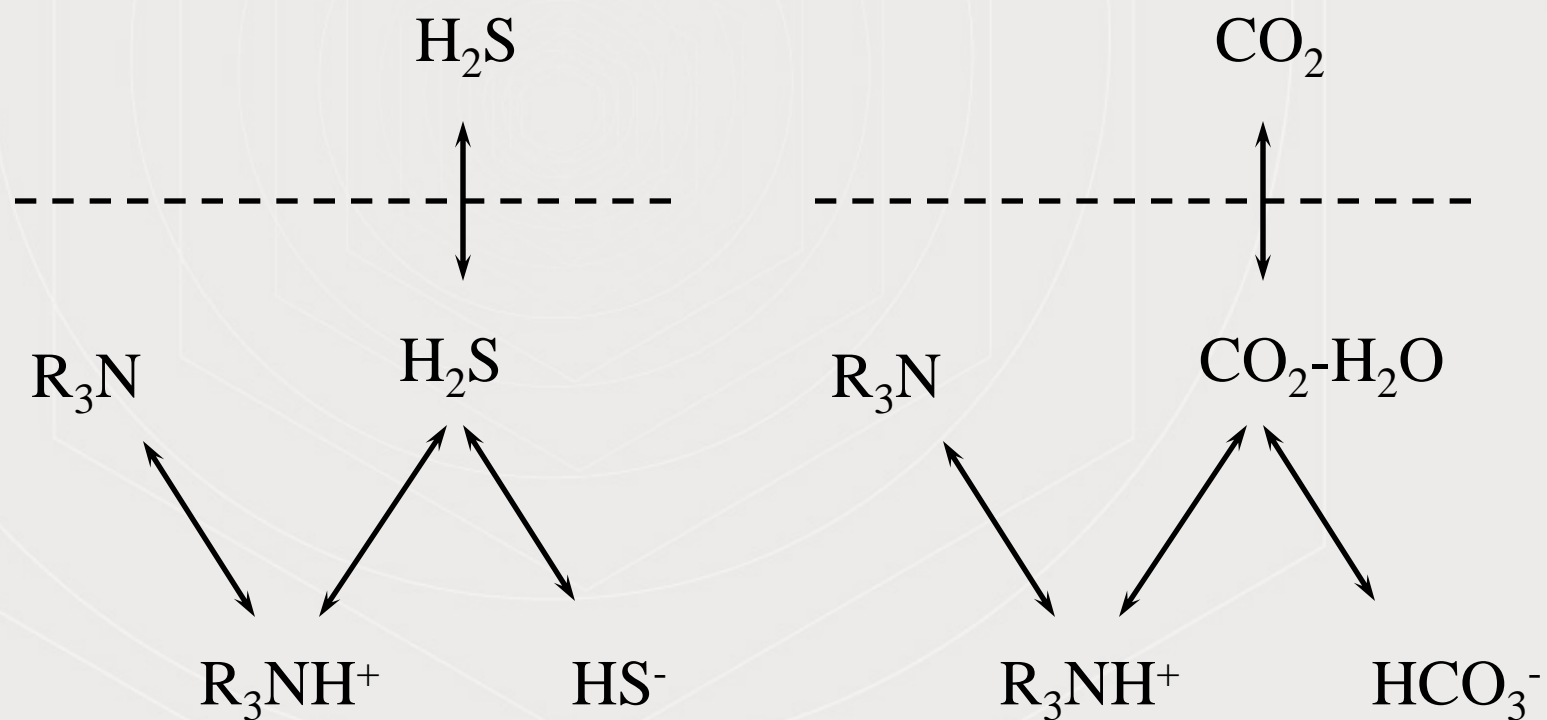
**MDEA no reacciona directamente con el CO<sub>2</sub>**



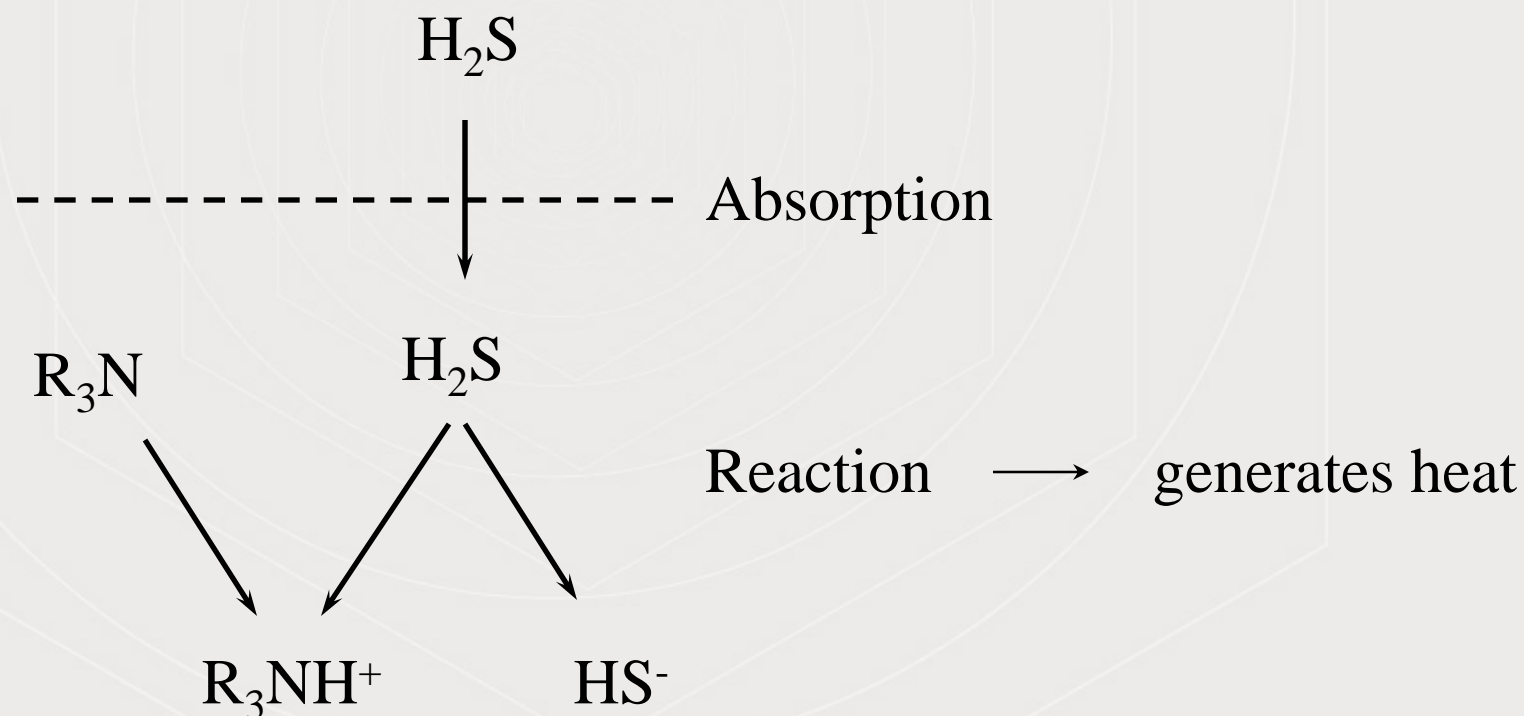
# Mecanismo de Reacción



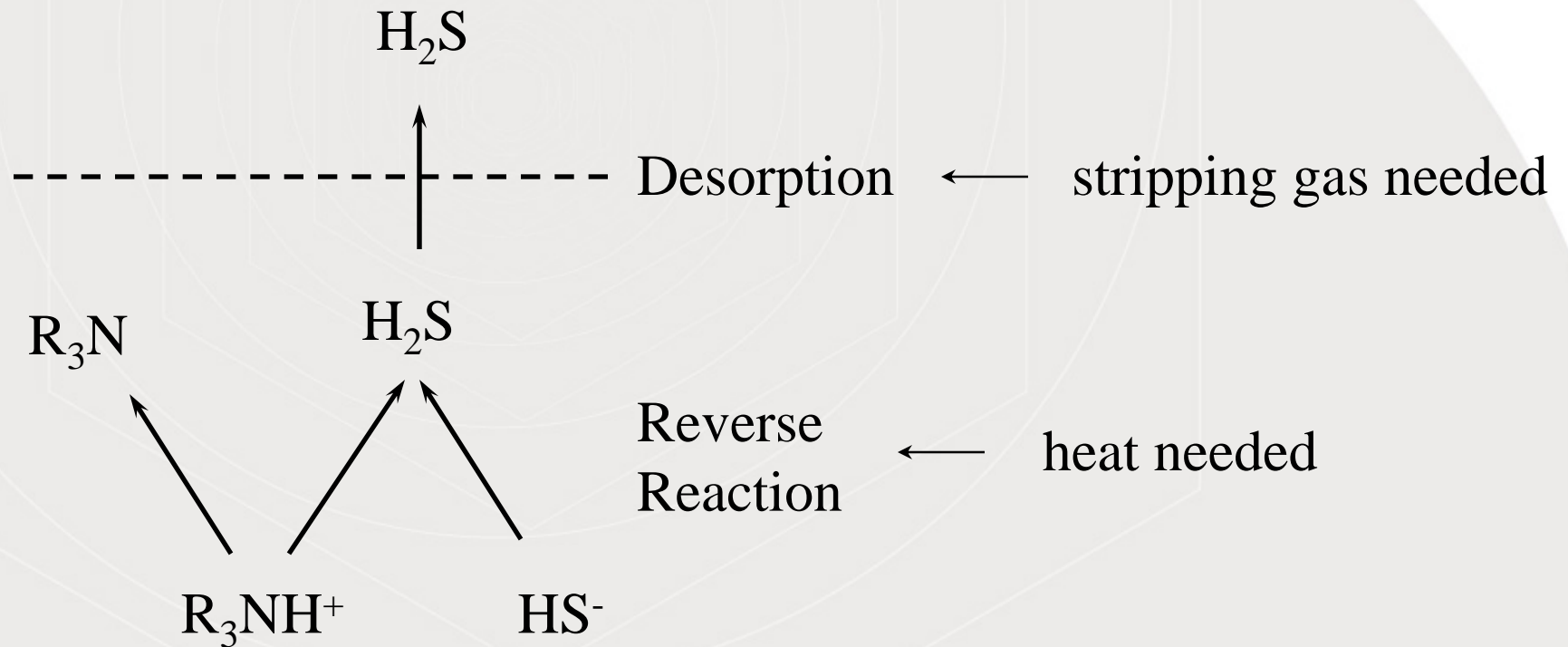
# Sorption & Reaction



# Absorption & Reaction (ABSORBER)



# Reverse Reaction & Desorption (STRIPPER)

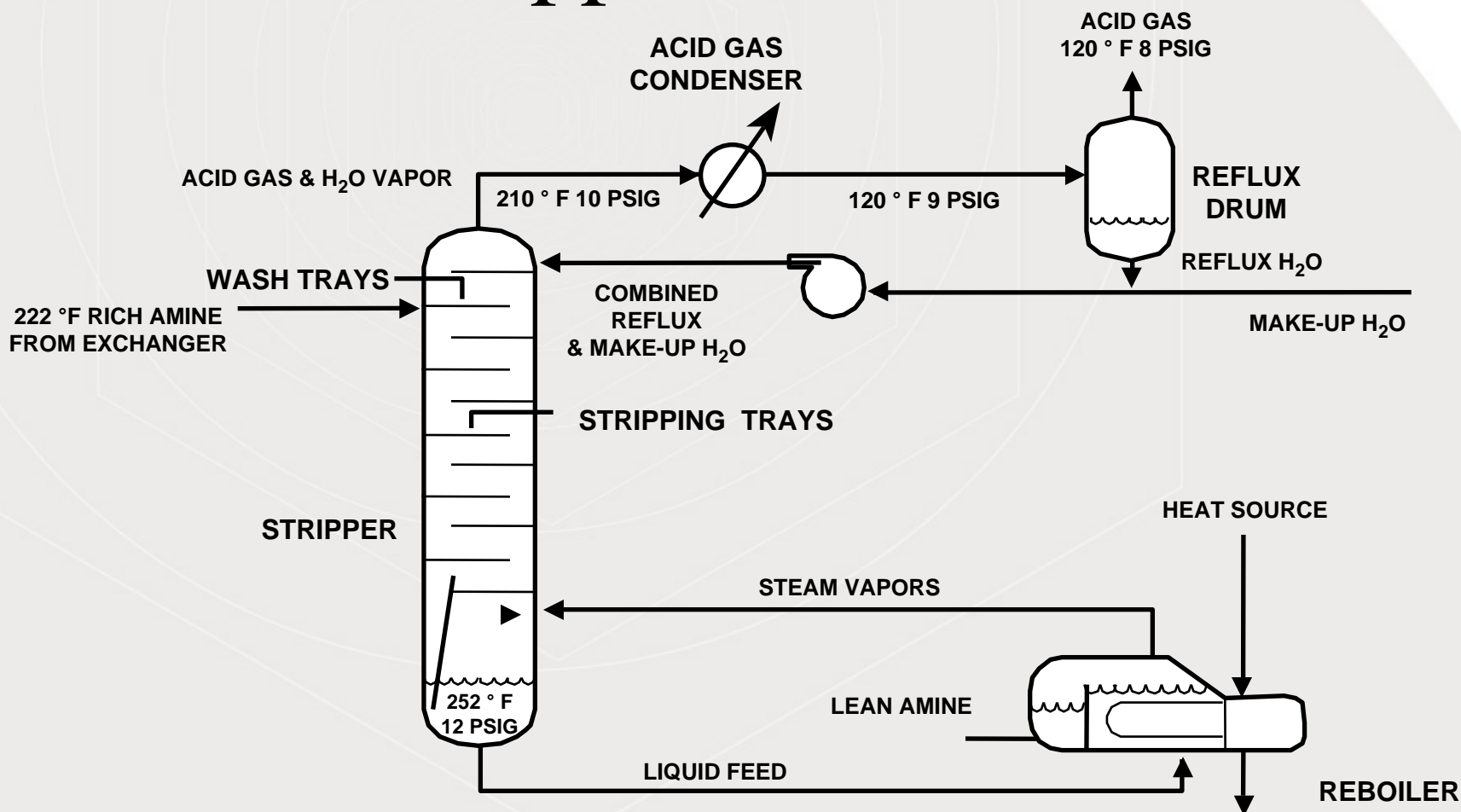


# Propiedades físico químicas



		Heat of Reaction	
	Concentration	(BTU/Lb H <sub>2</sub> S)	(BTU/Lb CO <sub>2</sub> )
<b>MEA</b>	<b>20%</b>	<b>650</b>	<b>820</b>
<b>DEA</b>	<b>30%</b>	<b>493</b>	<b>650</b>
<b>DGA</b>	<b>50%</b>	<b>674</b>	<b>850</b>
<b>DIPA</b>	<b>40%</b>	<b>530</b>	<b>750</b>
<b>GAS/SPEC SS</b>	<b>50%</b>	<b>450</b>	<b>577</b>
<b>GAS/SPEC CS-3</b>	<b>50%</b>	<b>453</b>	<b>581</b>
<b>GAS/SPEC CS-1</b>	<b>50%</b>	<b>467</b>	<b>606</b>
<b>GAS/SPEC CS-Plus</b>	<b>50%</b>	<b>493</b>	<b>650</b>

# Stripper/Reboiler





# Carga térmica del Rehervidor

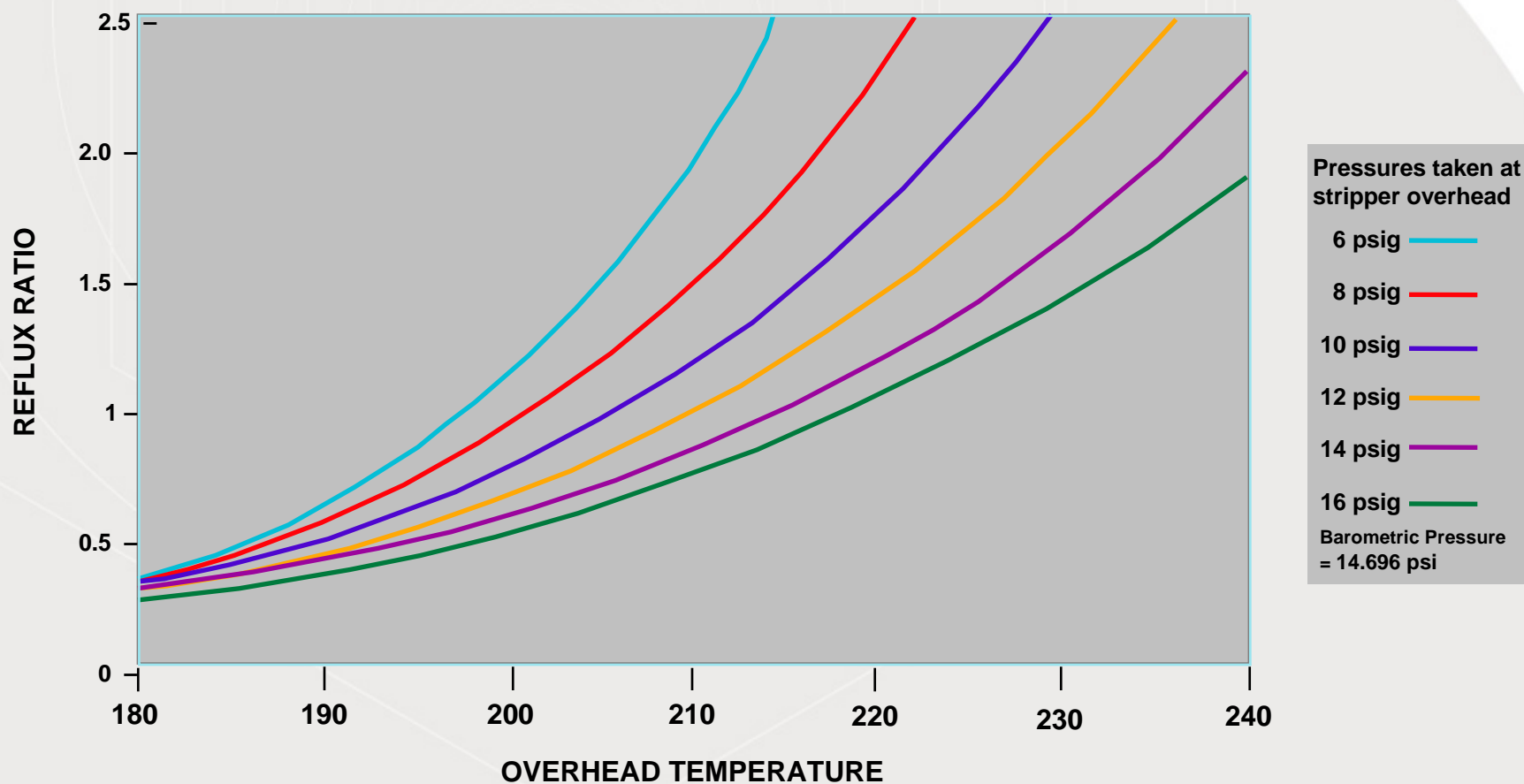
- Tres elementos básicos:
  - Calor Sensible
    - Aportación = 1/3
    - Calentar la alimentación de amina al regenerador hasta la temperatura de ebullición (condiciones del fondo regen)
  - Calor de reacción
    - Aportación = 1/3
    - Calor que requiere la reacción para hacer reversible la reacción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>
  - Calor para generar reflujo
    - Aportación = 1/3
    - Calor necesario para generar una masa de H<sub>2</sub>O constante en el domo de la torre regeneradora

# Relaciones de Reflujo

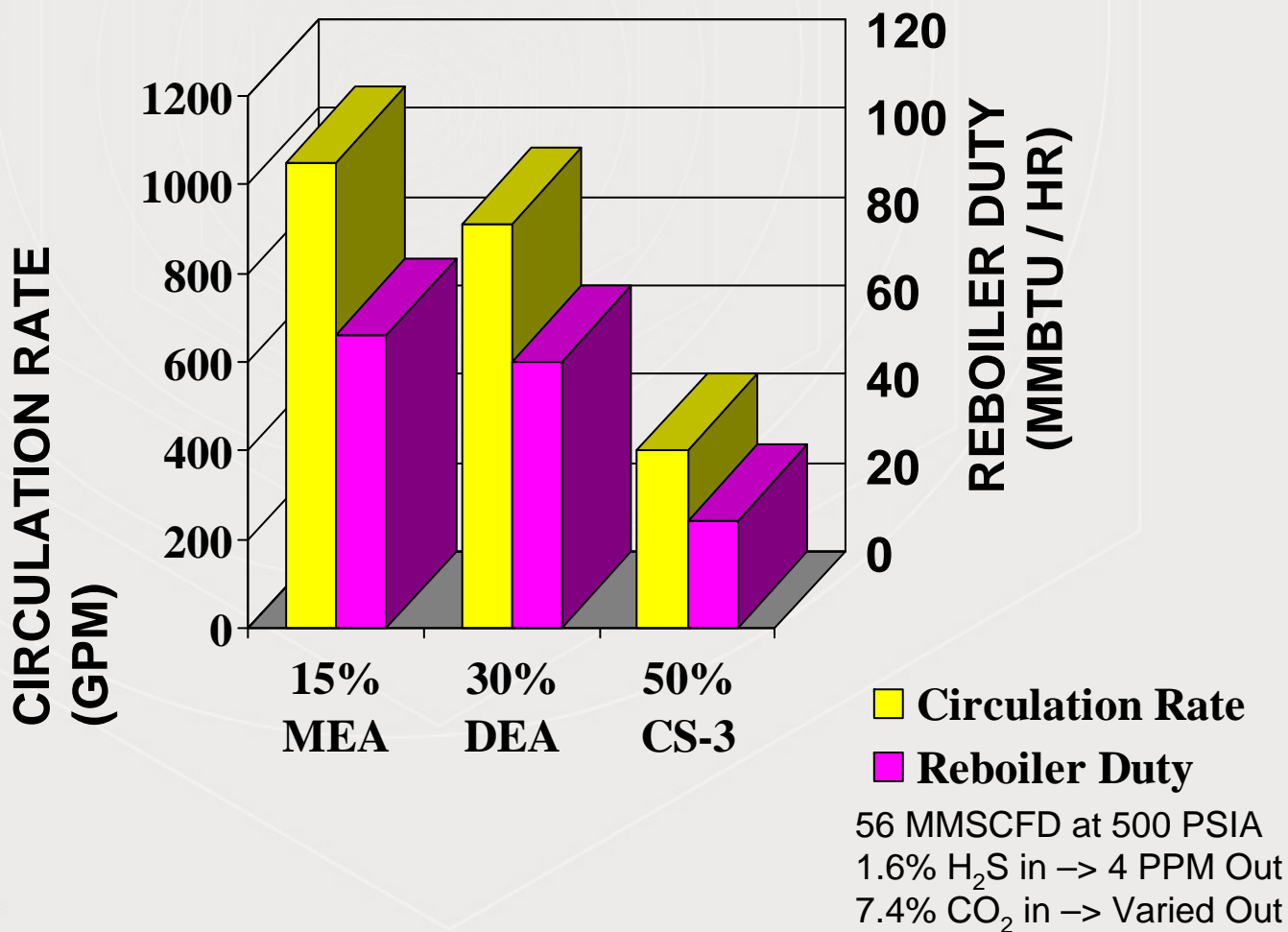
Concentracion (H<sub>2</sub>S [m/m]) ( CO<sub>2</sub> [m/m])

<b>MEA</b>	<b>20%</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
<b>DEA</b>	<b>30%</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<b>DIPA</b>	<b>40%</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<b>DGA</b>	<b>50%</b>	<b>1.6</b>	<b>1.6</b>
<b>GAS/SPEC SS</b>	<b>50%</b>	<b>1.2</b>	<b>.8</b>
<b>GAS/SPEC CS-2000</b>	<b>50%</b>	<b>1</b>	<b>.5</b>

# Reflux Ratio Correlación



# Amine Comparison



# Equivalencias en flujo de Amina



- 1459 GPM, MEA
- 538 GPM, DEA
- 471 GPM, DGA
- 409 GPM, DIPA
- 286 GPM, MDEA
- 15%w MEA [0.15 - 0.3]
- 30%w DEA [0.05 - 0.4]
- 50%w DGA [0.06 - 0.3]
- 50%w DIPA [0.05 - 0.4]
- 50%w MDEA [0.002-0.45]

# Comparación rápida

<b>Product</b>	<b>Corrosion</b>	<b>Amine Strength</b>	<b>Acid Gas Capacity</b>
<b>GAS/SPEC</b>	<b>Low</b>	<b>50%</b>	<b>High</b>
<b>DEA</b>	<b>Medium</b>	<b>30%</b>	<b>Medium</b>
<b>MEA</b>	<b>High</b>	<b>15%</b>	<b>Low</b>
<b>DGA</b>	<b>Varies</b>	<b>50%</b>	<b>High</b>

# Comparación rápida (Cont.)

<b>Product</b>	<b>Service</b>	<b>Reclaiming</b>	<b>Reboiler Duty</b>
<b>GAS/SPEC</b>	<b>High</b>	<b>No</b>	<b>Lowest</b>
<b>DEA</b>	<b>None</b>	<b>No</b>	<b>Medium</b>
<b>MEA</b>	<b>None</b>	<b>Yes</b>	<b>High</b>
<b>DGA</b>	<b>None</b>	<b>Yes</b>	<b>Varies</b>

# Modulo II

**GAS/SPEC**

## Proceso Girbotol

**INEOS**

Ivan Ulises Cruz Torres

T: 1-979-415-8508

M: 1-713-444-5461

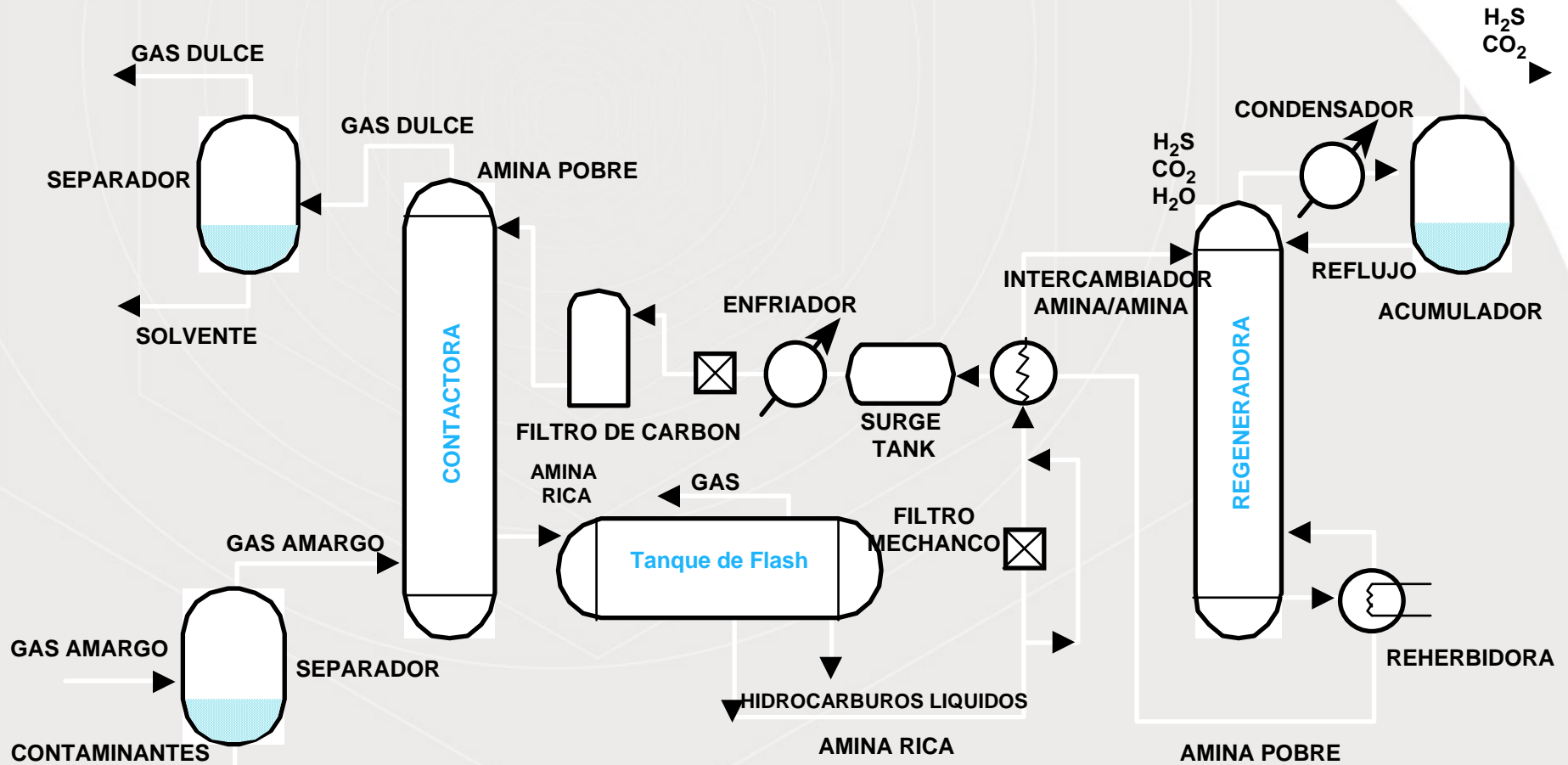
email:

[ulises.cruz@ineos.com](mailto:ulises.cruz@ineos.com)



# Planta De Endulzamiento De Gas Natural

GAS/SPEC



INEOS

# Información Básica



- Gas para ser purificado entra por la parte inferior de la contactora. El gas sube por la contactora y sale por la parte superior. Este flujo corre a contracorriente al flujo de amina.
- La amina rica sale de la parte inferior de la contactora y pasa por un intercambiador de amina rica/pobre. El intercambiador es adonde la amina rica aumenta en temperatura y la amina pobre saliendo de la regeneradora se enfría.
- La amina rica sale del intercambiador de amina rica/pobre y pasa a la torre regeneradora entrando alrededor del plato numero tres.

# Información Básica



- En unidades que tratan a hidrocarburos a alta presión, la amina rica pasa por un tanque flash para eliminar hidrocarburos antes de pasar a la regeneradora.
- Amina pobre de la regeneradora después de pasar por el intercambiador de amina rica/pobre se enfría a la temperatura deseado por el uso de aero enfriadores y se pasa a la parte superior de la contactora para completar el proceso.

# Tipo de amina empleada

- Determinara las “cargas de gas acido”
- **Determina la operacion unitaria**
  - **Balance de materia**
  - **Termodinámica del proceso (equilibrio físico)**
  - **Cinética de las reacciones**

# Modulo III

**GAS/SPEC**

## Variables de Proceso

**INEOS**

Ivan Ulises Cruz Torres

T: 1-979-415-8508

M:1-713-444-5461

email:

[ulises\\_cruz@ineos.com](mailto:ulises_cruz@ineos.com)

# Determina la Operación Unitaria

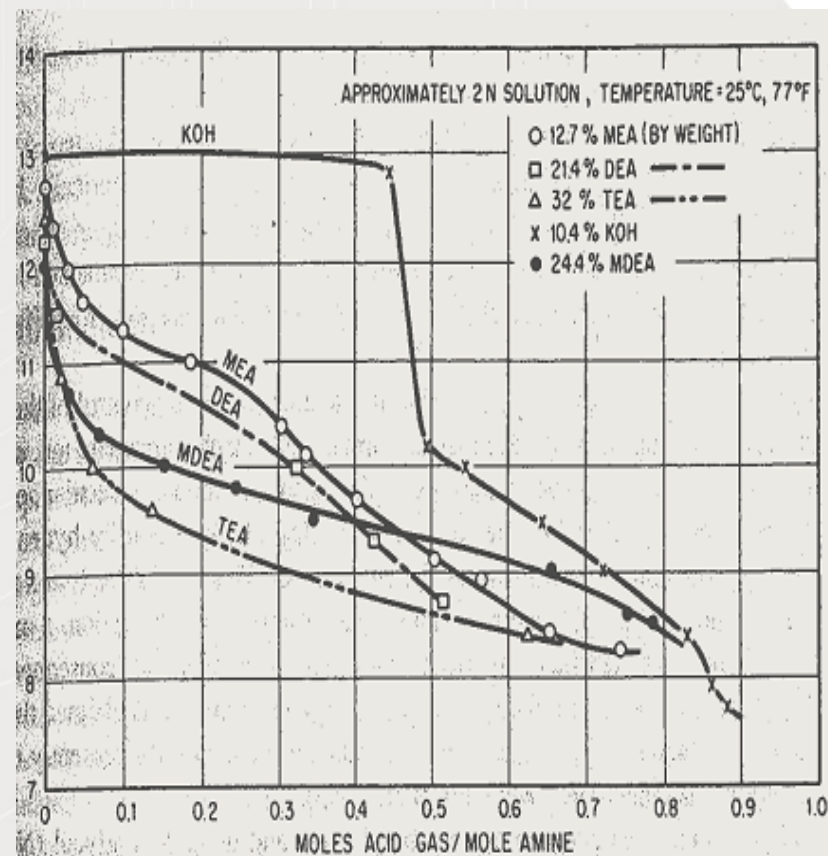
- Absorción
  - Balance de Materia
  - Termodinámica del proceso
  - Cinética Química

# Variables a controlar

- Cargas de gas ácido en amina rica
- Flujo de amina
  - Relación L/V
- Temperatura de amina pobre
- Cargas de gas ácido en amina pobre
  - Relación de reflujo
- Tipo de solvente

# Cargas de gas ácido

- Todas las aminas pueden “cargar” mas de lo recomendado
- Las recomendaciones existen para evitar problemas de operación
- El tipo de amina define la “carga”





# Recomendaciones “cargas ricas”

- MEA
  - $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = 0.35 \text{ mol/mol @ } 15\% \text{ w}$
- DEA
  - $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = 0.40 \text{ mol/mol @ } 20\% \text{ w}$
- MDEA
  - $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = 0.45 \text{ mol/mol @ } 40\% \text{ w}$
- Productos GAS/SPEC
  - $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = 0.45 \text{ mol/mol @ } 50\% \text{ w}$

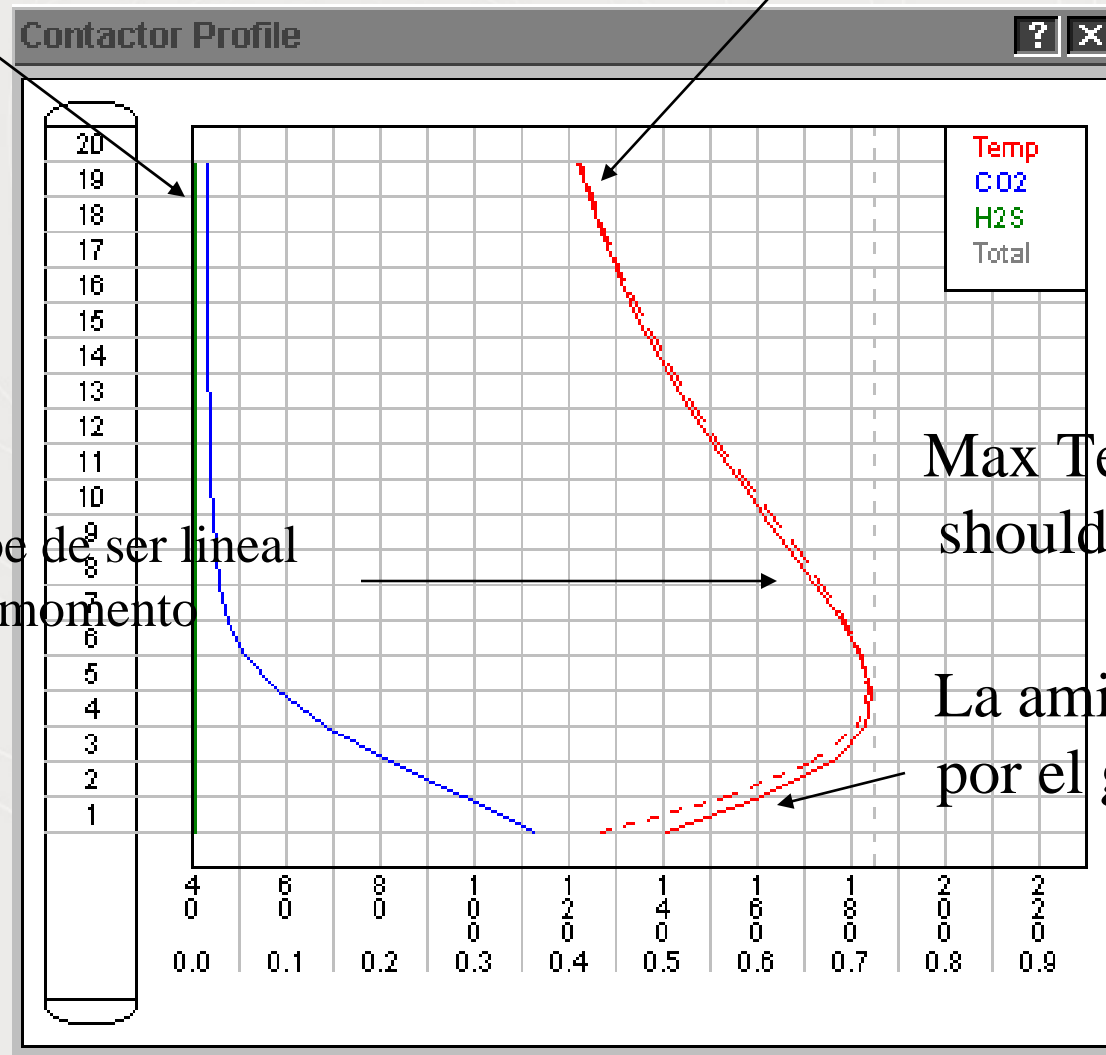
# Perfil de Temperatura

- Desempeño en la absorción del CO<sub>2</sub>
- Estabilidad del sistema
- Control de la corrosión

# Interpretacion del Perfil

CO2 Loading

Amine Temperature

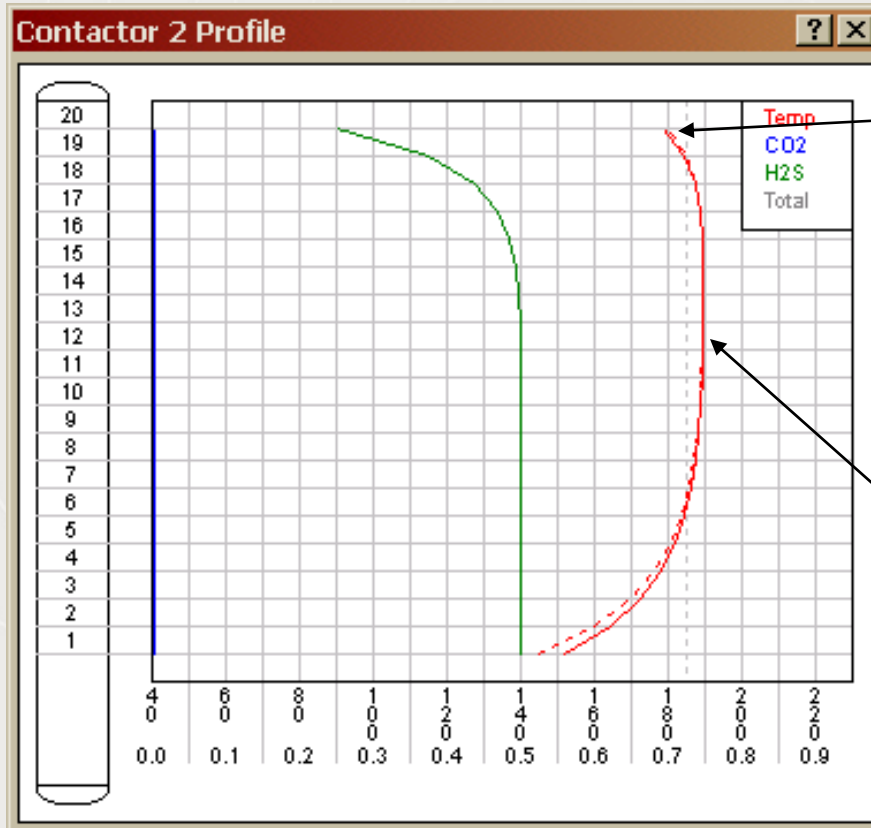


El perfil no debe de ser lineal en ningún momento

Max Temperature should be <185F

La amina es enfriada por el gas de entrada

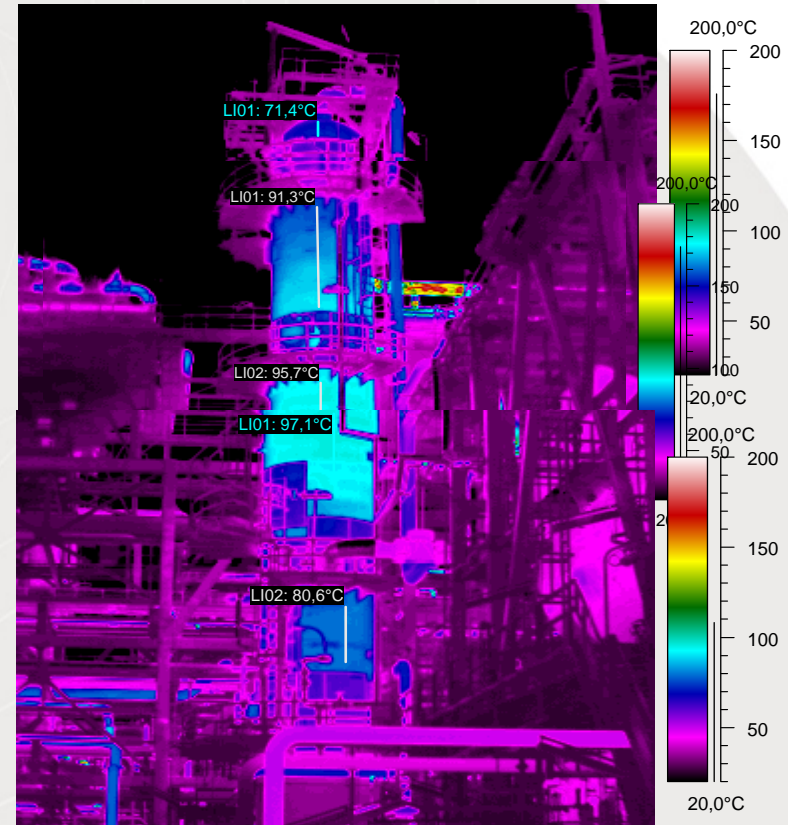
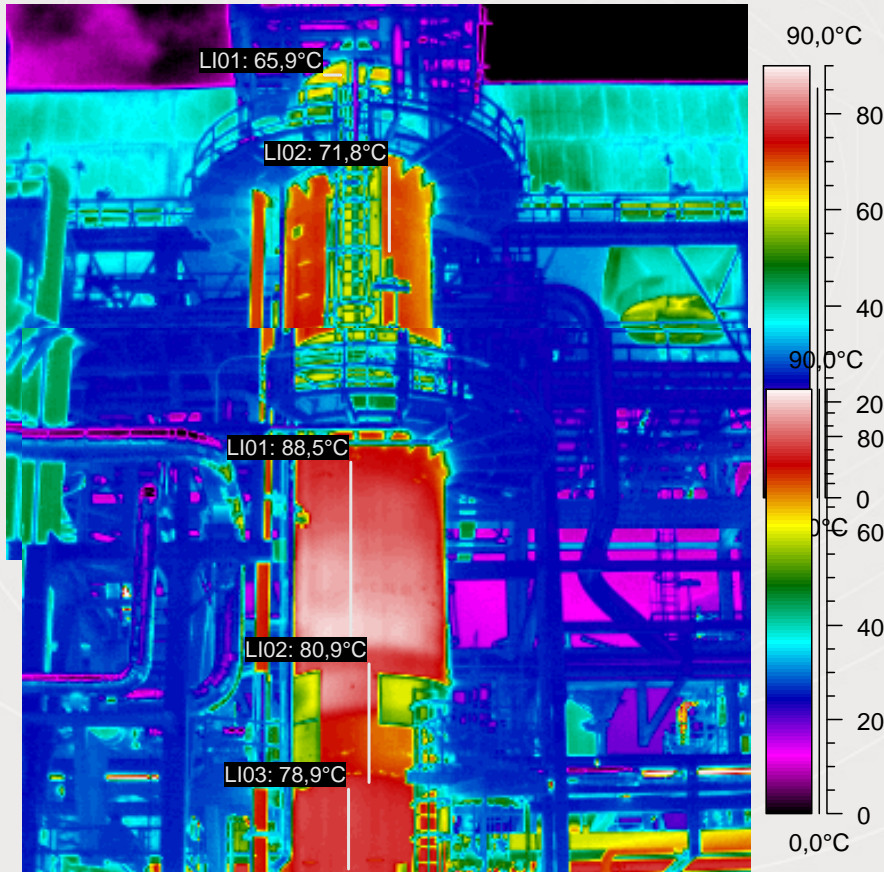
# Interpretación del Perfil



La alta temperatura generara gas de salida con mayor temp; Esto genera mayor consumo de amina. Y gas fuera de especificaciones

Perfil continuo indica que no hay reacción en los platos. (Equilibrio)

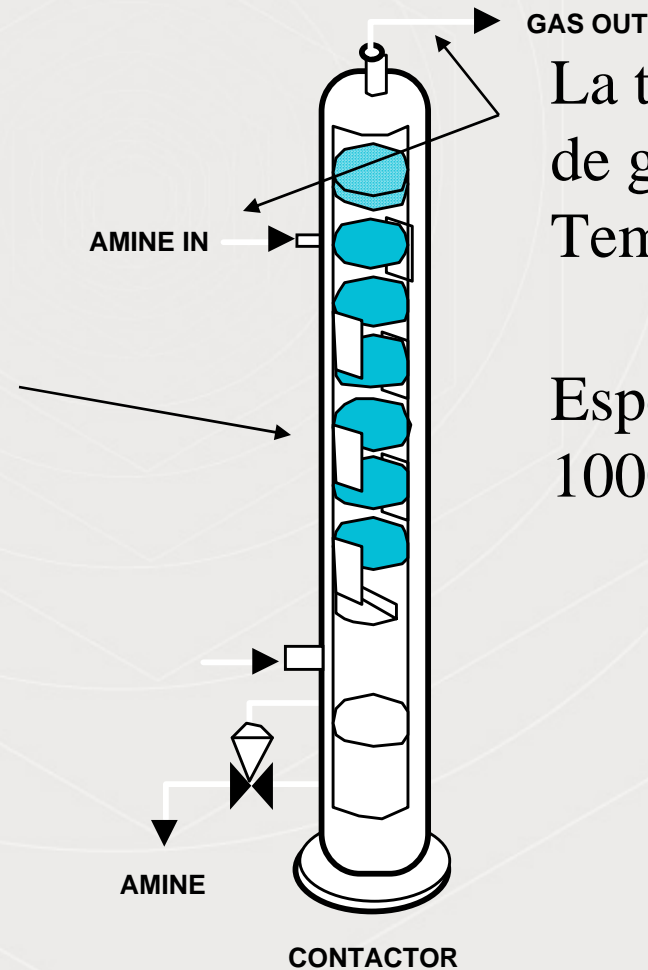
# Absorbedores Trabajando en Equilibrio



# Indicaciones de que se ha alcanzado el equilibrio



Perfil de temperatura lineal.



La temperatura de salida de gas  $< 2^{\circ}\text{C}$  respecto de la Temp. de Amina pobre.

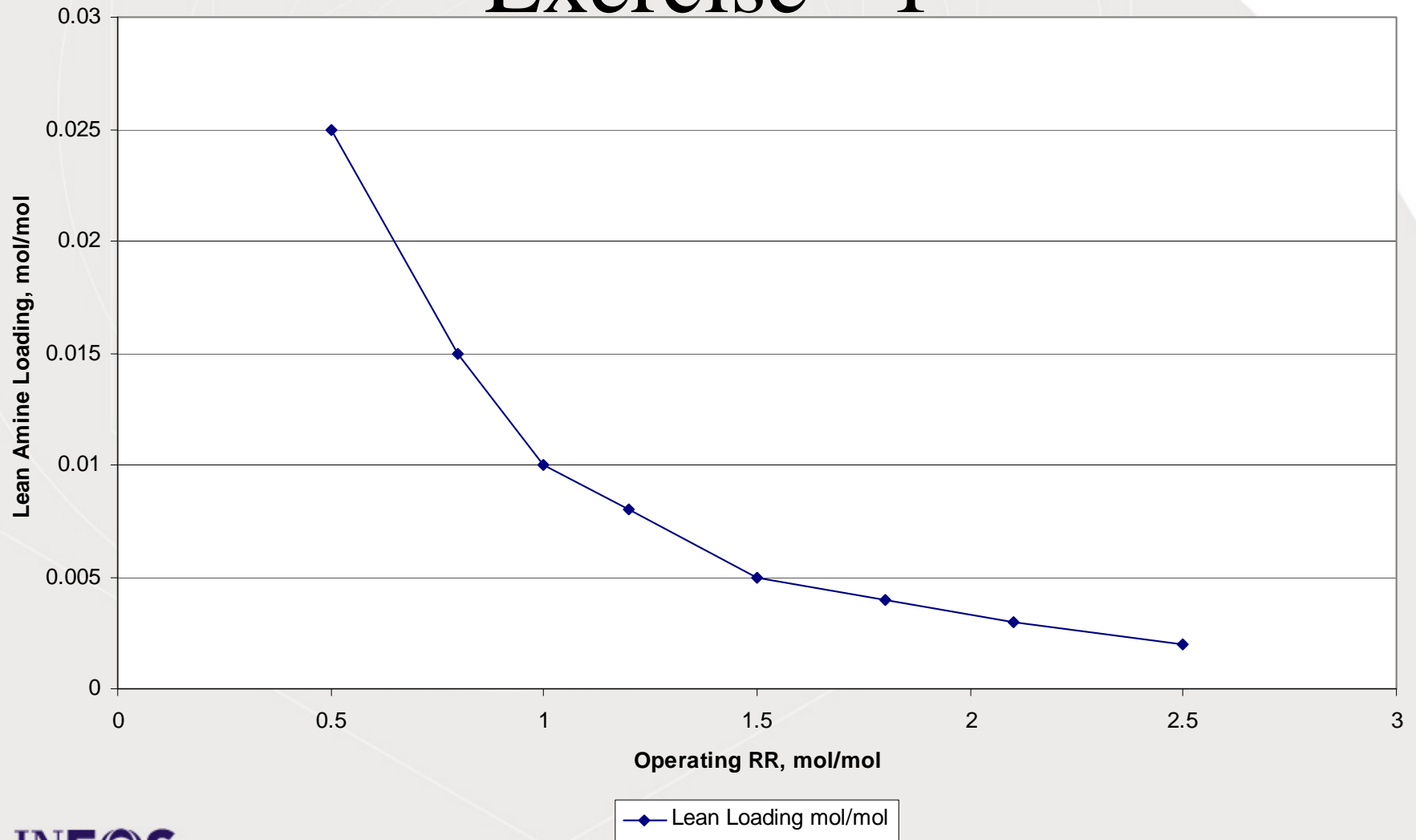
Especificaciones de gas  $> 1000\text{ppm CO}_2$

# Exercise - 1



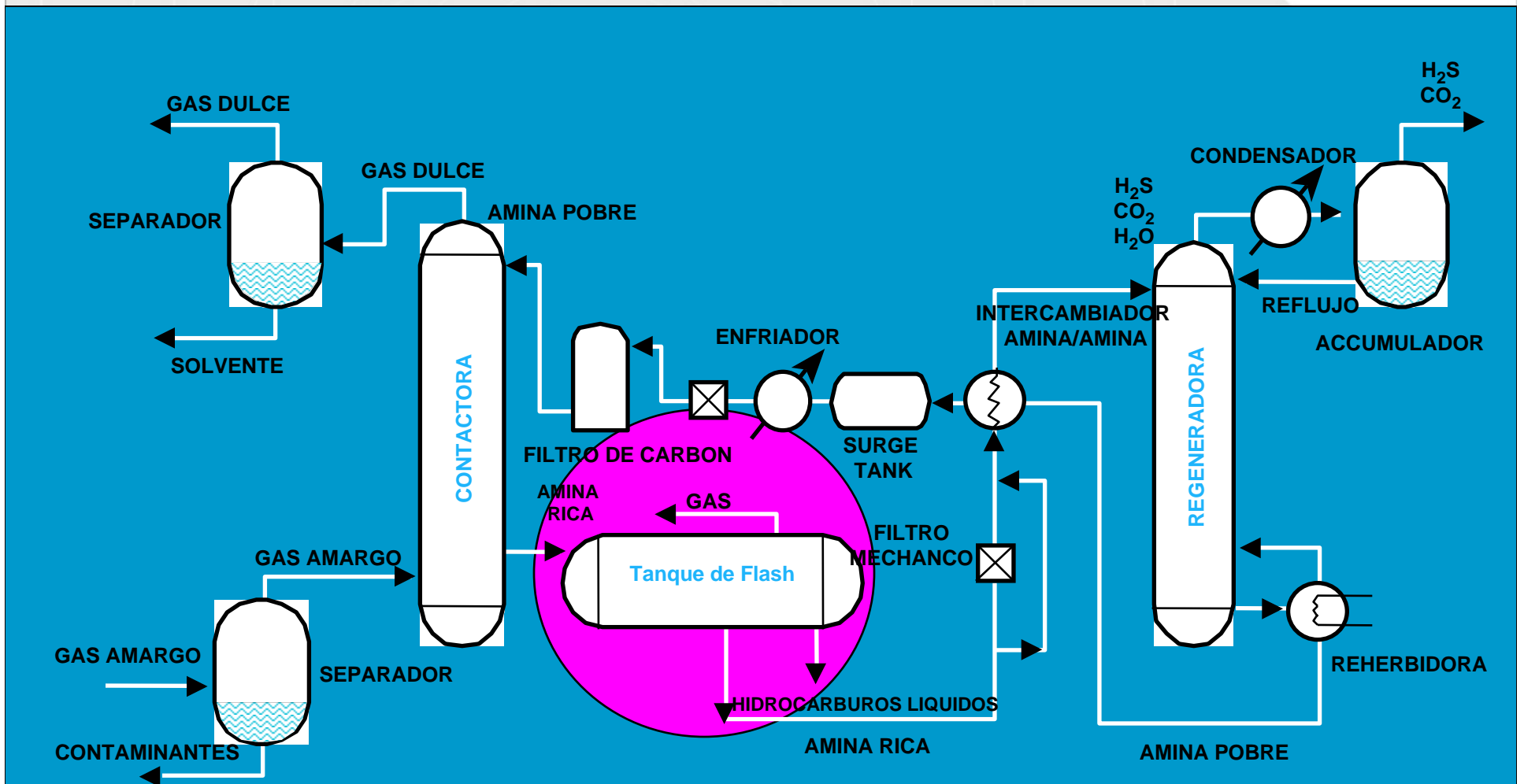
- Una planta de gas natural que procesa 90MMSCFD con 8% mol CO<sub>2</sub>. El flujo de amina es de 800GPM al 50%, En el arranque se genero la siguiente curva.
- 1.- Cual es la minima RR que debe de operar esta planta?
- 2.- cual es la minima RR que debe de operar esta planta si la máxima carga de amina rica es de 0.44mol/mol?

Regenerator Performance  
"Experimental Data"  
**Exercise - 1**





# Amina Rica / Efecto en tanque flash



# Tanque de Flasheo

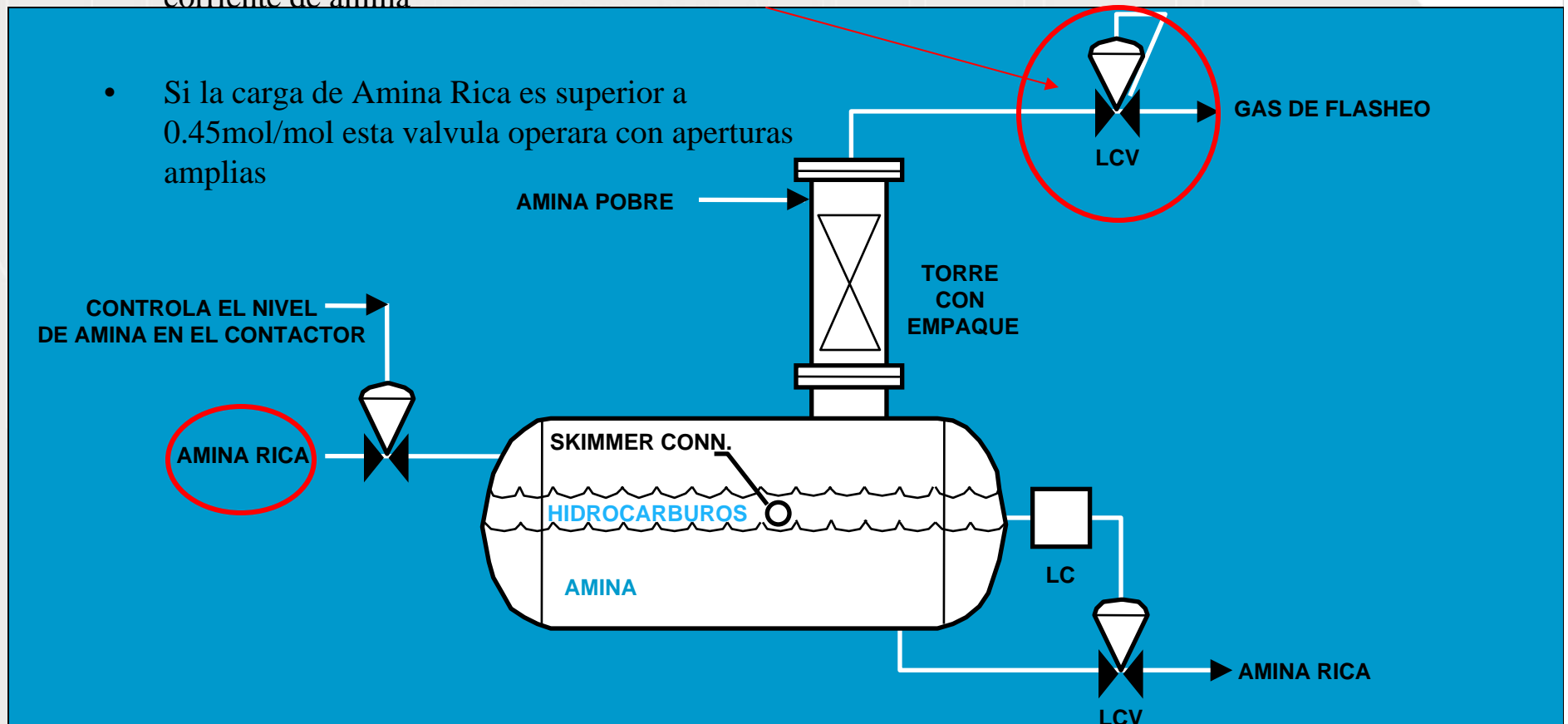


- Es utilizado para flashear hidrocarburos que estan disueltos en la solución de amina. Los hidrocarburos producidos se usa como combustible o se manda a quemar.
- Normalmente opera a  $5.3 \text{ kg/cm}^2$  (75 psig) o menos cuando la presión de la contactora es arriba de  $35.2 \text{ kg/cm}^2$  (500 psig)
- Puede ser de 2-fases (gas-amina) o 3-fases (gas-HC liquido-amine)

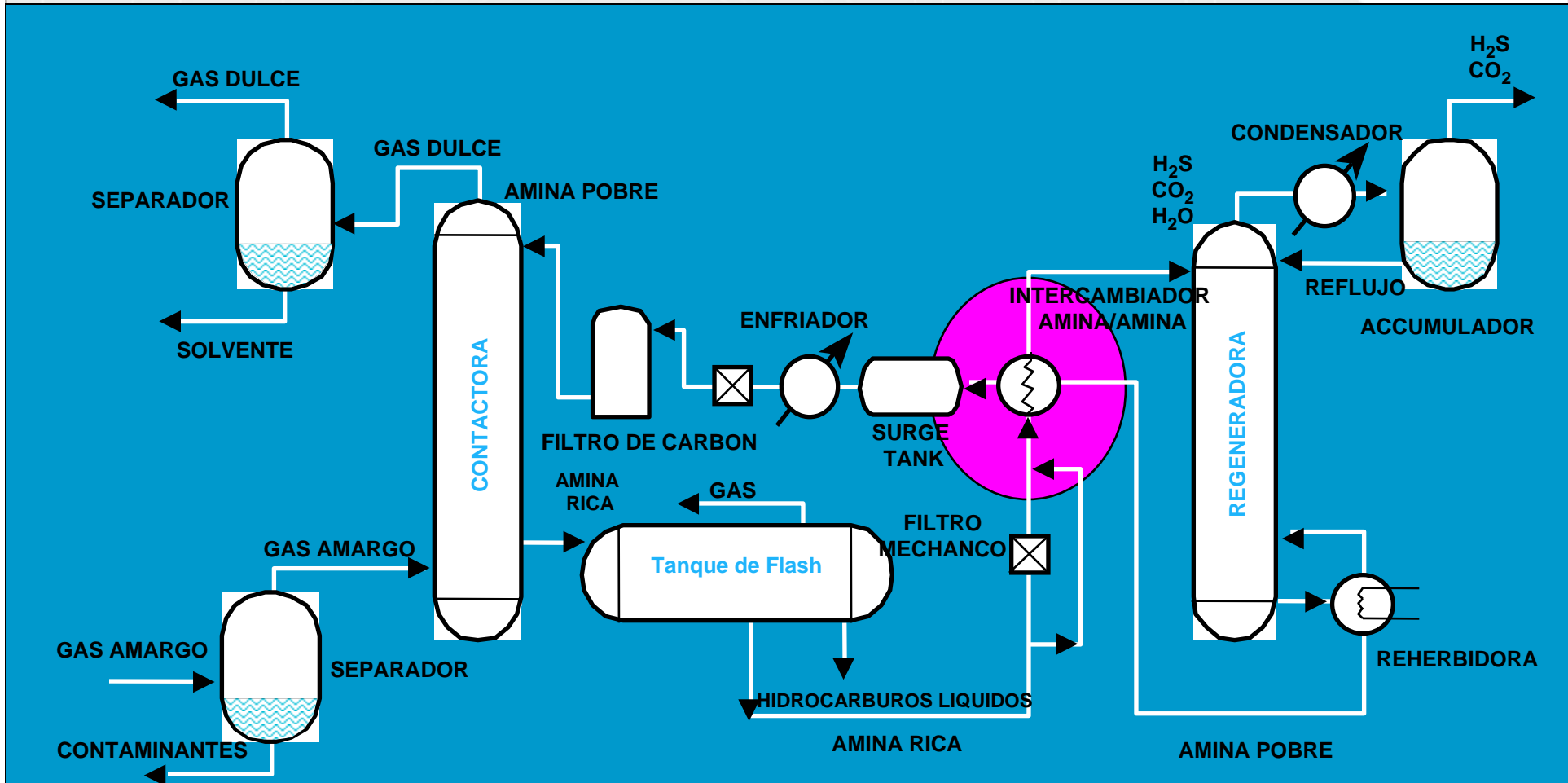
# Amina Rica / Tanque de Flasheo

- El porcentaje de apertura de la valvula aumenta a medida que aumenta el contenido de HC en la corriente de amina

- Si la carga de Amina Rica es superior a 0.45mol/mol esta valvula operara con aperturas amplias



# Amina Rica / Intercambiador amina amina



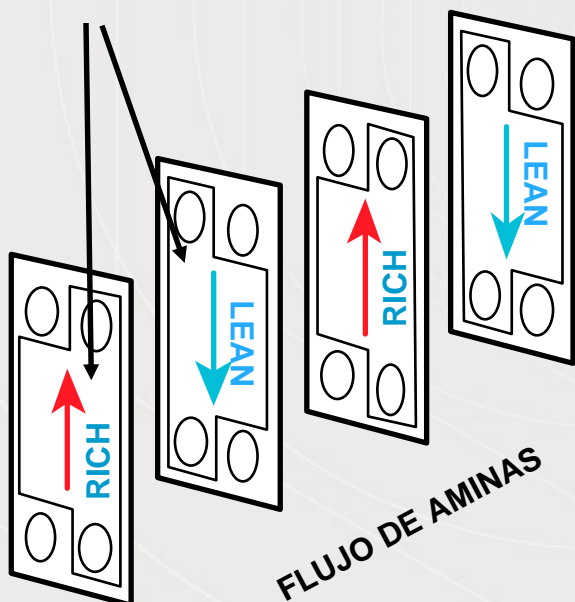
# Intercambiador amina / amina



- Reduce la temperatura de la amina pobre saliendo de la Regeneradora y aumenta la temperature de la amina rica entrando a la Regeneradora.
- Amina rica pasa por los tubos y la amina pobre por la carcasa.
- El diseño debe minimizar el flasheo de gases ácidos.
- Los requerimientos del rehervidor seran 50% mas alto si no se diseña asi.

# Intercambiador de Placas

JUNTA DE GOMA

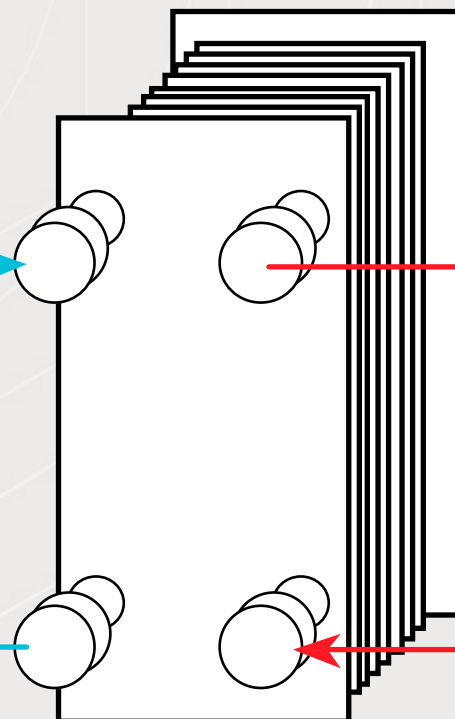


AMINA POBRE

AMINA RICA

AMINA POBRE

AMINA RICA

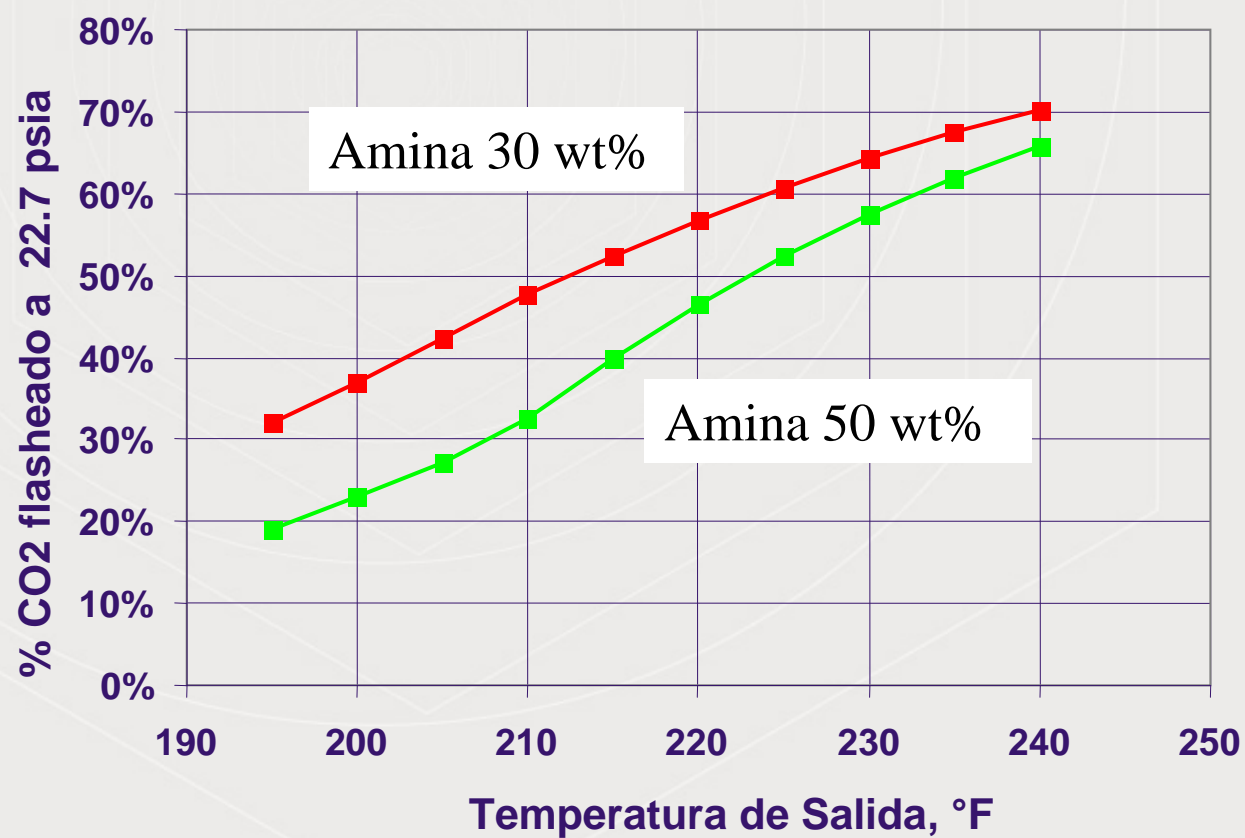


# Amina Rica / Intercambiador amina amina

GAS/SPEC

- Una problema comun es la corrosión/erosión
- Es causado por la liberación de gases ácidos a la salida de la amina rica.
- El potencial de corrosión se aumenta cuando la carga de los gases ácidos se aumenta por una reducción en el flujo de amina o en la concentración de amina.
- Es importante mantener suficiente flujo de amina y presión para mantener un fase en el flujo.

# Intercambiador amina / amina





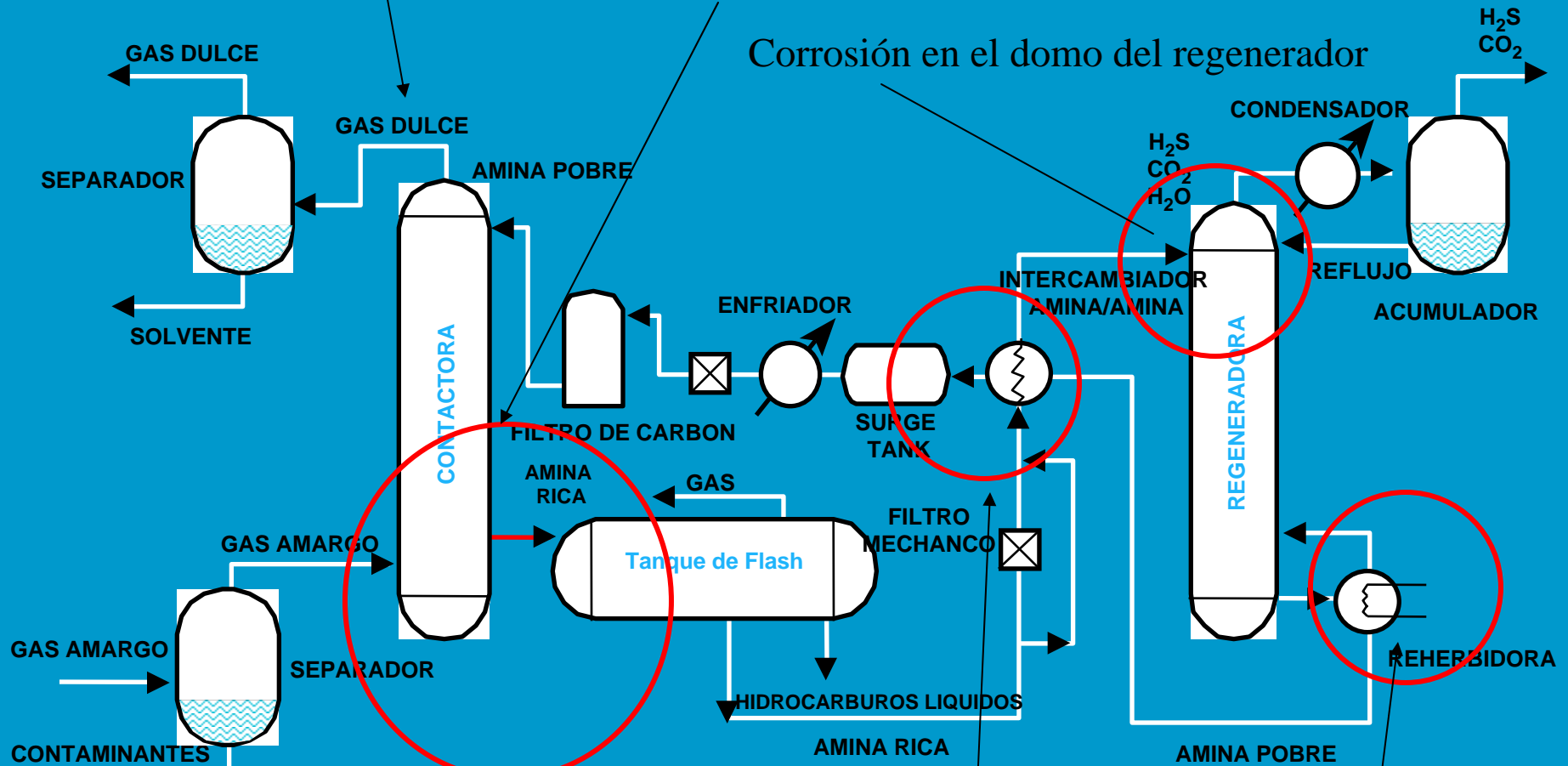
# Problemas de operación por altas cargas



## Corrosión y altas ppm H<sub>2</sub>S - CO<sub>2</sub>

Flasheo de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en absorbedor

Corrosión en el domo del regenerador



Flasheo de CO<sub>2</sub> y flujo a dos fases

Corrosión en el rehervidor

# Flujo de Amina

- Determinará las “cargas de gas ácido”
- **Determina la operación unitaria**
  - **Balance de materia**
- Se encuentra limitada por la curva de inundación en el absorbedor

# Flujo de amina efectivo

- 360 GPM GAS/SPEC a concentración del 20%
  - 72 GPM de GAS/SPEC “Real”
- 180 GPM GAS/SPEC a concentración del 40%
  - 72 GPM de MDEA “Real”

# Concentración

MEA	15 - 20 Wt %
Inhibited MEA	20 - 30 Wt %
DEA	20 - 30 Wt %
Inhibited DEA	40 - 60 Wt %
GAS/SPEC	40 - 60 Wt %

# Reducción de la Corrosión

---

<b>Amine</b>	<b>MPY</b>
<b>15% MEA</b>	<b>13</b>
<b>30% MEA</b>	<b>32</b>
<b>20% DEA</b>	<b>8</b>
<b>50% DEA</b>	<b>25</b>
<b>30% MDEA</b>	<b>2</b>
<b>50% MDEA</b>	<b>3</b>
<b>50% GAS/SPEC CS-3</b>	<b>3</b>
<b>50% GAS/SPEC CS-1</b>	<b>5</b>

# Balance de Materia



Microsoft Excel - INEOS Oxide - Amine M&E GASSPEC Ver 2-0.xls

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help Adobe PDF

Type a question for help

Arial 10 B I U

O4

Salida H2S	0	ppm
Salida CO2	0	%mal
Flujo de Gas	108.03	MMSOFD

Flujo de Amn	240	M3/H
Temperatur	115	F

Prezian Dama	0.5	Kq/cm2
Temp Dama	99.7	C
RR Actual	2.00	
RR Optima	1.3	
Temp Dama Optima	201.8	F

Flujo Gas	3.92	MMSOFD	111002.06
H2S	0.00	ppm	
Eq Azufre	0.00	TPD	

Tipo	GAS	
Diametro	7	ft
Intornar	Platar	
Numero Plata	20	ft
Weir Height	4	in
HP Parar	1	
Max Temp	61.3	C

Carga Regenera	44.92	MMBTU/h
Carga Disposit	4.13	MMBTU/h
Entraga Inlet R	104.34	MBTU /lb mal (H2S + CO2)
Entraga Inlet D	18.88	MBTU /lb mal (H2S + CO2)

Temp Aliment	198	F
Temp Fondo <th>230</th> <th>F</th>	230	F

Flujo de Vapor	0	MMSOFD
Prezian <th>0</th> <th>C</th>	0	C
Temp <th>0</th> <th>C</th>	0	C

Flujo Gas	0.21	MMSOFD
Eficiencia <th>95</th> <th>%</th>	95	%

Flujo de Amn Rica	0.20	M3/H
Carga Optima <th>0.35</th> <th></th>	0.35	
Flujo Optima Amn <th>162.1</th> <th>M3/H</th>	162.1	M3/H

H2S	0	ppm
CO2 <th>3.5</th> <th>%mal</th>	3.5	%mal
N2 <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
H2 <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
O1 <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
C2 <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
C3 <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
n-C4 <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
i-C4 <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
n-C5 <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
i-C5 <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
C6+ <th>0</th> <th>%mal</th>	0	%mal
Total	3.500	
	51.43	Lb/Lbmol
	0.6	q/cm3

2 Absorbedores 1 Regenerador 1 Absorbedor 1 Regenerador

Draw AutoShapes

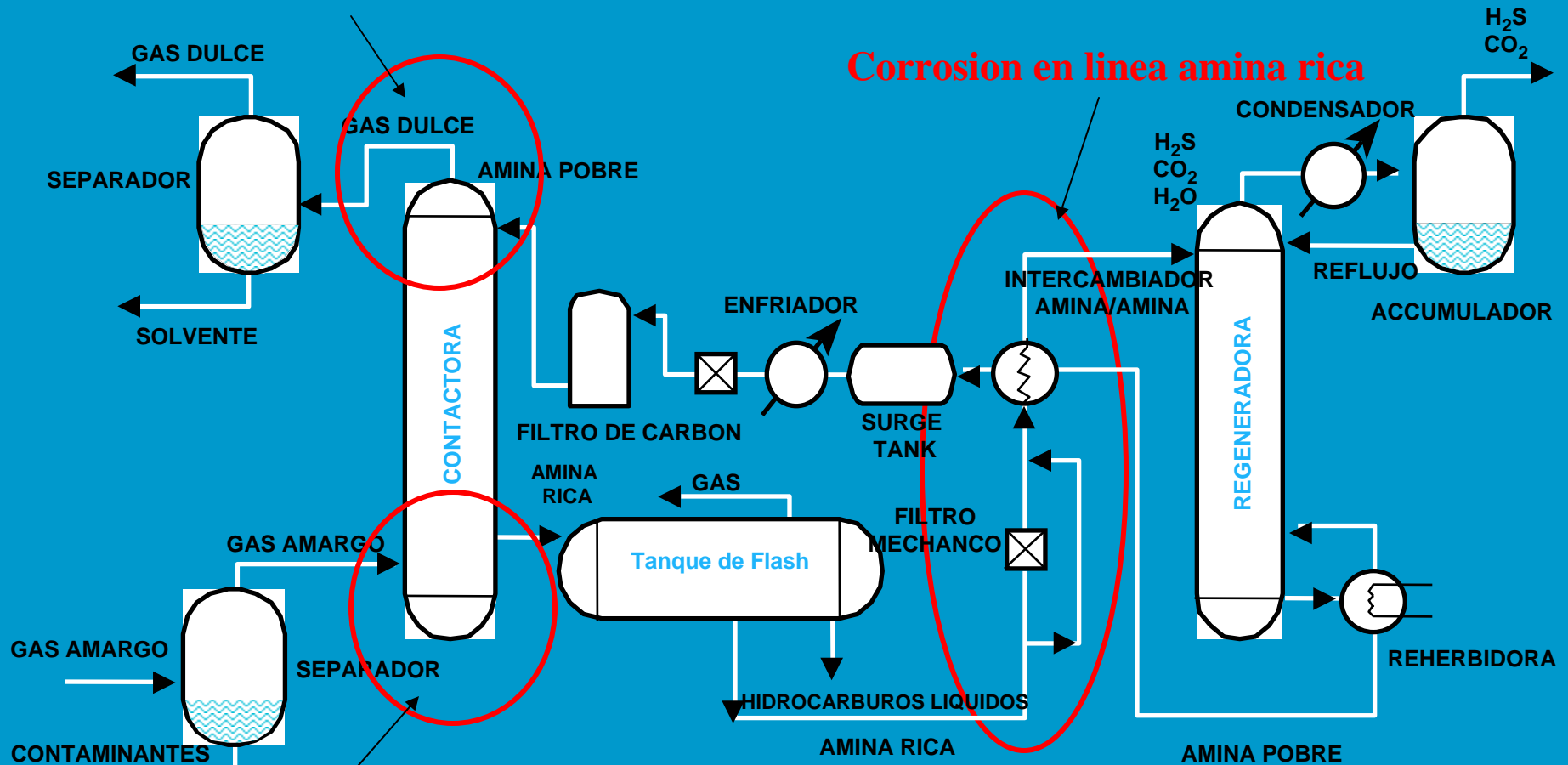
Ready

start Ulises I Cruz ... C:\Ulises Tra... Windows Med... 2 Microsoft ... Microsoft Exc... EN 10:09 AM

# Problemas de operación por flujo de amina

**Altas ppm H<sub>2</sub>S - CO<sub>2</sub>**

**Corrosion en línea amina rica**



**Reversibilidad de la reacción a 185F**

# Cargas de gas ácido en amina pobre

- Determina el grado de regeneración de la amina
- **Toma lugar en la torre regeneradora.**
- Se encuentra limitada por la carga térmica de diseño en los rehervidores.



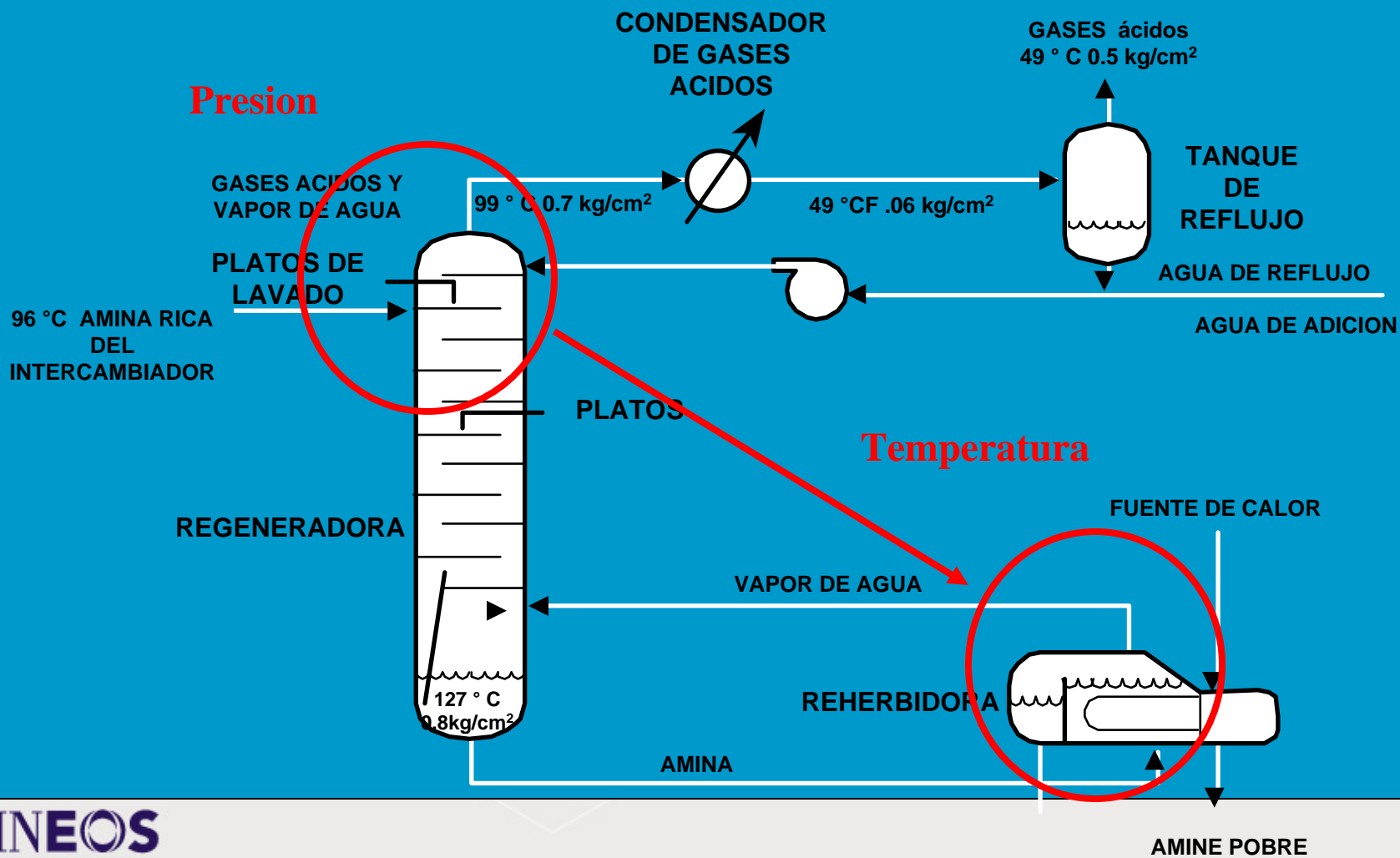
# Recomendaciones “cargas pobres”

- MEA
  - $\text{H}_2\text{S} / \text{CO}_2 = 0.1 \text{ mol/mol @ } 15\% \text{ w}$
- DEA
  - $\text{H}_2\text{S} / \text{CO}_2 = 0.02 \text{ mol/mol @ } 20\% \text{ w}$
- MDEA
  - $\text{H}_2\text{S} / \text{CO}_2 = 0.015 \text{ mol/mol @ } 50\% \text{ w}$
- Solventes GAS/SPEC
  - $\text{H}_2\text{S} / \text{CO}_2 > 0.005 \text{ mol/mol @ } 50\% \text{ w}$

# Principios de fisicoquímica

- A que temperatura hierve el agua en el mar si la caliento con una flama pequeña?
- A que temperatura hierve el agua en el mar si la caliento con una flama grande?
- Por que pensamos que la temperatura del rehervidor nos fija el grado de regeneración de la amina?

# Regeneradora



# Energía: Calor de Reacción - Btu/lb (kcal/kg)



<u>Solvente</u>	<u>H<sub>2</sub>S</u>	<u>CO<sub>2</sub></u>
GAS/SPEC CS-1	467 (258)	606 (335)
DEA	493 (273)	650 (360)
MEA	650 (360)	820 (454)

# Para regenerar la amina

- Hacer reversible la reacción  $H_2S/CO_2$ 
  - Calor de reacción
  - Calor latente de la solución
  - Calor para generar vapor de agua que suba por la regeneradora que se expresa en moles de  $H_2O$  / moles de GA en el domo **Relación de REFLUJO**

-

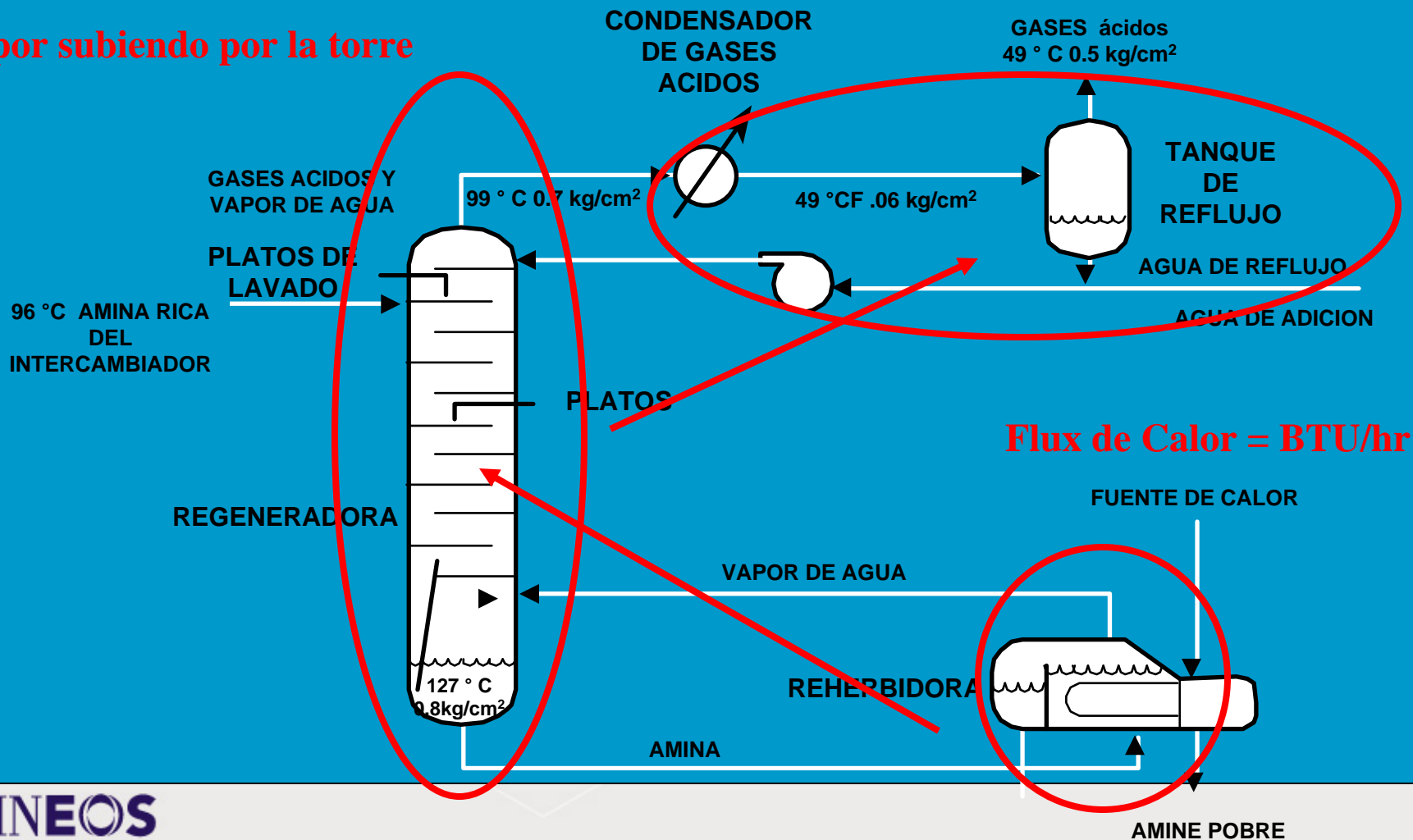
# Regeneradora

- El punto de ebullición de la solución depende solamente de la composición de la amina, la concentración de amina y la presión que se mantiene en la regeneradora.
- 
- Un incremento de presión a una temperatura constante resulta en temperaturas mas altas pero produce menos vapor por el incremento de la demanda de calor sensible.

# Regeneradora

Vapor subiendo por la torre

Mol H<sub>2</sub>O/mol GA



# Regenerador

- Para optimizar el uso de energeticos mientras manteniendo las especificaciones del gas dulce, *el flujo de aceite termico al reherbido debe ser controlado por la temperatura en la parte superior de la regeneradora*
- La temperatura del regenerador no esta afectado por el volumen de vapor generado.



# Ahorros de Energia

	MEA	DEA	MDEA
<b>Calor Latente</b>	<b>14.39</b>	<b>11.13</b>	<b>6.28</b>
<b>Calor de Reaccion</b>	<b>15.39</b>	<b>12.46</b>	<b>8.39</b>
<b>Calor Reflujo</b>	<b>19.78</b>	<b>14.84</b>	<b>9.50</b>
<b>Carga Total Reboiler</b>	<b>49.56</b>	<b>38.43</b>	<b>24.17</b>

Base : 50 MMSCFD / 55,280 Nm<sup>3</sup> / Hr  
 100 Deg F / 38 Deg C  
 1000 psia / 68 atm  
 5.0% CO<sub>2</sub> → 2.0% MAX  
 5.0% H<sub>2</sub>S → 4 ppm / 6 mg / Nm<sup>3</sup>

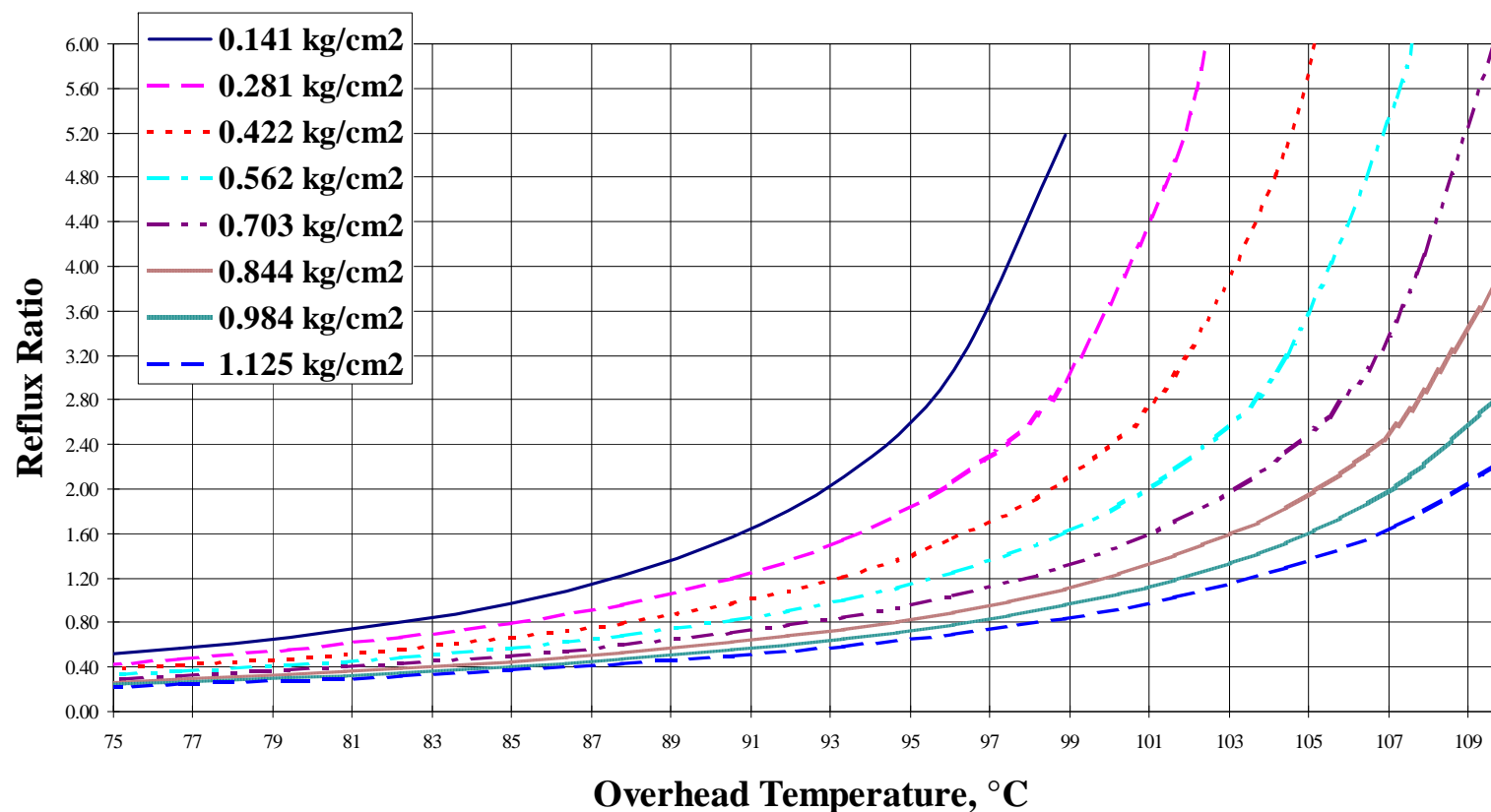
# Control de la torre regeneradora

- Cargas de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> en amina pobre
  - Tipo de amina empleada
  - Flujo de aceite al rehervidor
  - Relación de reflujo

# Relación de Reflujo

- Hay tres maneras de determinar la relación de Reflujo
  - Por la temperatura y presión de la parte superior de la regeneradora.
  - Flujo de agua de reflujo a la regeneradora - agua de adición + agua perdida con los gases ácidos.
  - Demanda del calor de la reherbidora - el calor sensible de la amina - el calor de reacción de la amina

## GAS/SPEC Technology Regenerator Reflux Ratio Correlation



# Reflujo

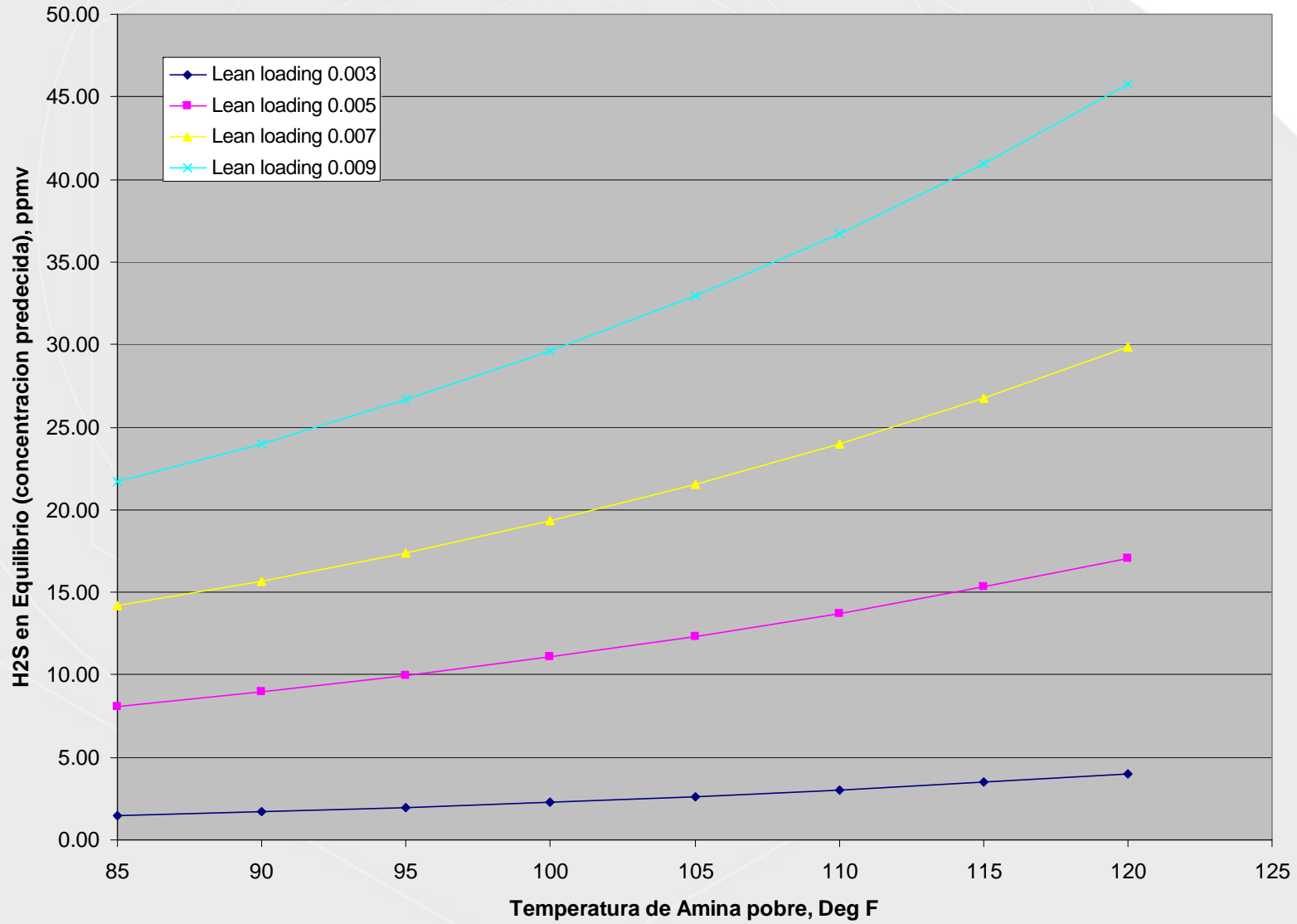


- La función del condensador de gases ácidos es para condensar y enfriar el agua de vapor a líquido.
- Los gases ácidos y la agua se separan el en tanque de reflujo.
- El agua regresa a la parte superior de la regeneradora como reflujo.
- La razón del reflujo es para minimizar la concentración de amina el la parte superior de la regeneradora.

# Altas cargas en amina pobre

- Afecto el balance de materia, altas ppm H<sub>2</sub>S / CO<sub>2</sub>
- Afecto el equilibrio químico en el absorbedor, altas ppm H<sub>2</sub>S / CO<sub>2</sub>
- Corrosión en línea de amina pobre
- Sulfato el carbón activado (H<sub>2</sub>S)

Tratamiento H<sub>2</sub>S vs. Temperatura de amina pobre y cargas acidas  
(35 wt% MDEA, 0.001 m/m CO<sub>2</sub>, 150 psia abs. pressure)



COMPANY NAME: ABC Refining Company  
 PLANT NAME: Anywhere, World

UNIT NO: 299  
 UNIT NAME: FCC Unit



Sample Date	07-Apr-03	06-Mar-03	13-Jan-03	24-Oct-02	11-Sep-02	15-Aug-02	02-Jul-02	04-Jun-02
Sample Number	20030774A	20030506A	20030109A	20021982A	20021699A	20021543A	20021230A	20021057A
Amine Product	GAS/SPEC* SS™	GAS/SPEC* SS™	GAS/SPEC* SS™	GAS/SPEC* SS™	GAS/SPEC* SS™	GAS/SPEC* SS™	GAS/SPEC* SS™	GAS/SPEC* SS™
Sample Source	Lean	Lean	Lean	Lean	Lean	Lean	Lean	Lean
Sample Opacity	Clear	Clear	Dark	Light	Clear	Clear	Light	Clear
Sample Color	Yellow	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Brown	Yellow	Green
<b>Acid Gas Loadings</b>								
% CO2	0.0078	0.0080	0.0096	0.0108	0.0201	0.0075	0.0246	0.0175
% H2S	0.01596	0.01948	0.01952	0.04432	0.02479	0.01110	0.01693	0.02651
CO2 mol/mol	0.00072	0.00081	0.00101	0.00118	0.00214	0.00085	0.00289	0.00244
H2S mol/mol	0.0019	0.0025	0.0026	0.0062	0.0034	0.0016	0.0026	0.0048
<b>Amine Concentration</b>								
Alkalinity, wt % amine	29.4128	26.9362	25.9850	24.9373	25.5187	24.0262	23.1423	19.5237
GC, wt% amine	30.5951	27.1921	25.4581	24.8011	25.1459	24.7533	22.6293	20.0599
Solvent Factor	11.9774	11.9401	11.9960	11.9570	11.9339	11.9797	11.9857	11.9675
<b>Anions - ppmw</b>								
Bicine	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Acetate	760.0	550.0	505.0	590.0	745.0	905.0	725.0	695.0
Formate	2,840.0	2,995.0	655.0	575.0	2,360.0	5,060.0	720.0	2,080.0
Chloride	30.0	40.0	< 25	45.0	30.0	< 25	< 25	25.0
Sulfate	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Oxalate	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Phosphate	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Thiosulfate	< 25	85.0	75.0	55.0	45.0	< 25	40.0	30.0
Thiocyanate	170.0	205.0	45.0	35.0	150.0	445.0	50.0	300.0
Free Cyanide					< 25	< 25		
Cyanide Complex					351.0	< 25		
<b>Foaming Characteristics</b>								
As Received Foam Height, mL	100.00	10.00	10.00	10.00		10.00	10.00	10.00
As Received Break Time, s	8.00	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00
No. of Carbon Passes			1.00					



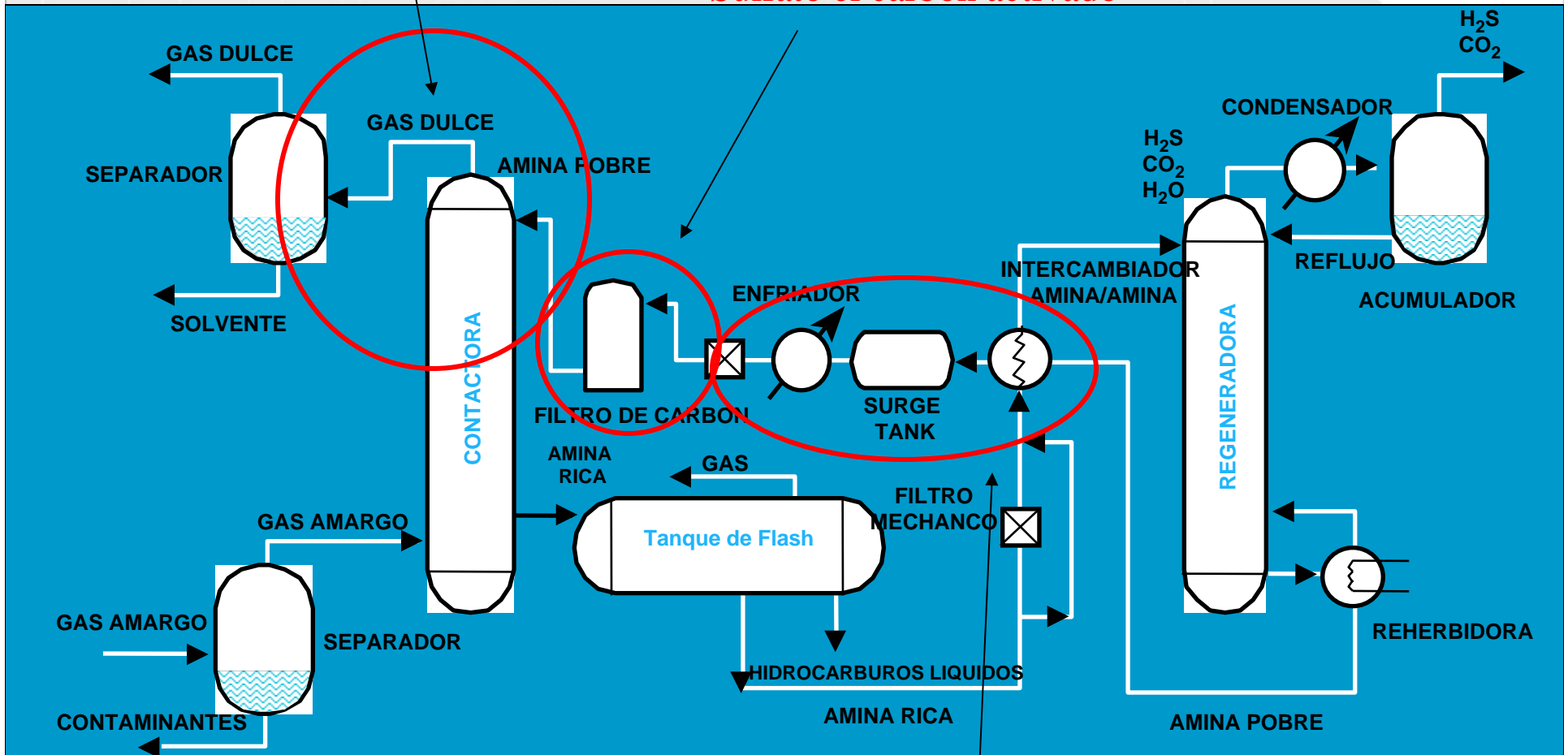


# Problemas de operación por altas cargas en amina pobre



Altas ppm H<sub>2</sub>S / CO<sub>2</sub>

Sulfato el carbón activado



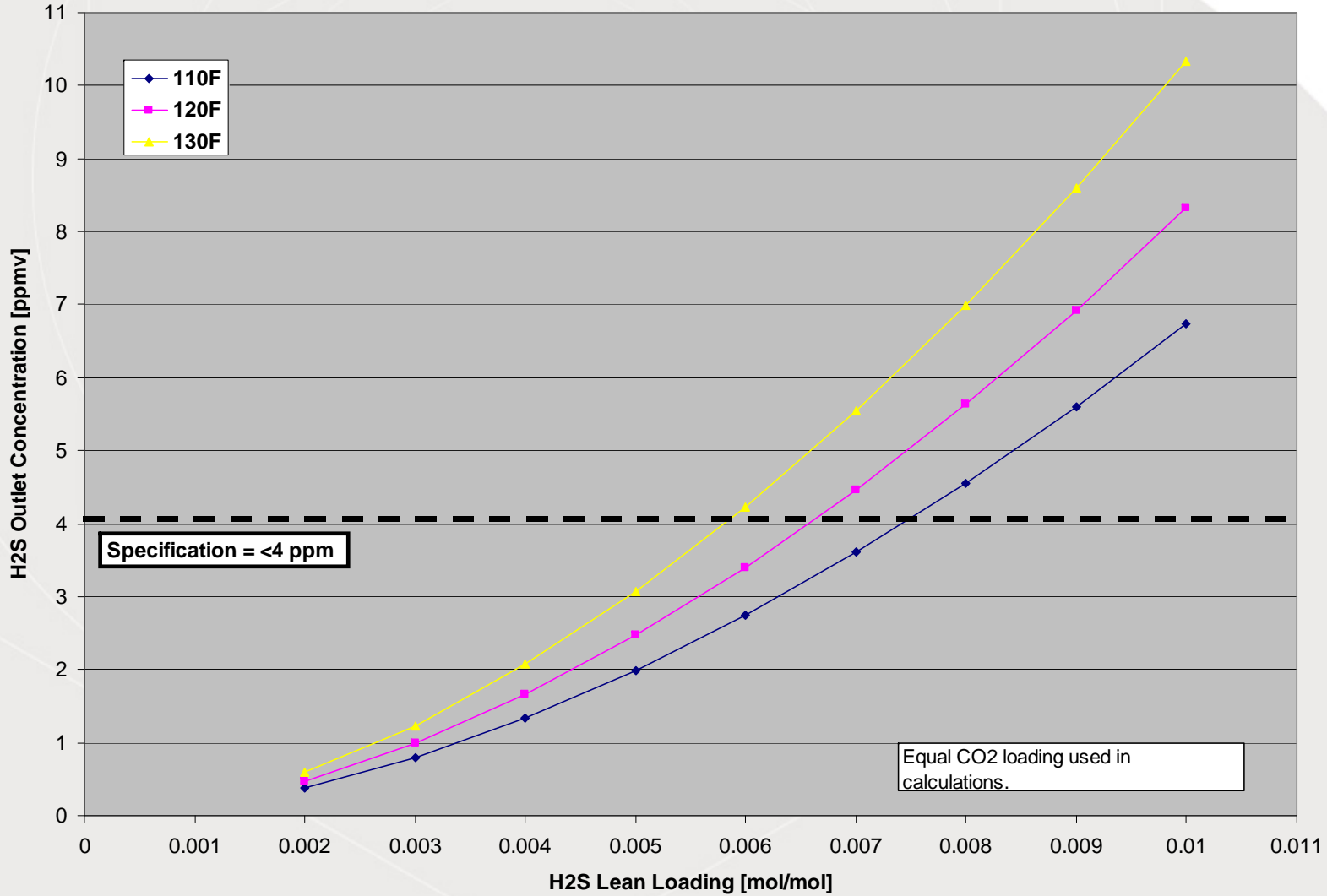
Corrosion en circuito de amina pobre

# Temperatura de la amina pobre

- **Determina la operación unitaria**
  - **Cinética de las reacciones**
  - **Reacción del H<sub>2</sub>S**
  - **Reacción del CO<sub>2</sub>**
- Se encuentra limitada por la capacidad del enfriador

# Limites de Equilibrio

## Concentracion de H2S Salida vs. H2S Cargas en amina pobre 1000 psia



# Resumen

- Flujo de Amina
- Flujo de Gas
- Temperatura de amina pobre
- H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en gas dulce
- Relación de reflujo en el regenerador

# Resumen

- Concentración de la amina
- Carga de amina rica (mol/mol)
- Carga de amina pobre (mol/mol)

# Resultados

- Menor Corrosión
- Especificaciones de H<sub>2</sub>S
- Capacidad de la planta

# Modulo IV

**GAS/SPEC**

## Problemas de Operación

**INEOS**

Ivan Ulises Cruz Torres

T: 1-979-415-8508

M: 1-713-444-5461

email:

[ulises.cruz@ineos.com](mailto:ulises.cruz@ineos.com)

# Problemas Típicos

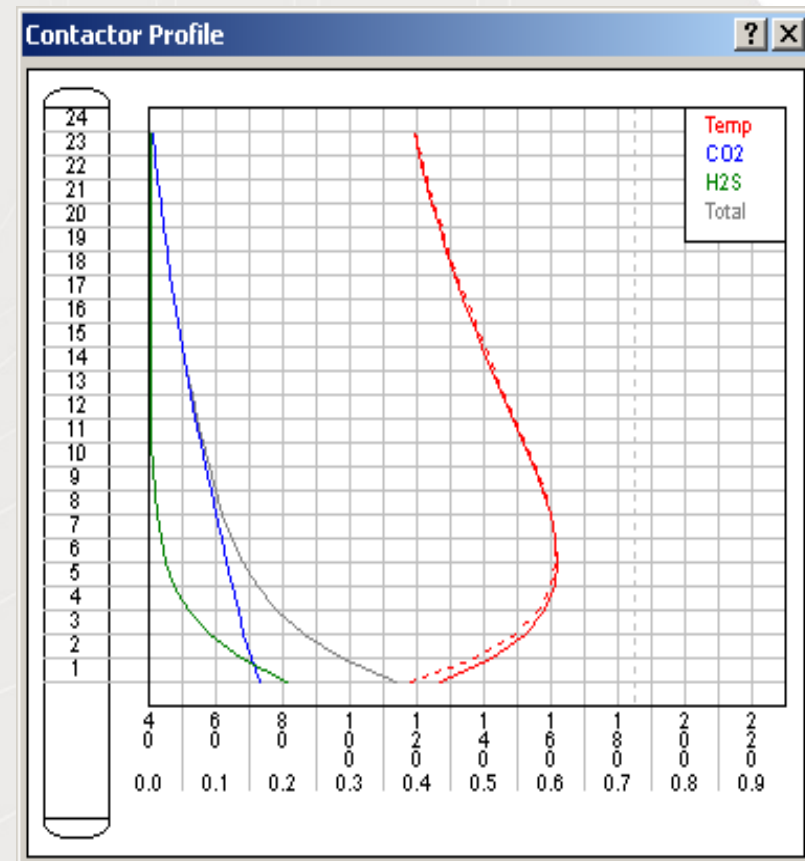
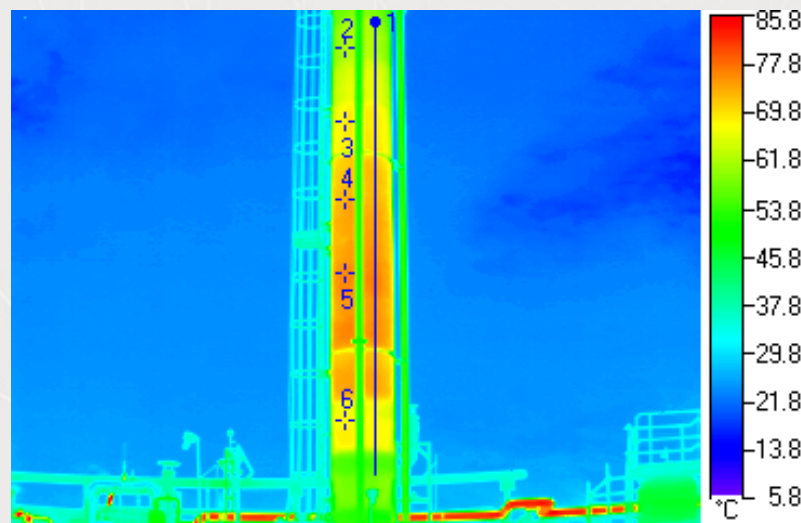
- No alcanzar las especificaciones.
- Espumamiento
- Pérdida de Amina
- Corrosión
- Degradación y contaminación
- Exceso uso de energéticos.



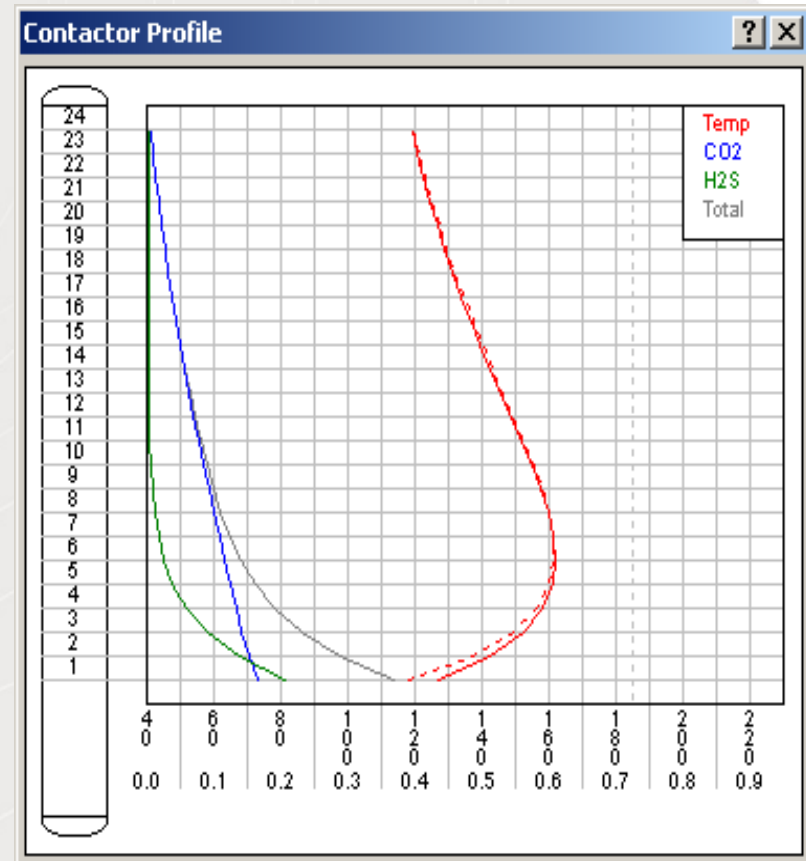
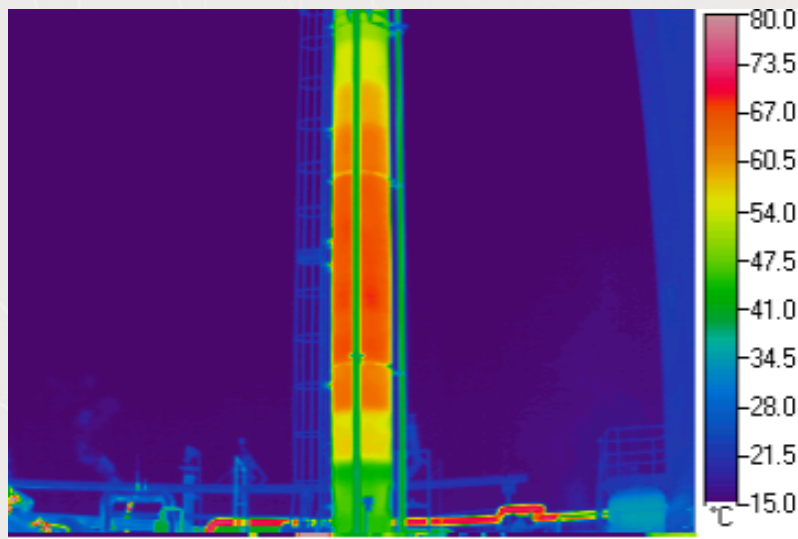
# Transferencia de masa

- Internos del absorbedor
  - Canalización de gas o líquido
  - Incrustación
  - Espumaciones

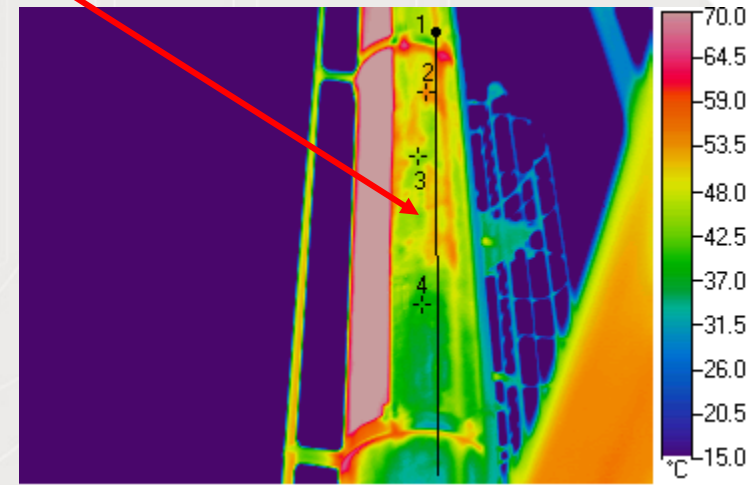
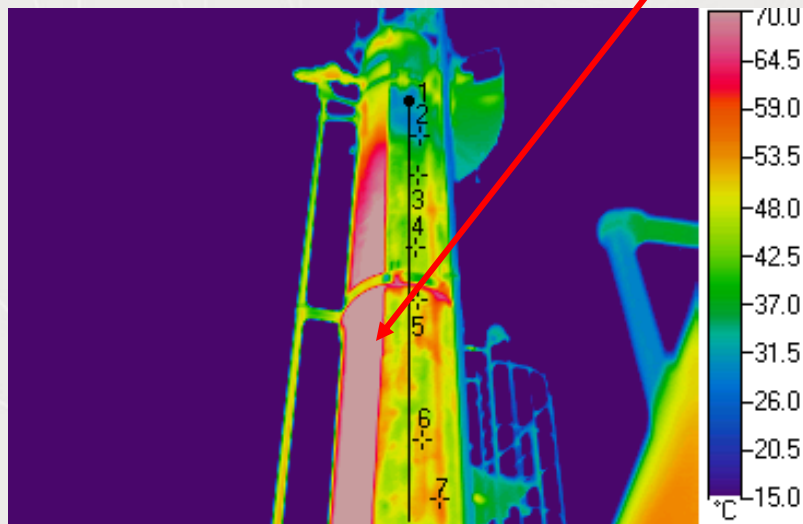
# Simulador APS\* INEOS Vs desempeño real



# Desempeño de las etapas de equilibrio 2

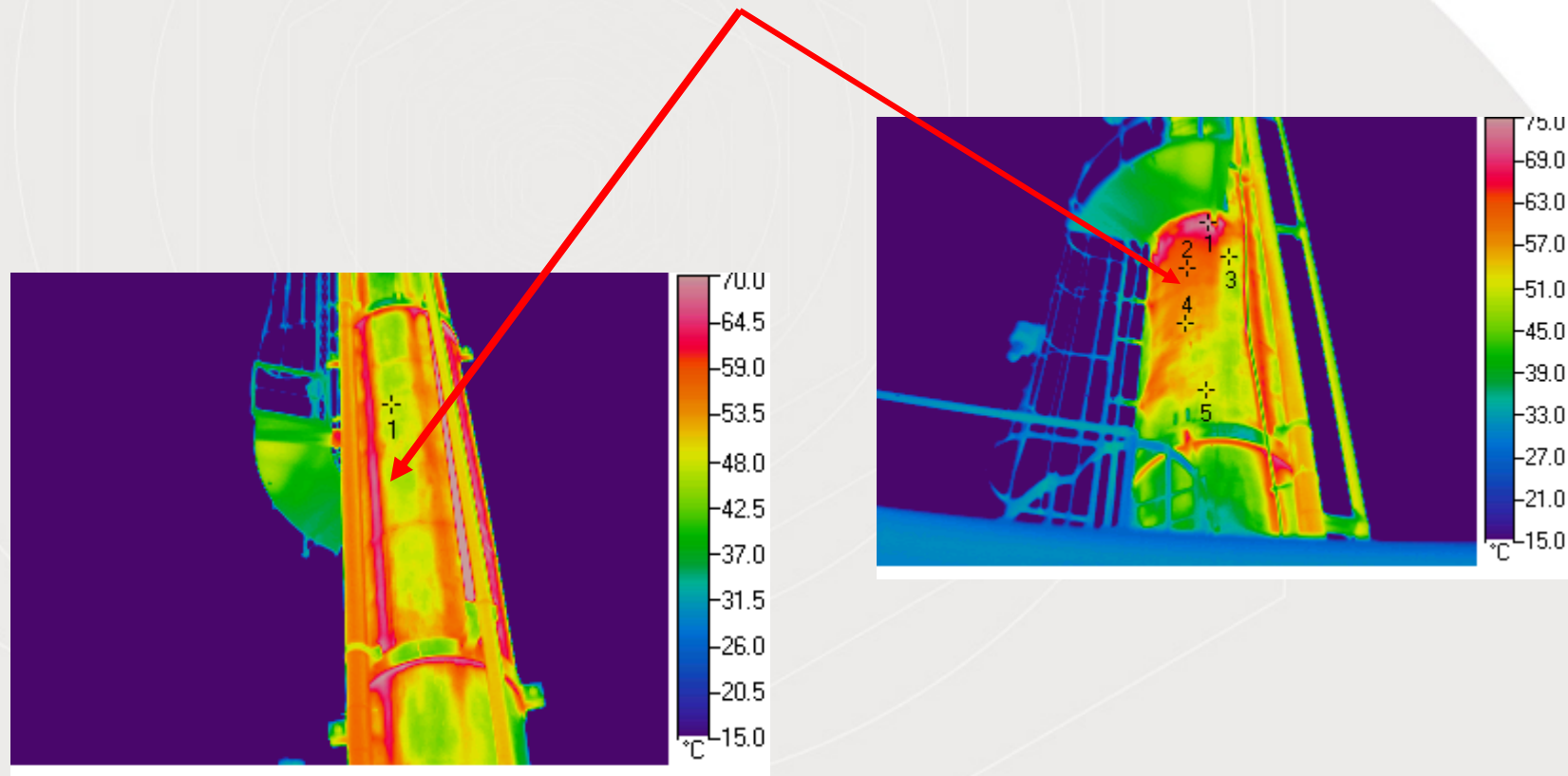


# Canalizaciones de flujo



- pérdida de etapas de equilibrio

La reacción toma lugar en la mitad del cuerpo de la torre (platos 10 - 16)



# Espumación

- Las aminas en su estado natural no tienden a espumar
- La espuma es un fenómeno de superficie
- Principalmente solidos suspendidos totales



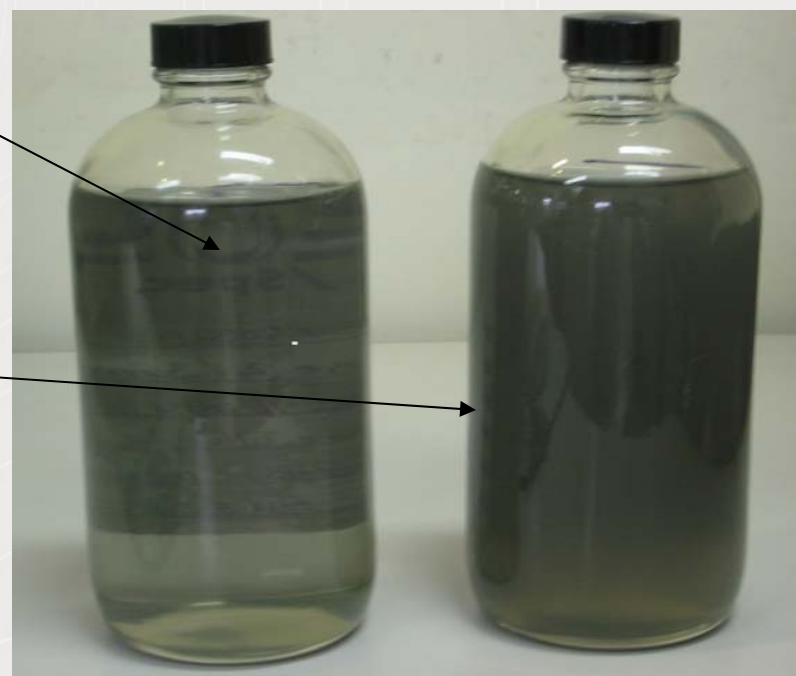
# Espumación

- Entrada al filtro
- Salida del filtro
- principalmente solidos suspendidos totales



# Espumación

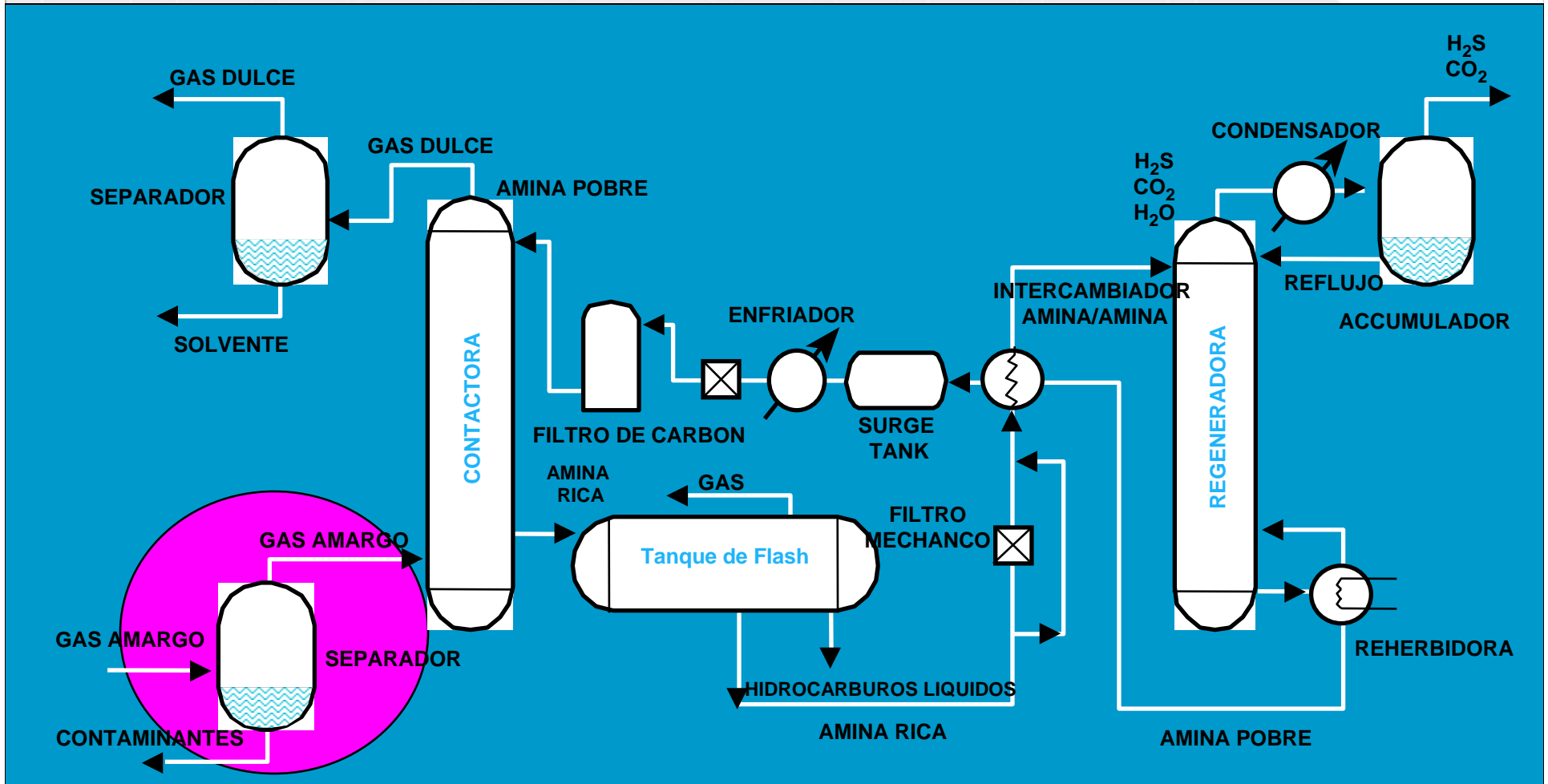
- Entrada al filtro
- Salida del filtro
- principalmente solidos suspendidos totales





# Planta de Endulzamiento de Gas Natural

GAS/SPEC



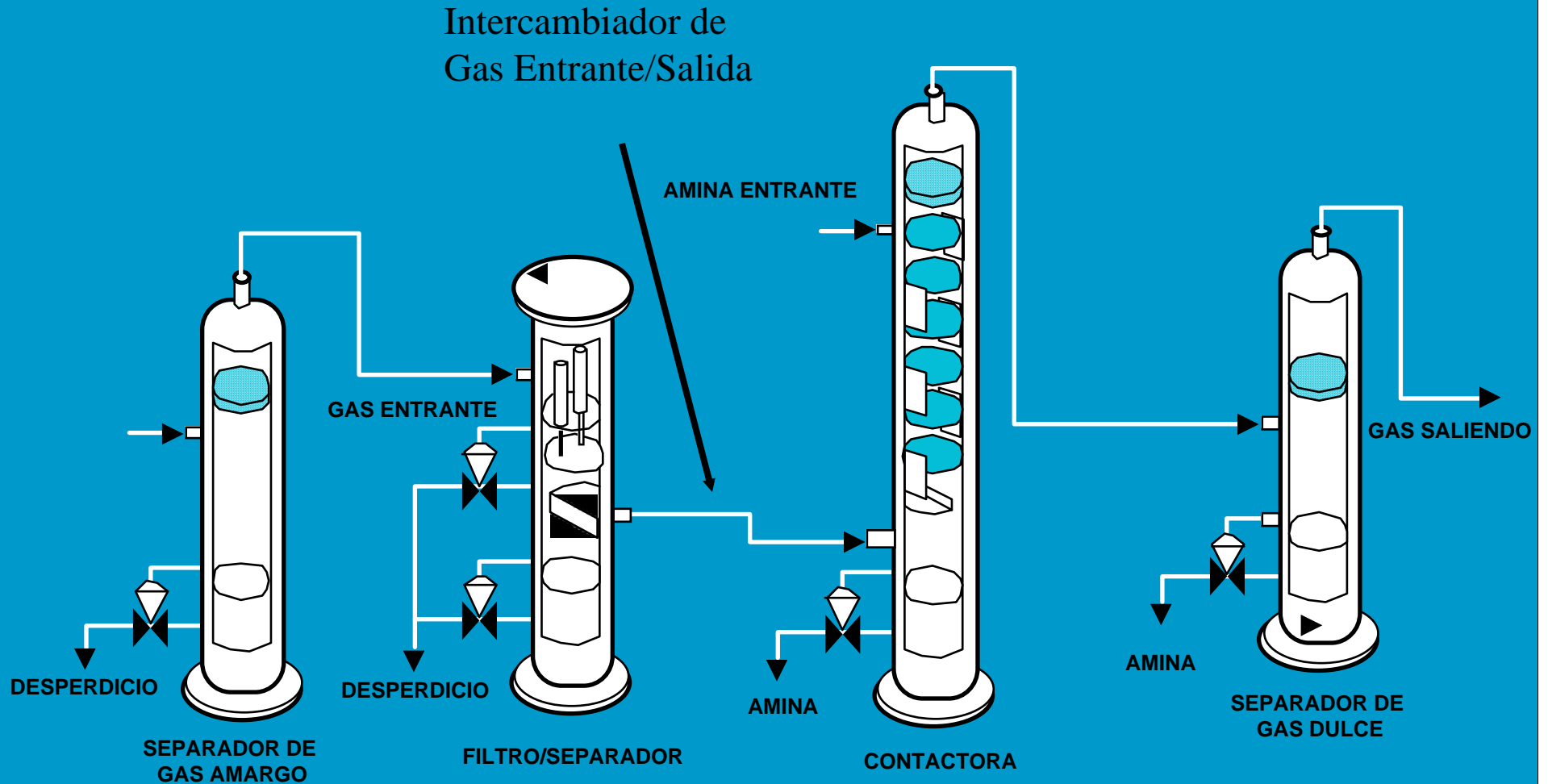
INEOS

# Separador de Gas/Líquidos

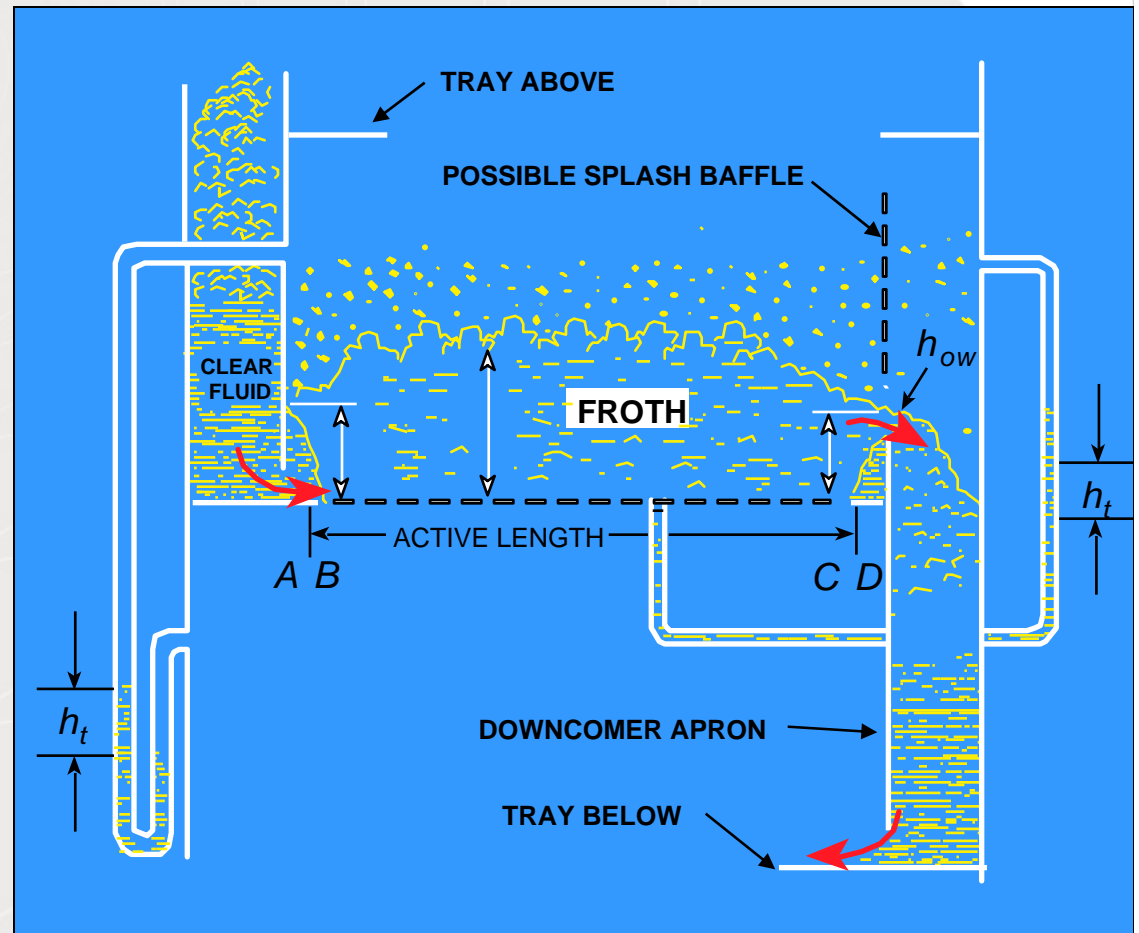


- Elimina líquidos y sólidos que pueden afectar la operación de la planta.
  - Hidrocarburos Líquido (espumamiento)
  - Aguas Saladas (espumamiento y corrosión)
  - Sulfito de Hierro (espumamiento)
  - Químicos para tratar a Posos de Gas (espumamiento y corrosión)
  - Aceites de compresores (espumamiento)
- ¡Prevención es mejor que tratar a las síntomas!

# Flujo de Gas/Líquidos a alta presión



# Diagrama de Espumación



# Filtros Mecánicos



- Son usados para remover partículas (tierra, productos de corrosión, sulfato de hierro, etc.) que puede causar espumación, corrosión, y gas dulce fuera de especificación
- Los elementos son cambiados basado en la diferencial de presión.
- Pueden tratar todo el flujo de amina o un parte del flujo.
- Se pueden usar con amina pobre o rica (normalmente se usan para amina pobre).

# Filtración Mecánica

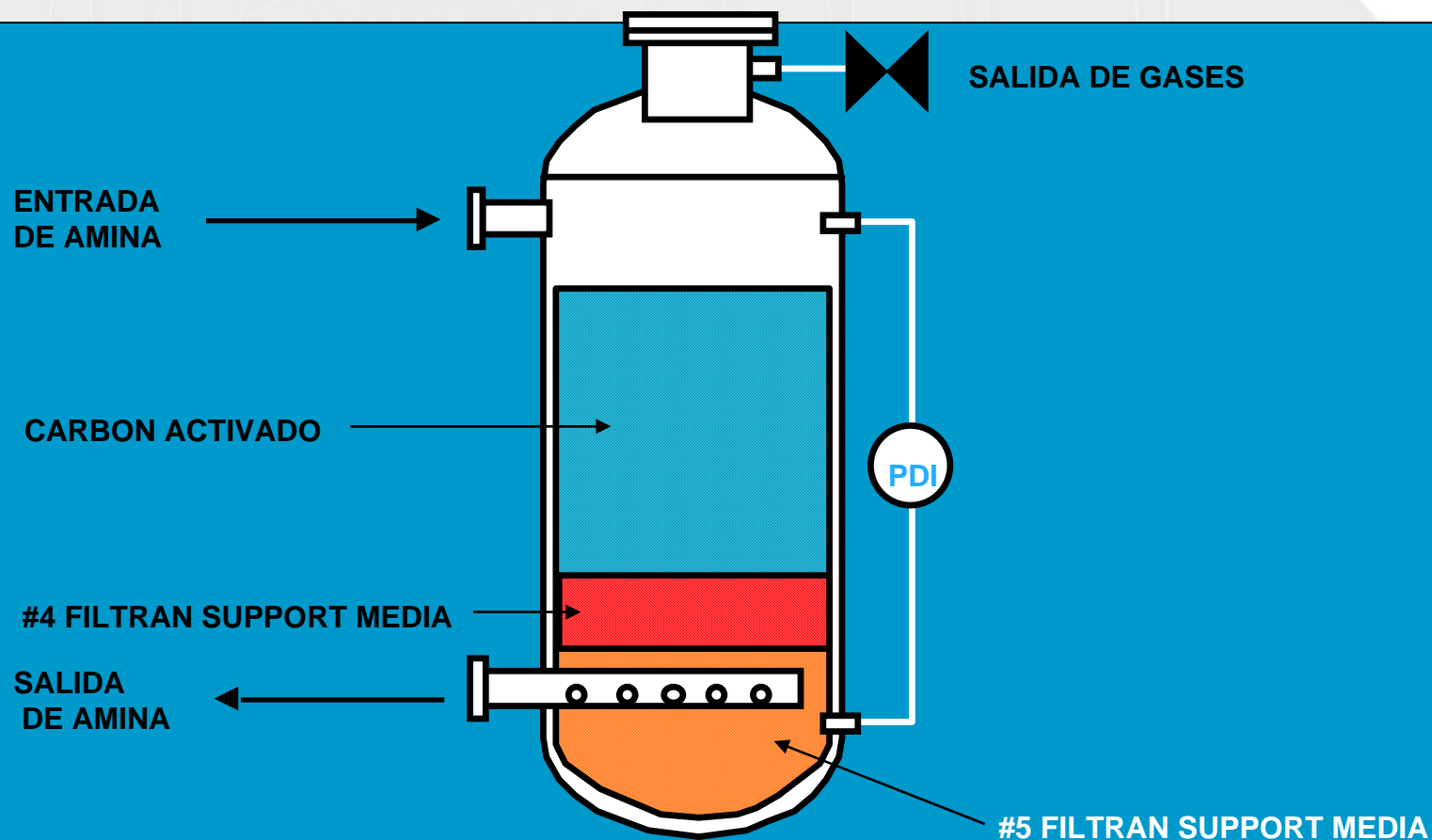
- Para ser efectivos, los filtros deben recibir por lo menos 10% del flujo de amina (100% si hay altos niveles de partículas)
- Filtros Mecánicos se deben diseñar para operar a presiones diferenciales de hasta 1.4 - 1.8 kg/cm<sup>2</sup>. (depende de la operación)

# Causas de Espumación



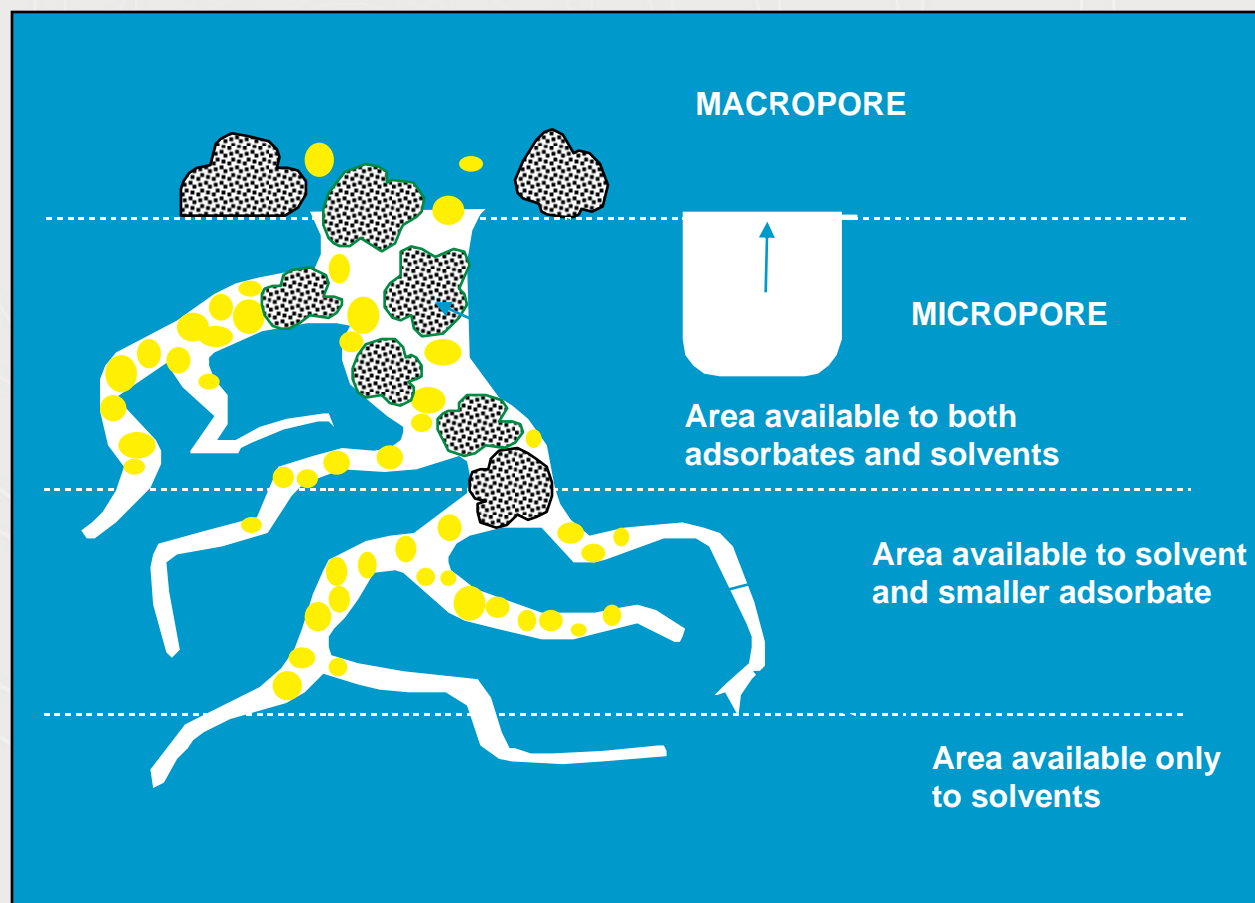
- Hidrocarburos + ácidos orgánicos: Jabones de amina
- Aceites y solventes para soldar.
- Sólidos suspendidos (Sulfuro de hierro, finos de carbón, partículas de óxido de hierro)
- Productos de degradación de Amina y sales termo-estables
- Agua de adición (Contaminada)

# Filtro de carbón





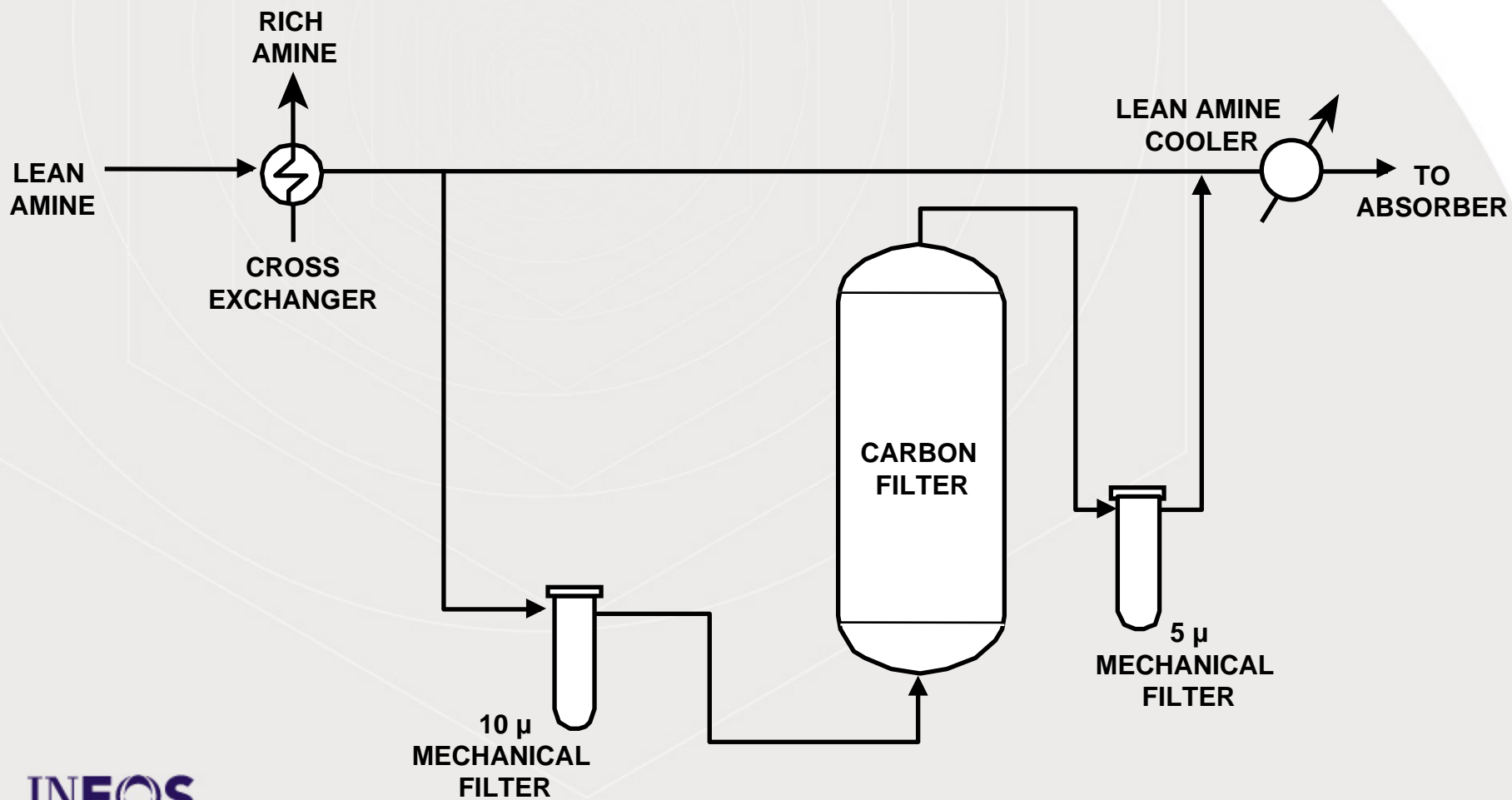
# Concept of Molecular Screening in Micropores



# Como saber si mi filtro de carbon esta agotado?



# Filtration System



# Anti-espumante

**GAS/SPEC**

## ◆ Tipos de Antiespumantes

- \* Polyglicol (100 ppmw) - Recomendado
- \* Silicon (25 ppmw) - Puede salir de solución y lo remueve los filtros
- \* Sobre adición de antiespumante puede causar espumamiento

## ◆ Puntos de adición

- \* Antes de cada Torre (Contactora y Regeneradora)
- \* Después del Filtro de Carbón

● Si el espumamiento ocurre en la regeneradora ---> Purgan el Reflujo

# Modulo V

**GAS/SPEC**

## Degradación de las aminas

**INEOS**

Ivan Ulises Cruz Torres

T: 1-979-415-8508

M: 1-713-444-5461

email:

[ulises.cruz@ineos.com](mailto:ulises.cruz@ineos.com)

# Contaminantes

## • Por que Identificarlos y Estudiarlos

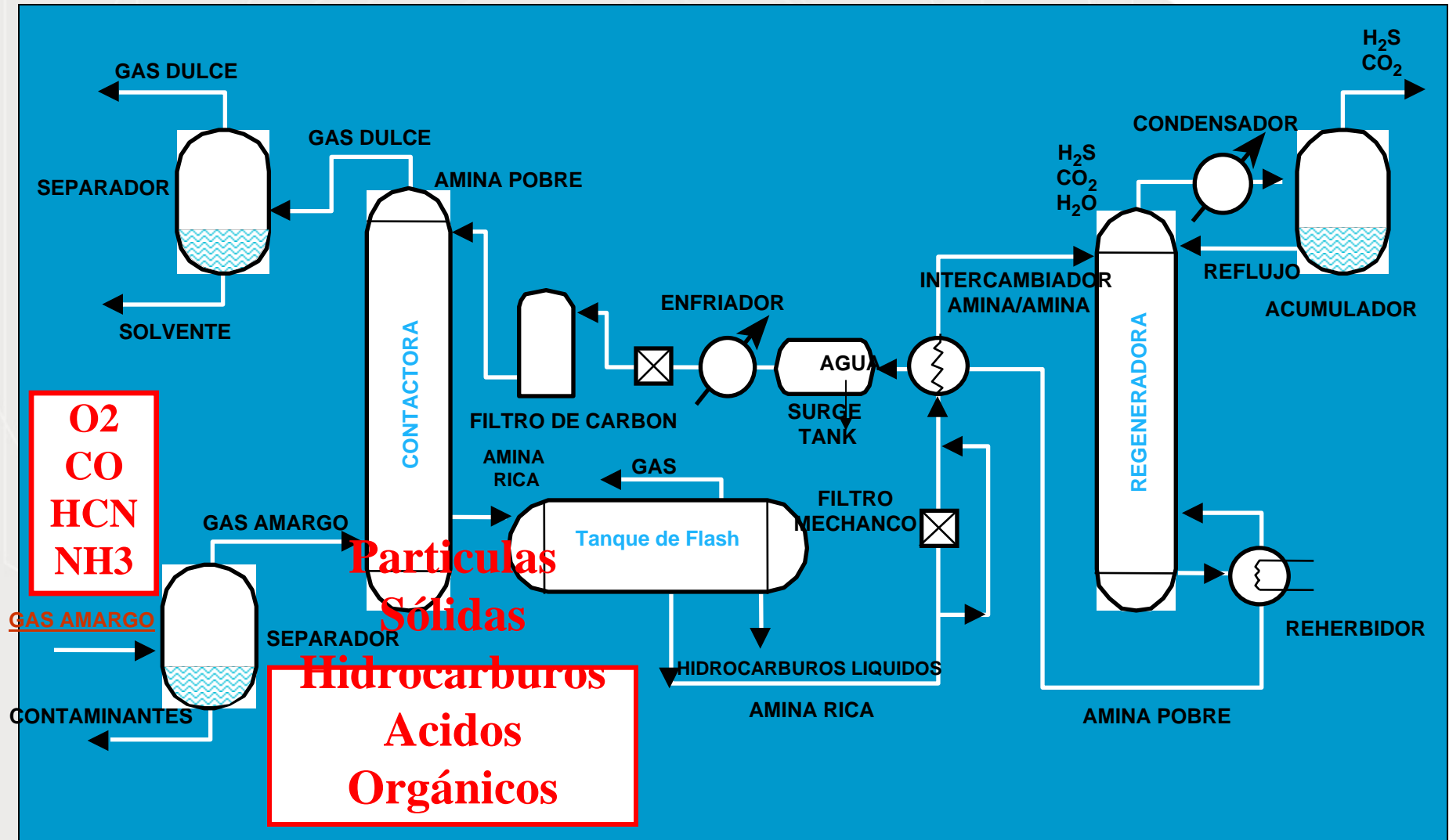
- ◆ Gas fuera de especificaciones
- ◆ Degradación de las soluciones
- ◆ Espuma
- ◆ Perdidas de amina
- ◆ Corrosión
- ◆ Incrustación

# Fuentes de los Contaminantes

- Gas Amargo
  - ◆ Insoluble
  - ◆ Soluble
- Agua y Productos Químicos
- Reacciones Secundarias

# Contaminantes (gas amargo)

GAS/SPEC

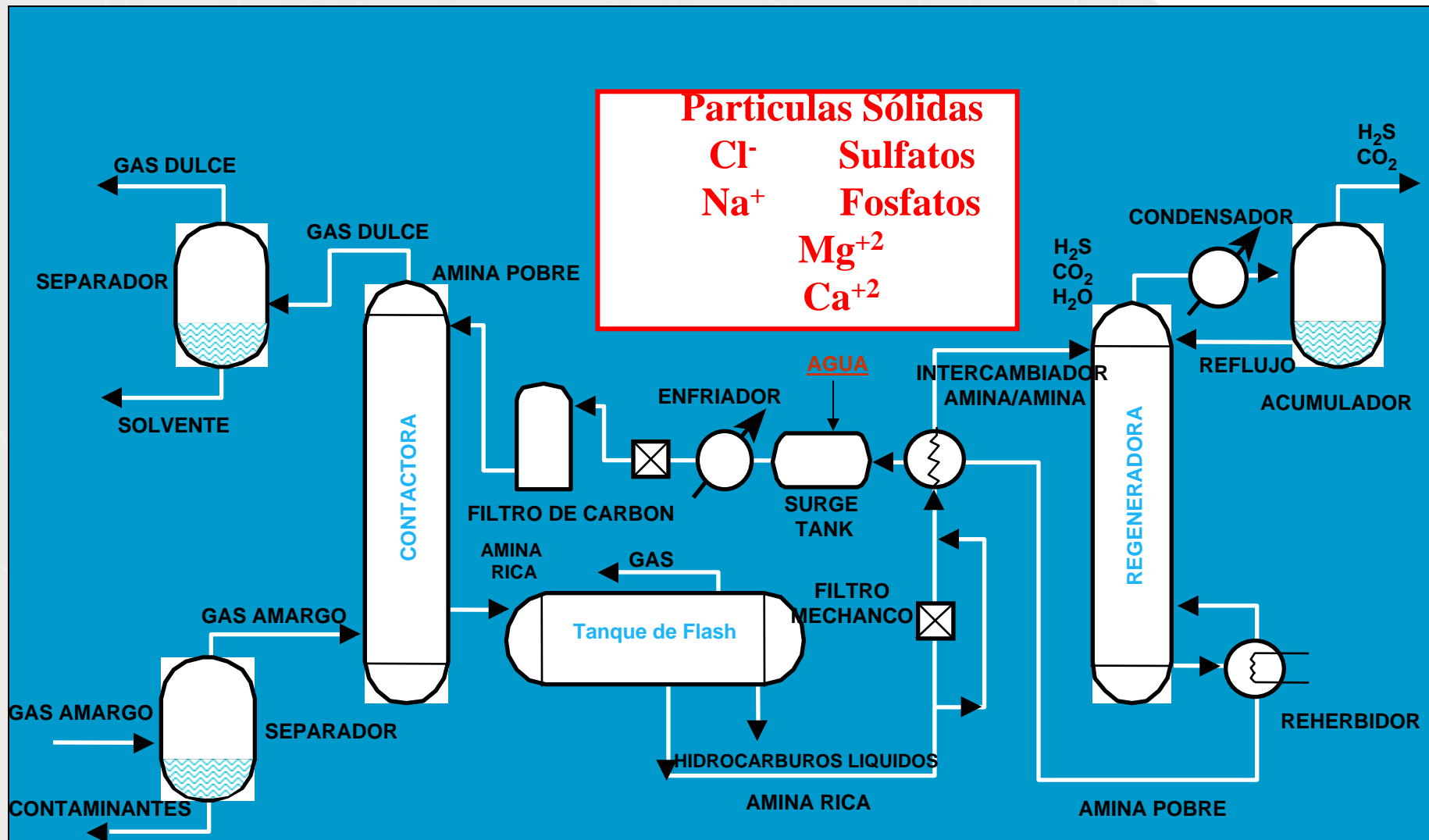


INEOS



# Químicos)

GAS/SPEC



INEOS

# Tipos de Degradación

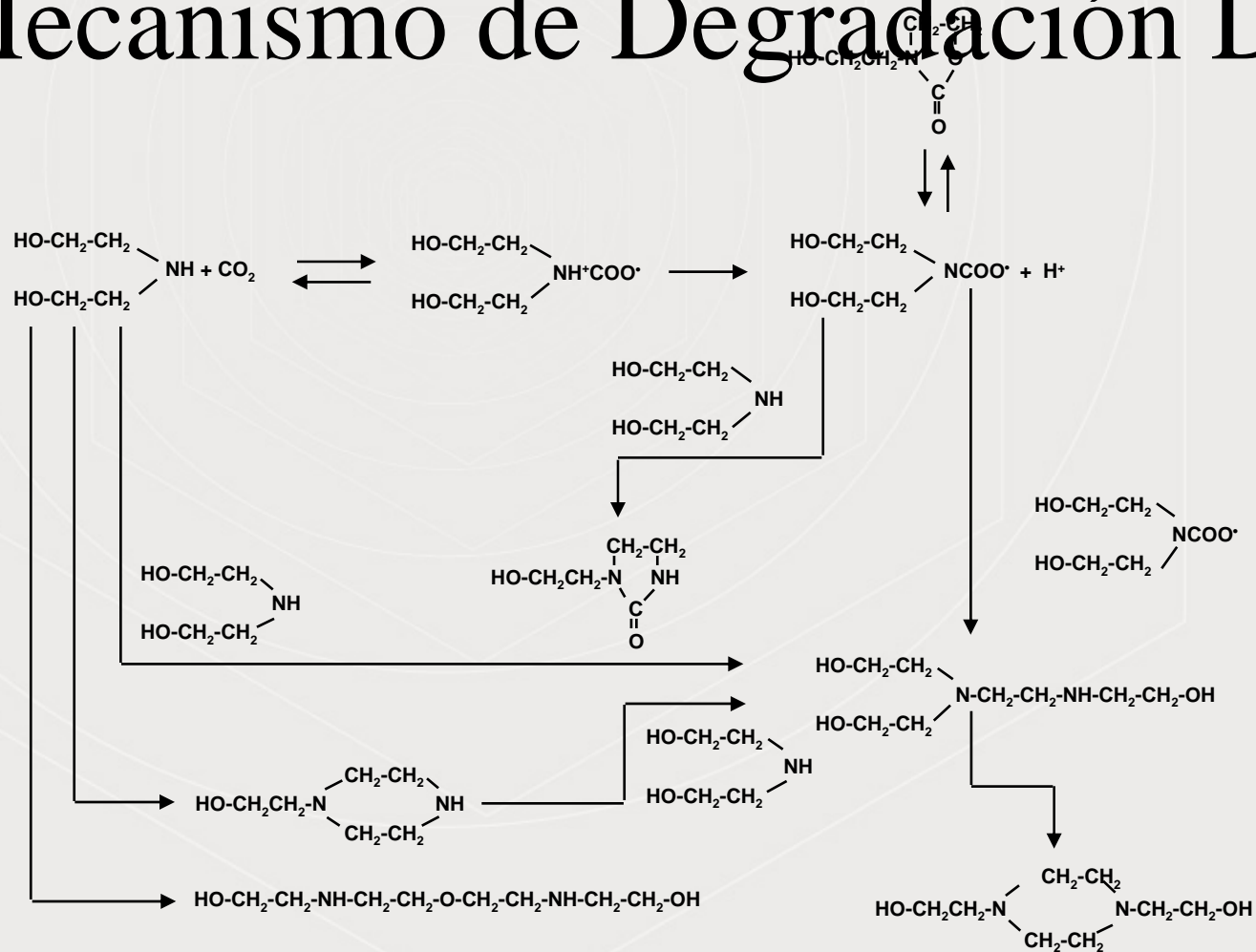
# Degradación de Aminas

- Por  $\text{CO}_2 + \text{Temp} \Rightarrow$  . .Comp Orgánicos
- Por Oxígeno  $\Rightarrow$  . .Amina
- Por Oxígeno  $\Rightarrow$  . .ácidos  
Carboxílicos

# Degradación CO<sub>2</sub> + Temp

- Todas las aminas se degradan
- El tipo de Amina da origen a diferentes tipos de compuestos orgánicos
- La degradación relativa es:
  - MEA > DIPA > DGA > DEA > MDEA

# Mecanismo de Degradación DEA



# Degradación hacia Ácidos Carboxílicos

- Todas las aminas se degradan por O<sub>2</sub> en ácidos carboxílicos
- Los ácidos carboxílicos reaccionan con la amina para formar Sales Térmicamente Estables (STE)
  - ácido Carboxílico (Anión) + Amina (Camión) = STE
- El tipo de Amina da origen a diferentes tipos de ácidos Carboxílicos

# Limites recomendados para obtener una corrosión <10 mpy



ANION	LIMIT, ppmw
Oxalate	
Bicine	250
Chloride	250
Sulfate	250
Formate	500
Acetate	500
Glycolate	1,000
Thiocyanat	1,000
	10,000

# Efecto de los Contaminantes



# Efecto de los contaminantes



- **Compuestos Orgánicos (BHEP, THEED)**
  - Mantienen el Fe en solución
  - Formación de  $\text{FeCO}_3$  (incrustación)
- **Aminas (Reacción secundaria)**
  - Pérdida de capacidad de absorción
- **Ácidos Carboxílicos**
  - Formación de Sales Térmicamente Estables (STE)
  - Corrosión
  - Pérdida de capacidad de absorción

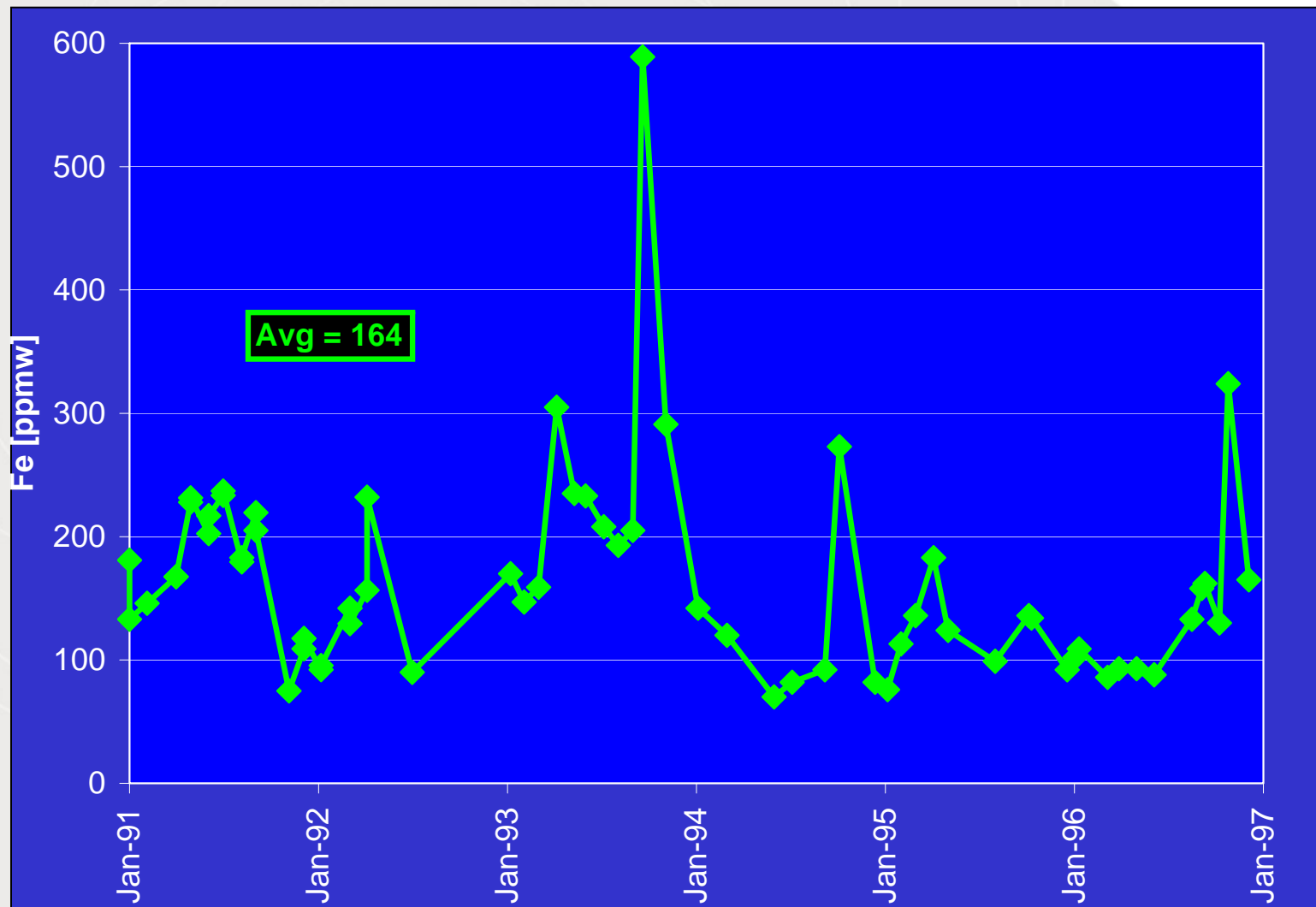
# Efecto de los Contaminantes



- El [Fe], reacciona con el CO<sub>2</sub> para formar FeCO<sub>3</sub>
  - Principalmente sistemas de “solo CO<sub>2</sub>”
  - Problemas de incrustación en intercambiador amina/amina
  - Problemas de incrustación en regenerador
- Fuentes de Hierro
  - Corrosión
  - Contaminación del gas amargo

# Química de la solución - Fe soluble

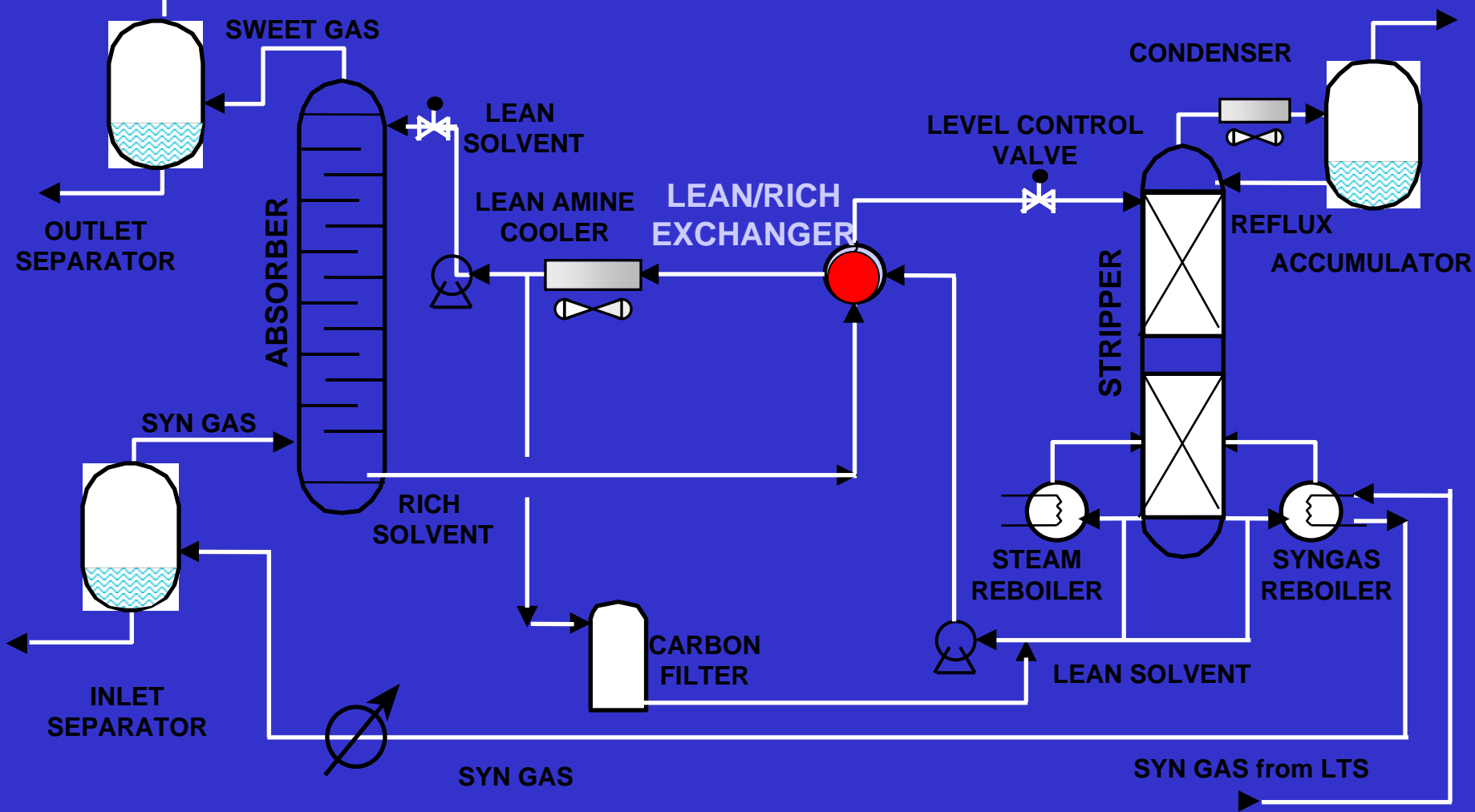
GAS/SPEC



PRODUCT H<sub>2</sub> to  
METHANATOR

# Corrosión / Incrustamiento

CO<sub>2</sub>



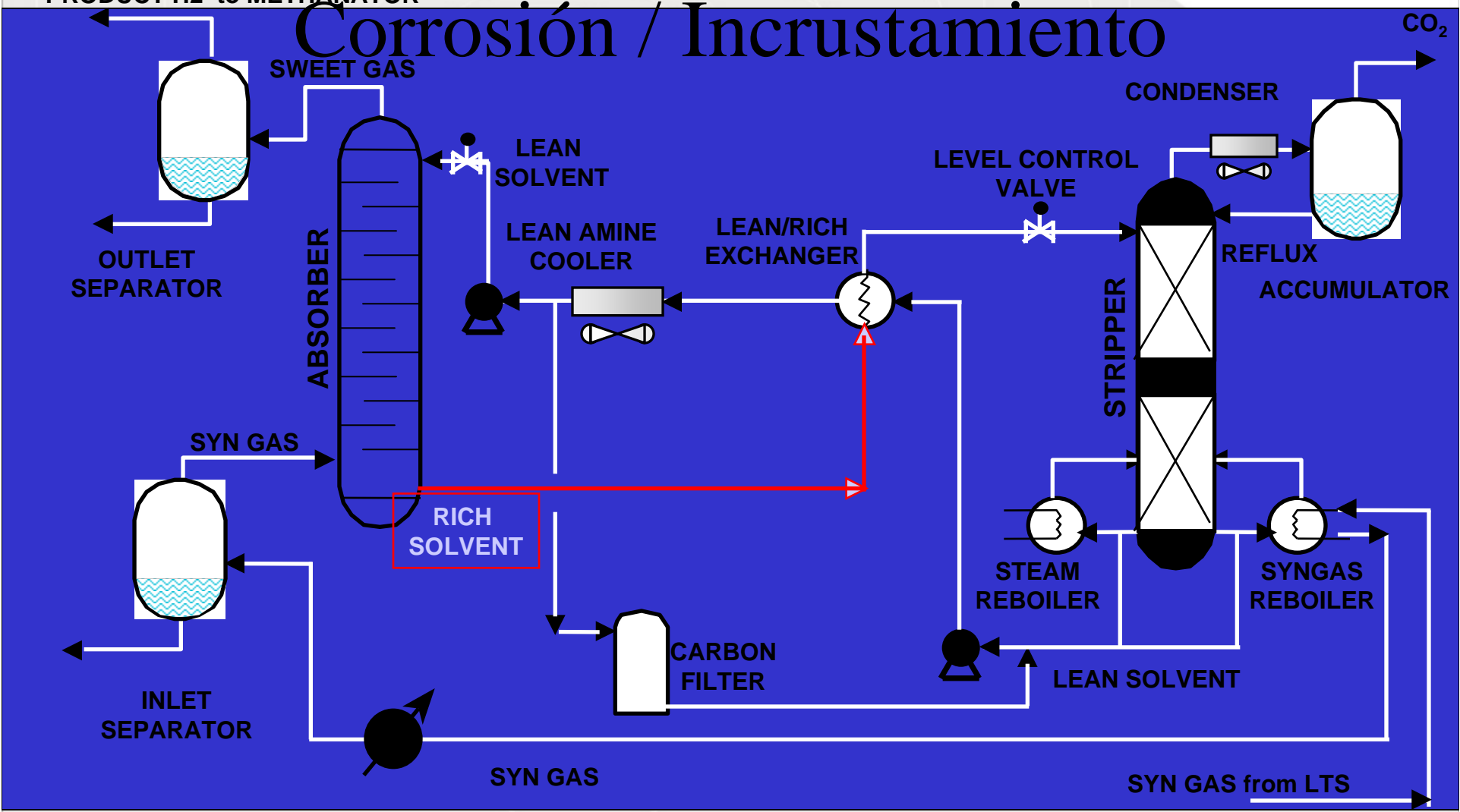
# Intercambiador Amina / Amina

**GAS/SPEC**

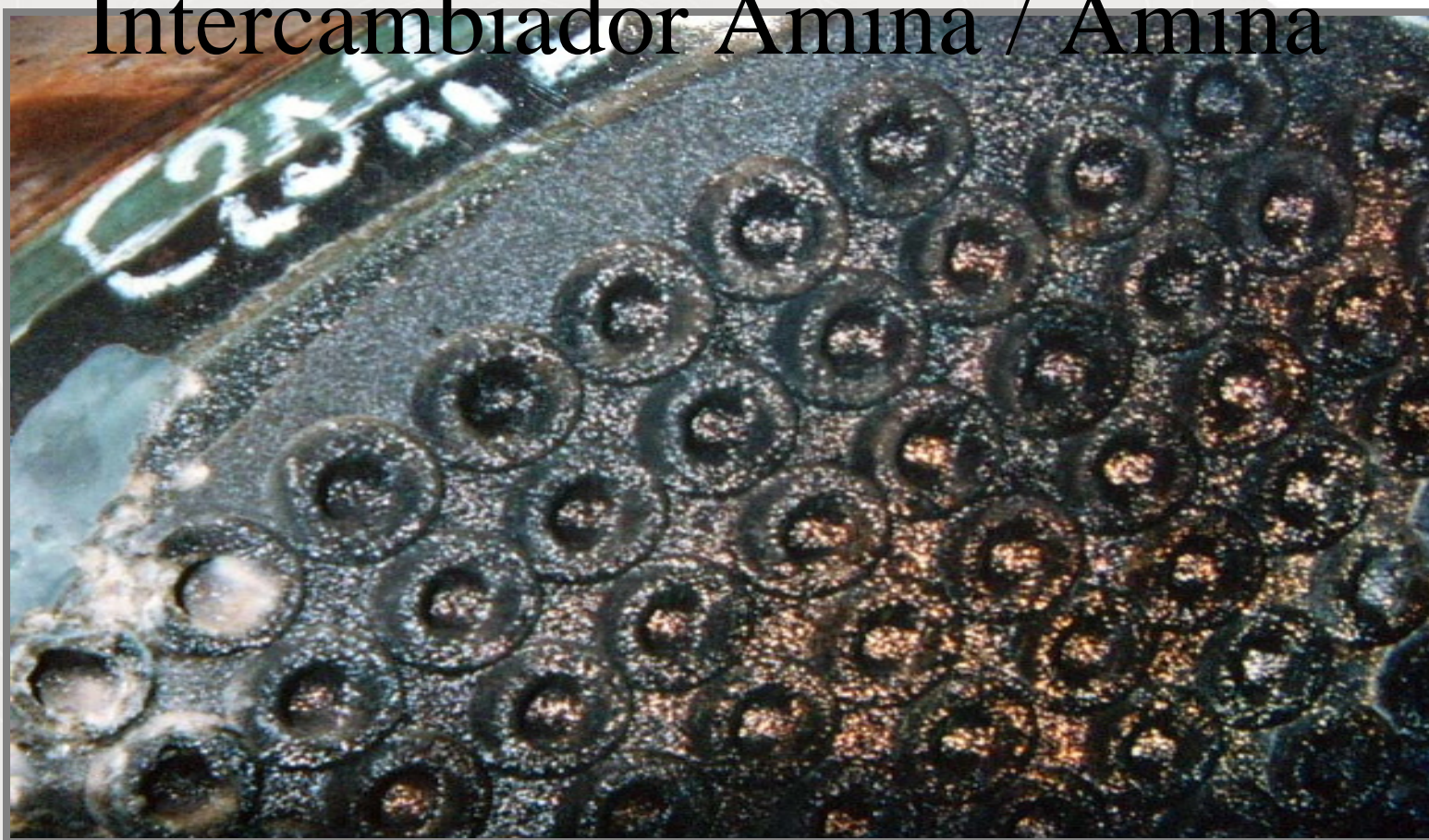


**Amina pobre  
(coraza)**

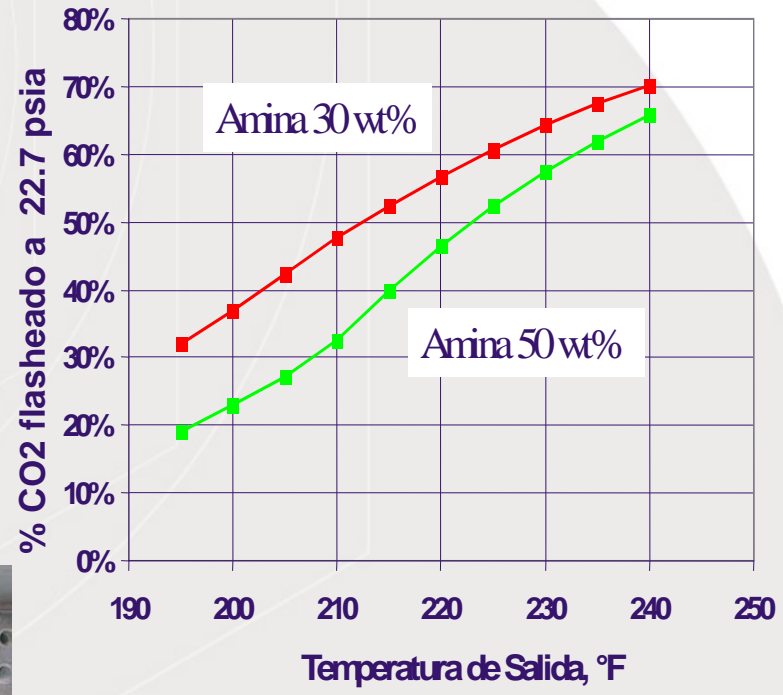
# Corrosión / Incrustamiento



# Intercambiador Amina / Amina

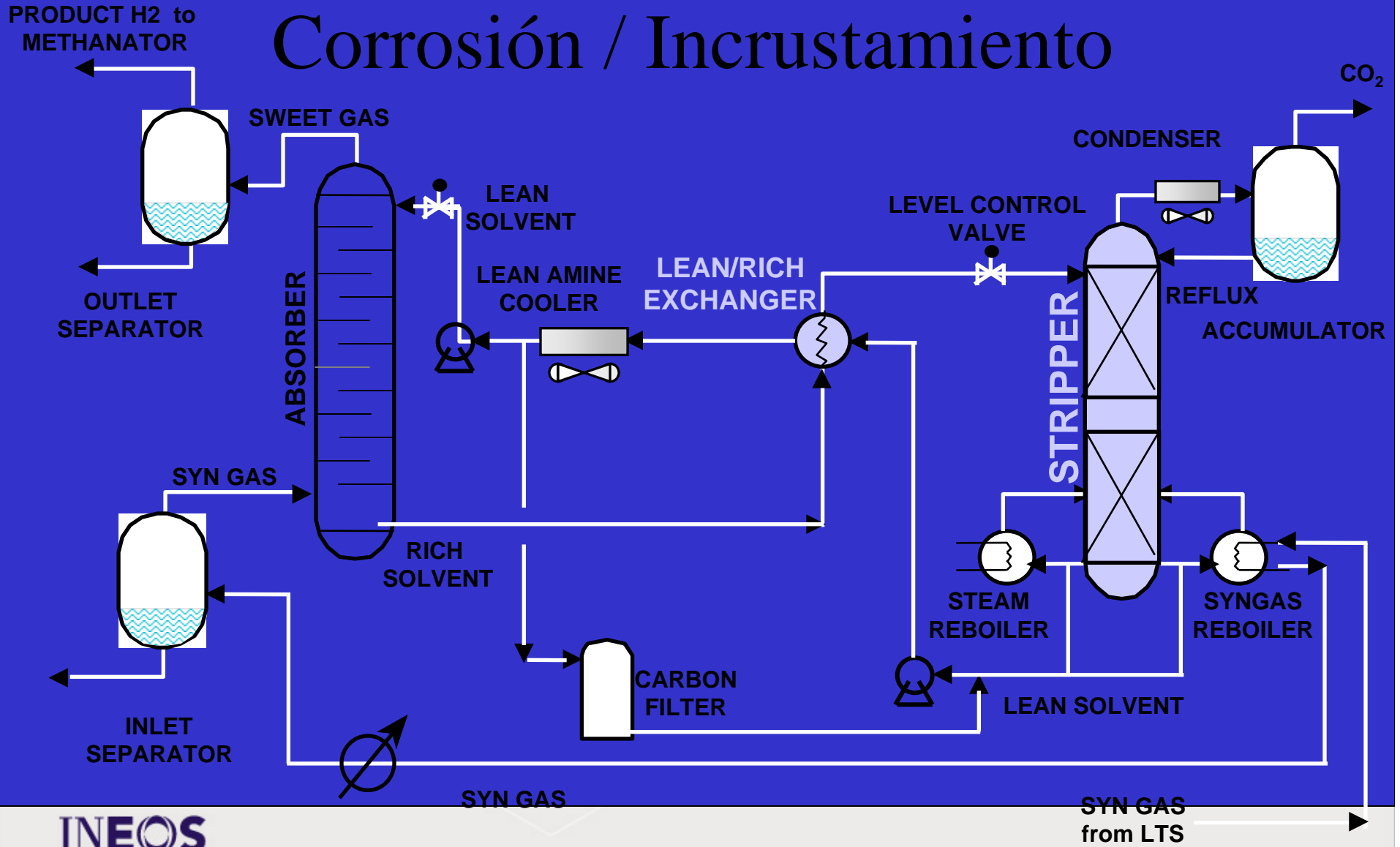


Amina rica (tubos)



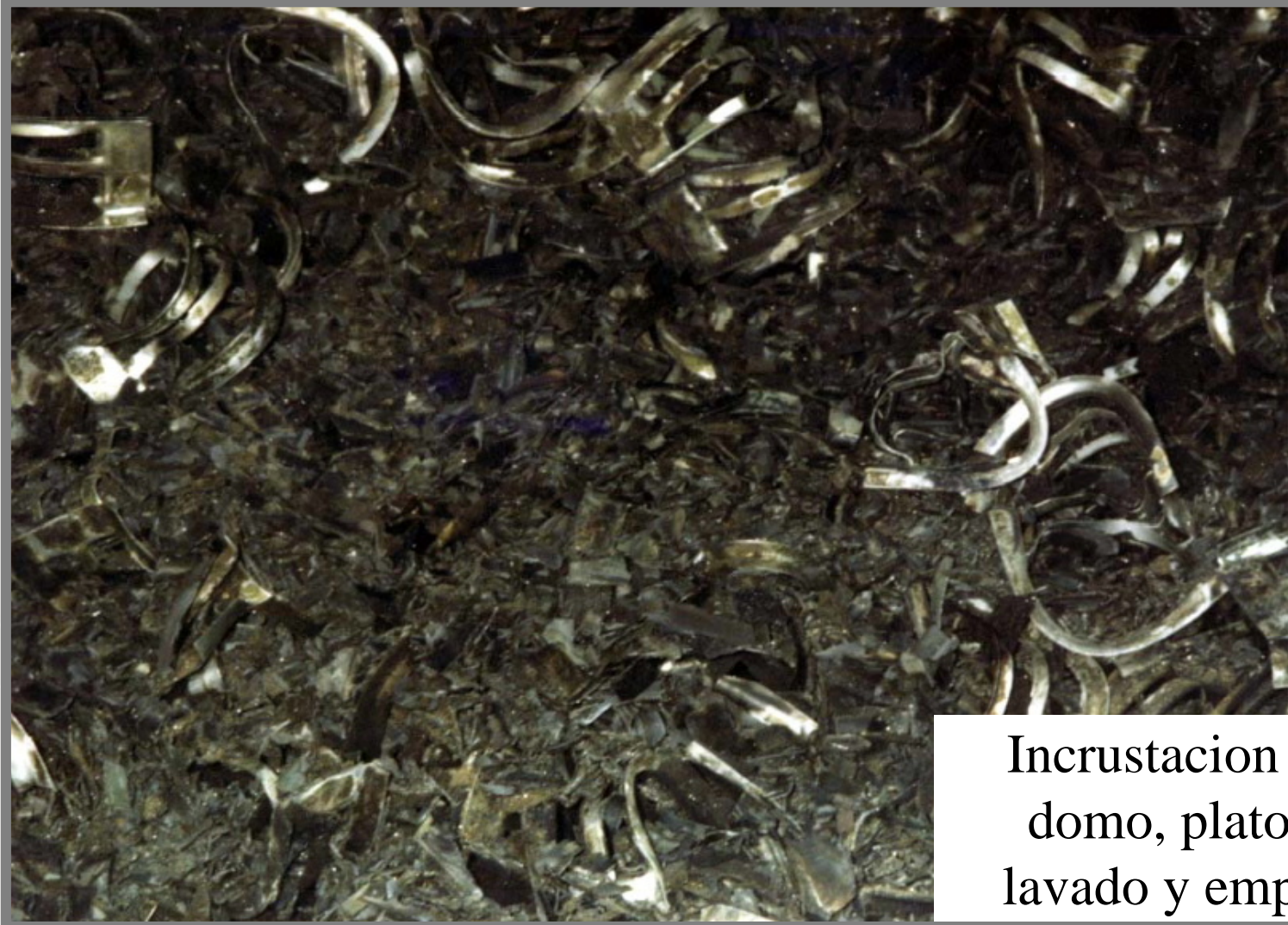


# Corrosión / Incrustamiento



# Torre Regeneradora

**GAS/SPEC**



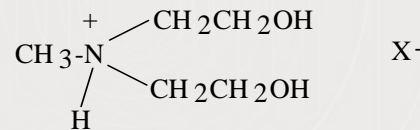
Incrustacion en el  
domo, platos de  
lavado y empaque

**INEOS**

# Corrosión de la Sales Térmicamente de Aminas



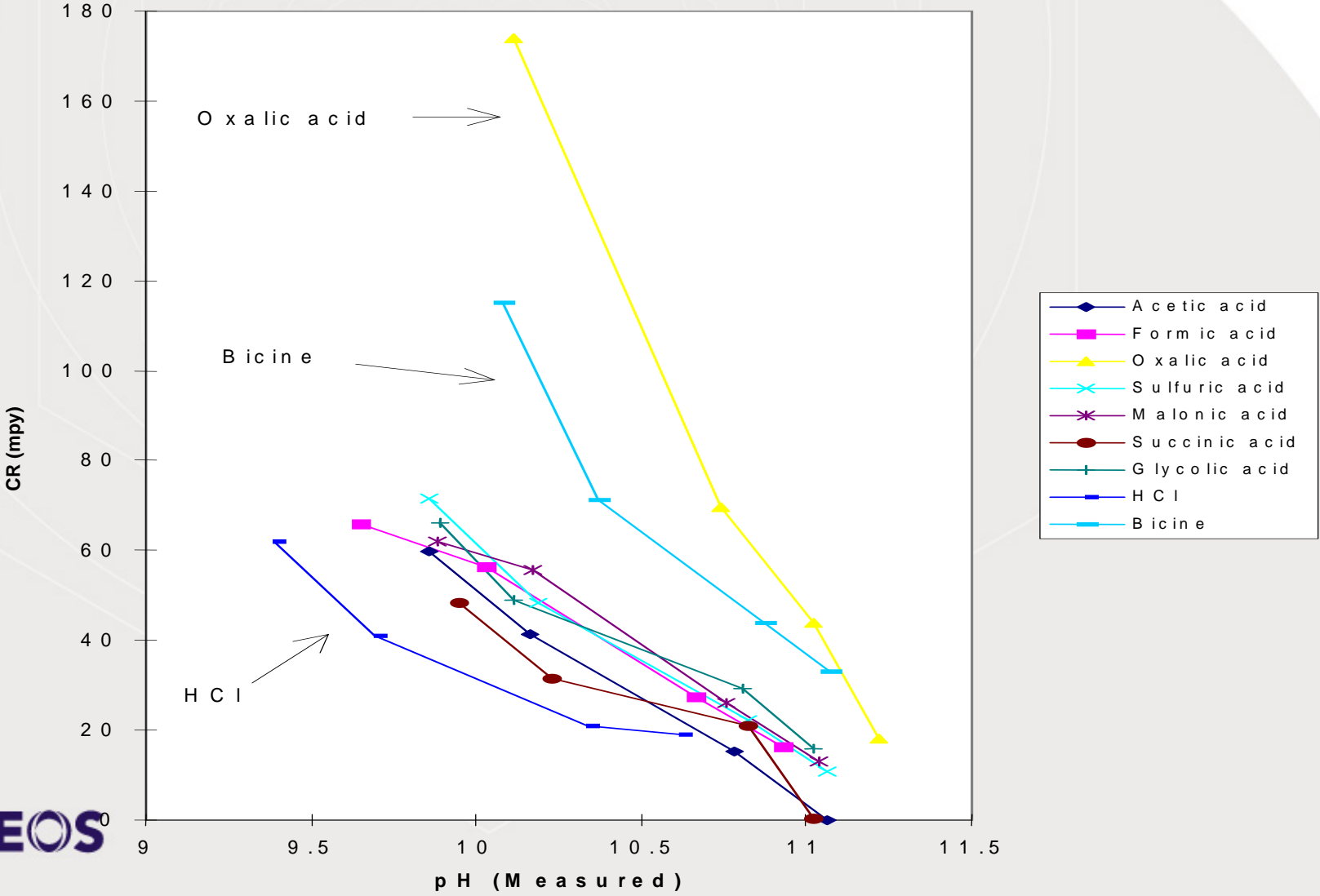
- Generalmente las STEA resultan en una mayor corrosión.



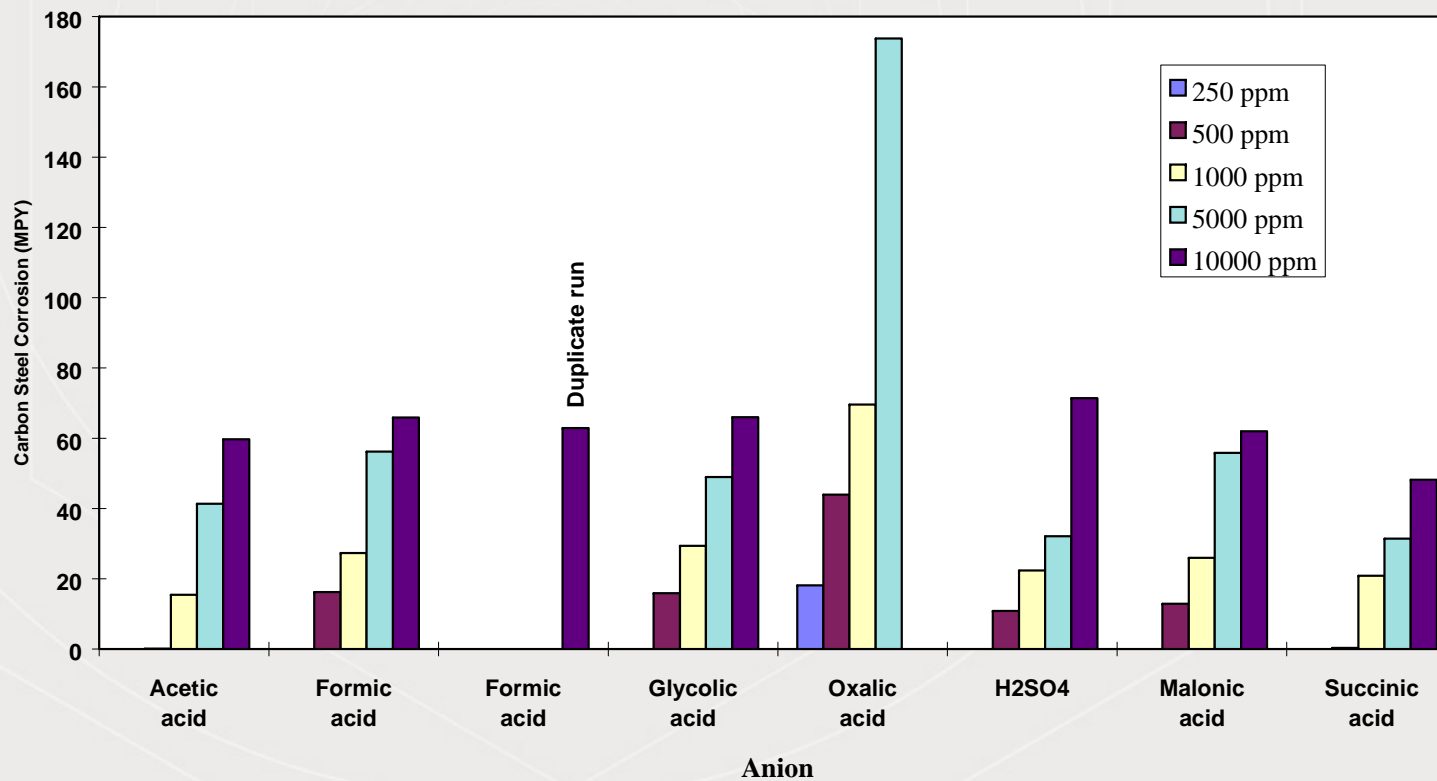
X<sup>-</sup> = acetate, formate, oxalate, thiocyanate, sulfate, Cl, etc.

- Decrece la capacidad de acarreo de gas ácido
- Incrementan la viscosidad de la solución (Espuma)
- Incrementan el costo operativo de una unidad de aminas.

# INEOS LLC, Estudios de corrosión con STEA



# INEOS LLC, Estudios de corrosión con STEA



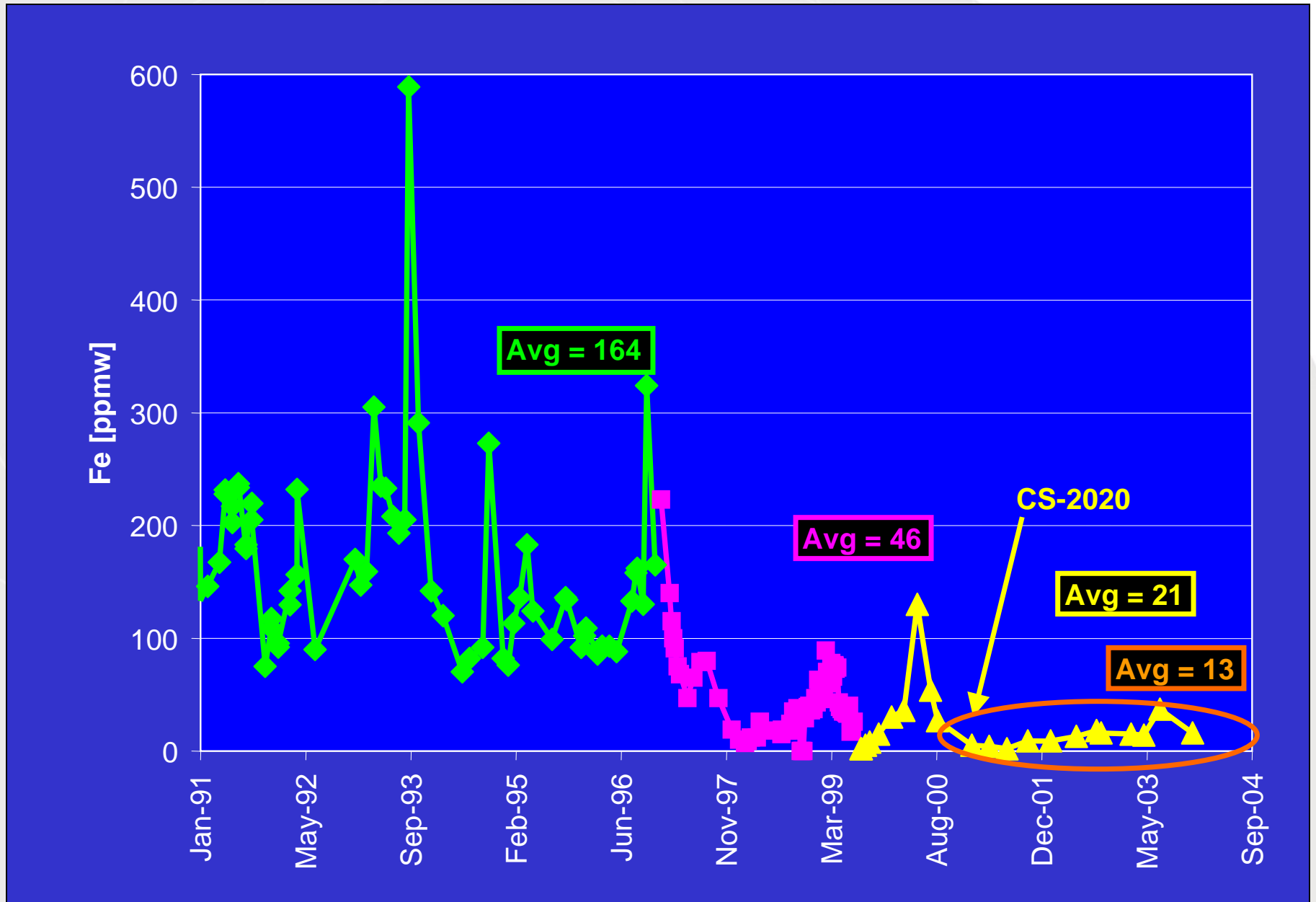
# Fuente de contaminantes de STE

HSS	Contaminant Sources					
	Oxygen	CO	HCN	SO2	HCl	Others
Acetates	X					Acetic Acid
Formates	X	X	X			Formic Acid
Oxalates	X					Oxalic Acid
Sulfates	X					Water
Thiocyanates			X			
Thiosulfates	X			X		
Chlorides					X	Water

# Manejo de los contaminantes

- **Compuestos Orgánicos**
  - No formarlos (Aminas mas resistentes)
  - Destilación
- **Aniones / Sales Térmicamente Estables (STE)**
  - Neutralización
  - Remoción (Reclaiming)
    - Destilación al vacío
    - Intercambio Iónico

# Resultados - Fe Soluble





# Resultados - Empaque, Regenerador

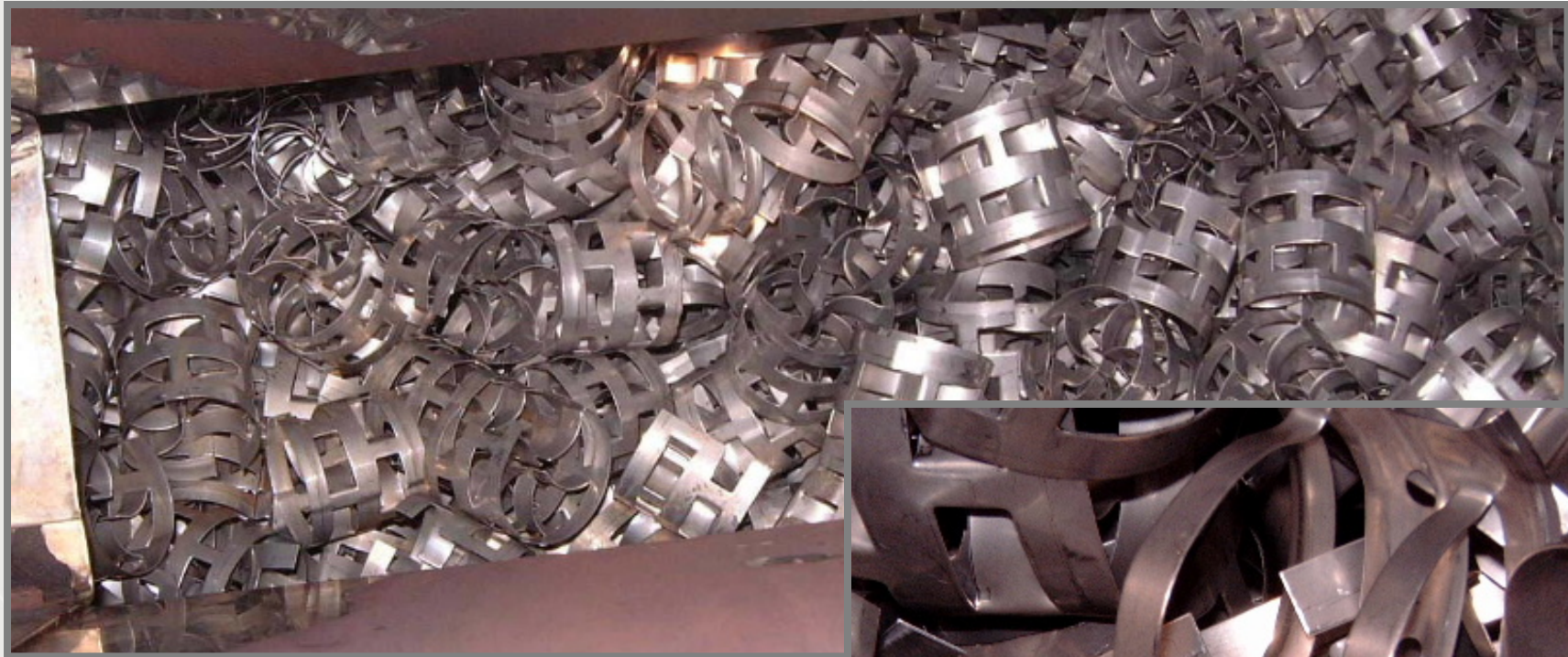
GAS/SPEC



INEOS

# Resultados - Empaque, Regenerador

**GAS/SPEC**

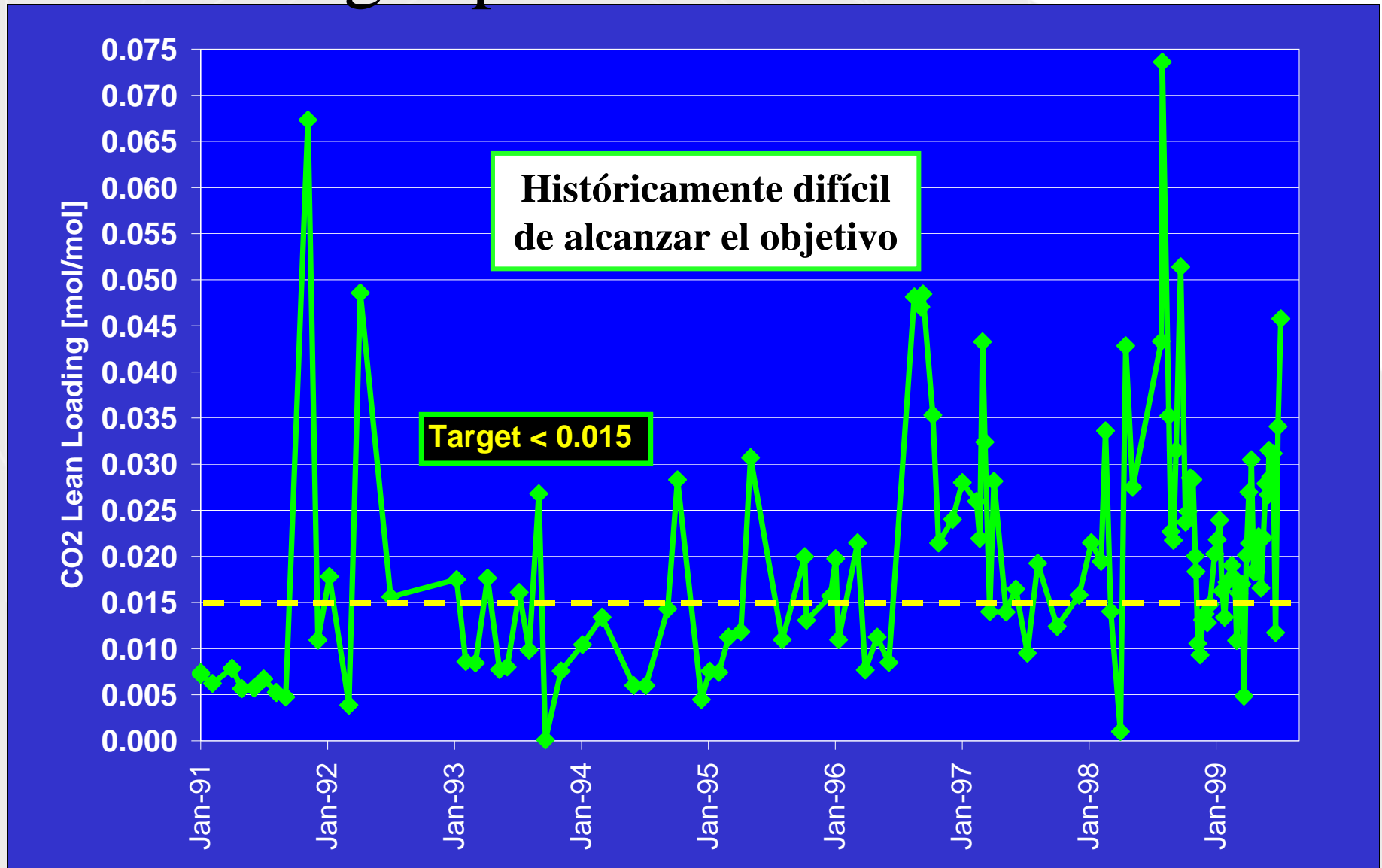


**1 año Después**



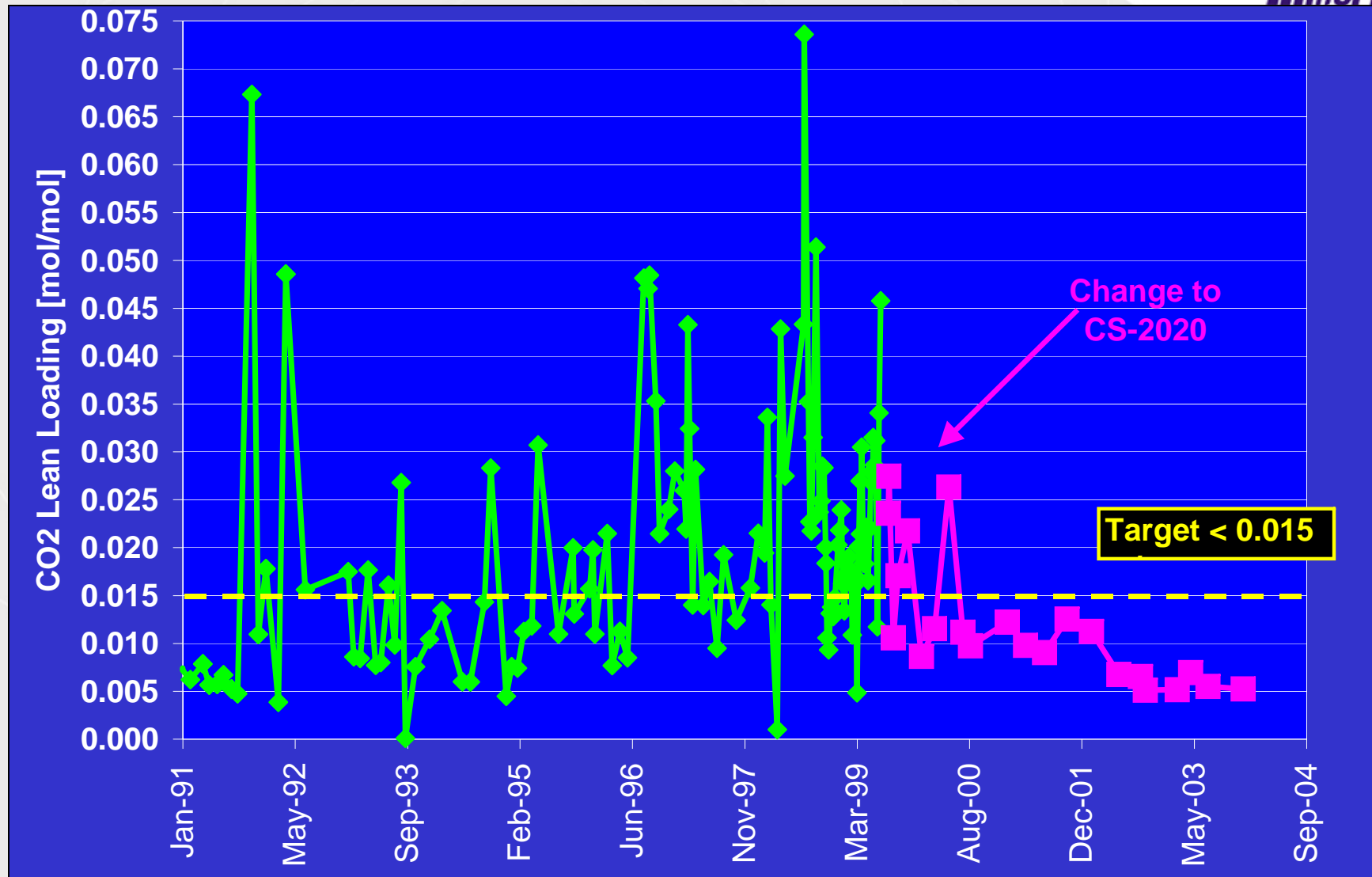
**INEOS**

# Cargas pobres de CO2 - Antes



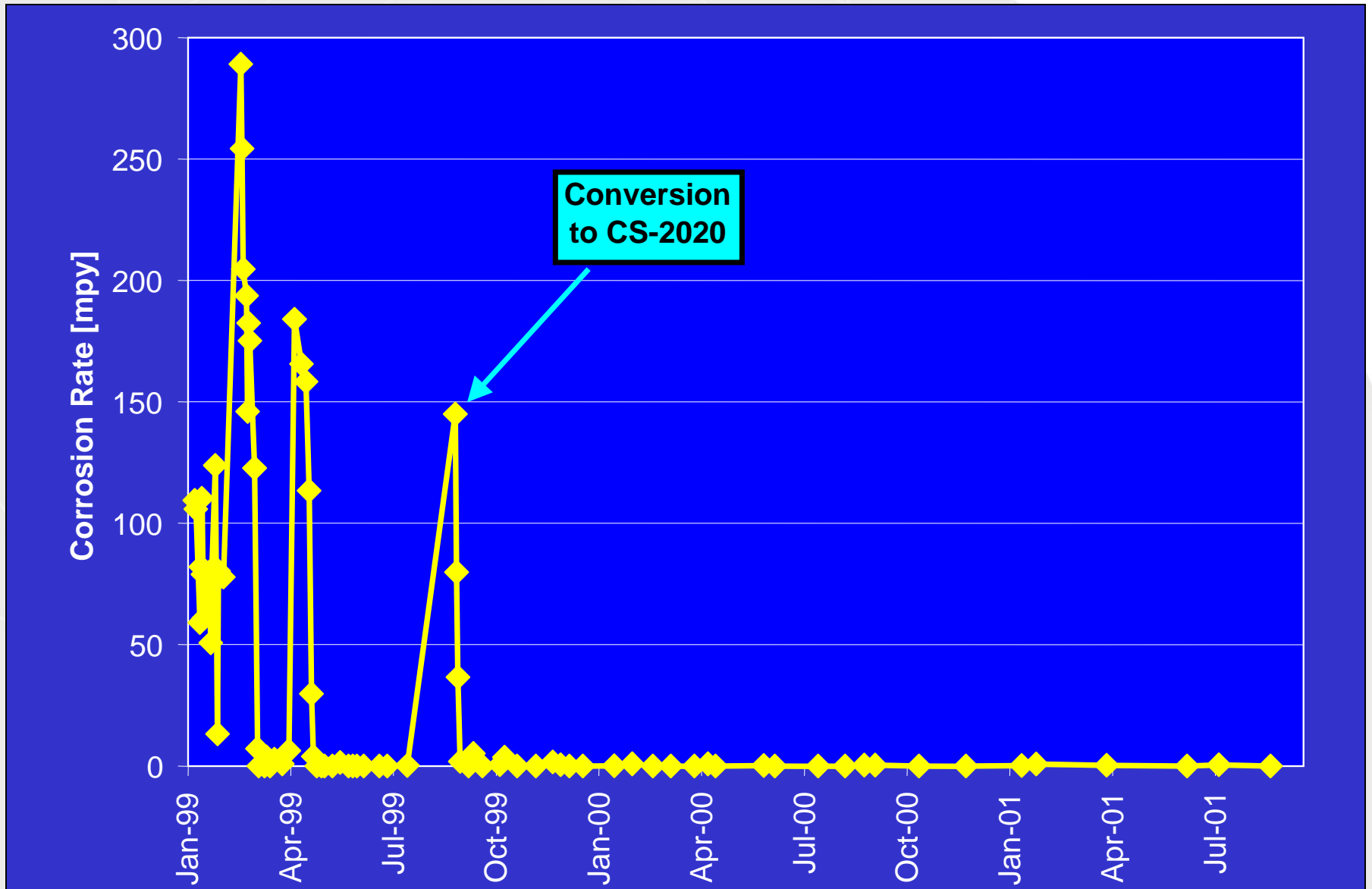
# Cargas pobres de CO2 - Después

GAS/SPEC



INEOS

# Resultados - probetas de corrosión



# Vacuum Distillation Unit

**GAS/SPEC**

- Heavy Hydrocarbon Removal
- HSS removal
- Deg. Product Removal
- Non-continuous HSS Removal



**INEOS**

# CCR Mobile Vacuum Distillation Unit



- Heavy Hydrocarbon Removal
- HSS removal
- Deg. Product Removal
- Non-continuous HSS Removal

# Vacuum Distillation Unit

**GAS/SPEC**

- Heavy Hydrocarbon Removal
- HSS removal
- Deg. Product Removal
- Non-continuous HSS Removal



**INEOS**



# MPR Onsite Reclaiming Unit

**GAS/SPEC**

- Cation & Anion removal if needed
- Low operator involvement
- Non-continuous HSS removal

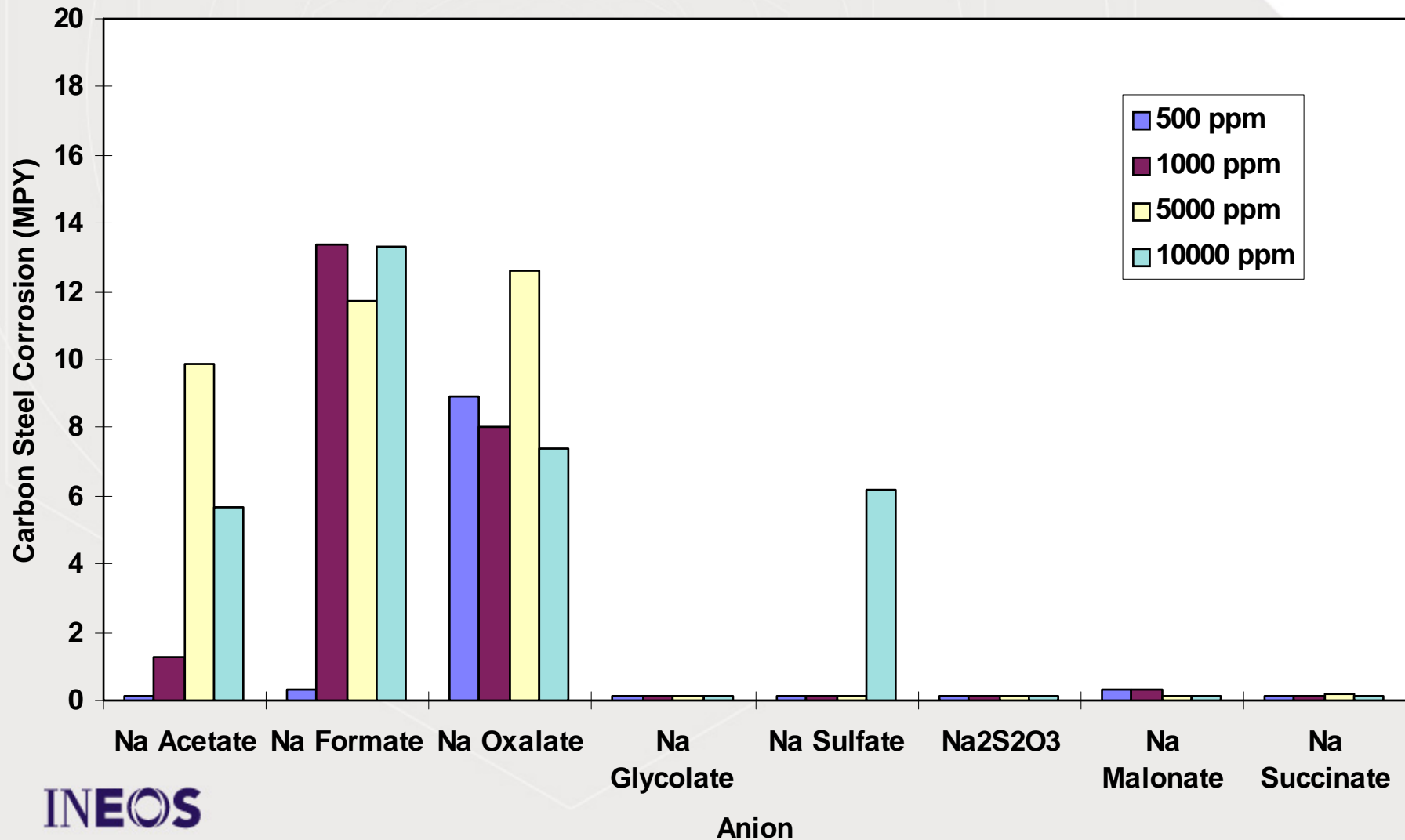


**INEOS**

# Neutralización a Sal Inorgánica

- Si las STEA exceden la recomendación 0.50 Wt%, o los valores individuales STE exceden los límites, estas pueden ser convertidas a Sales Inorgánicas Térmicamente Estables.
- $\text{AmineH}^+ \text{Acid}^- + \text{Na}^+\text{OH}^- = \text{Amine} + \text{Na}^+ \text{Acid}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Hemos encontrado que la neutralización cáustica reduce significativamente la corrosión.

# Neutralización Cáustica



# Nueutralización cáustica a una sal inorgánica



- Libera la concentración total de amina para la remoción de gas ácido.
- Reduce la corrosión de la solución circulante.
- Extiende el tiempo entre una remoción total de STE y un exceso cáustico.
- La adición cáustica no afecta a la regeneración por destilación al vacío, pero incrementará el costo y la complejidad de una regeneración por intercambio iónico.
- Incrementar la concentración de sales cáusticas puede resultar en precipitación.

# Método de INEOS LCC para neutralizar STE



- Reducir los sólidos de la precipitación, usando una sal de potasio como neutralizador.

# Neutralization - Analytical Monitoring



## SOLVENT ANALYSIS

COMPANY:  
PLANT / UNIT: Refiner

Unit: 708  
California

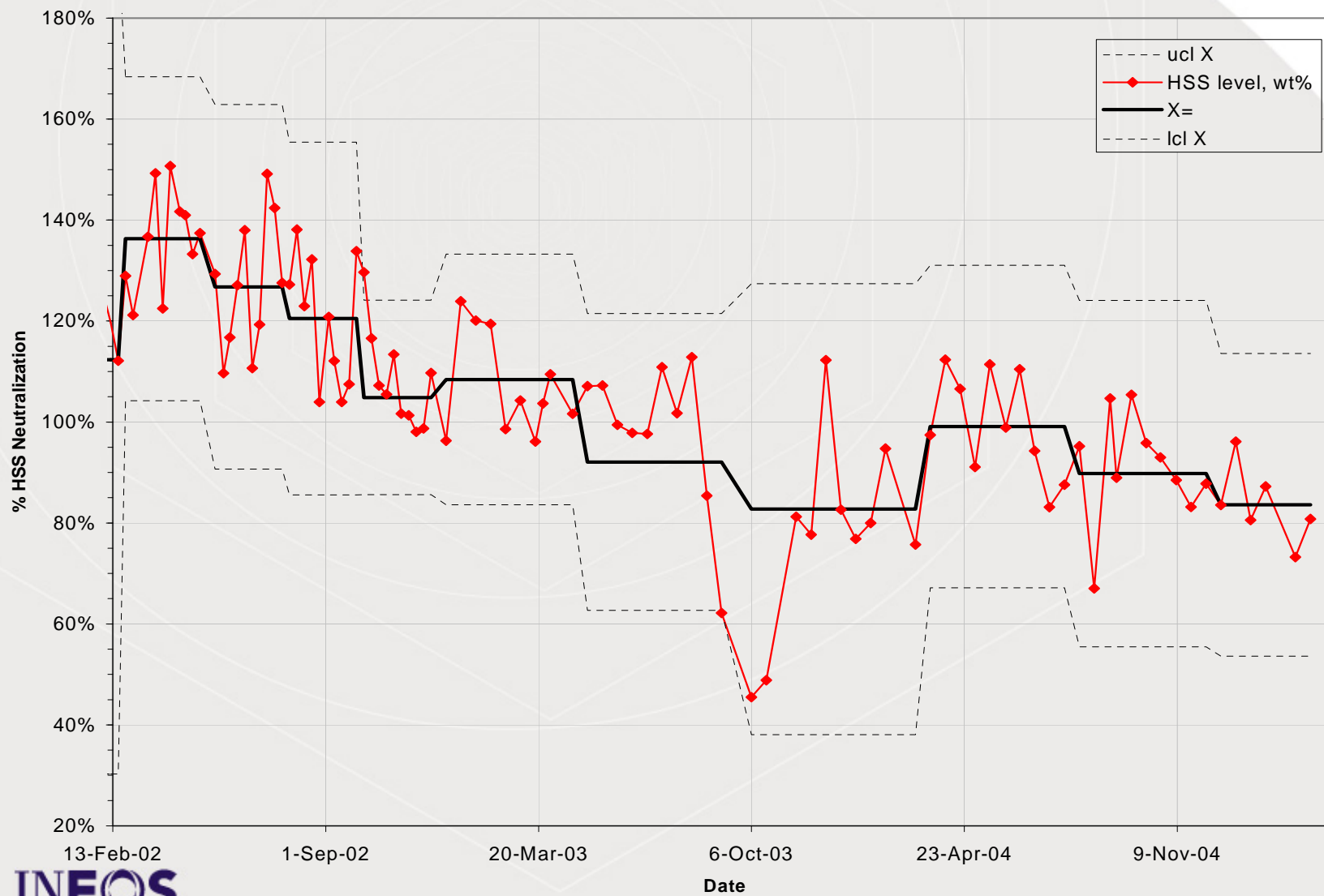
Sample Number	20021715A	Sample Date	9/12/2002
Amine Product	GAS/SPEC* SS™	Received	9/17/2002
Sample Opacity	Cloudy	Completed	9/20/2002
Sample Color	Amber	Sample Source	Lean

Anions - ppmw			Upper Limit	Lower Limit
Acetate	1,225.0	High	1,000.0	0.0
Formate	12,145.0	High	500.0	0.0
Chloride	1,245.0	High	250.0	0.0
Sulfate	200.0	OK	500.0	0.0
Oxalate	< 25	OK	250.0	0.0
Phosphate	95.0	OK	5,000.0	0.0
Thiosulfate	25.0	OK	10,000.0	0.0
Thiocyanate	1,990.0	OK	10,000.0	0.0

Heat Stable Salts			Upper Limit	Lower Limit
HSAS Neutralized, %	63.8840	Low	100	80
HSAS, wt%	1.5750			
IHSS, wt%	2.7860			
Total HSS, wt%	4.3611	OK	5.0	0.0

Soluble Metals - ppmw		Upper Limit	Lower Limit
Calcium	3.0		
Chromium	1.0		
Copper	1.0		
Iron	3.0		
Potassium	29.0		
Sodium	5,363.0		
Nickel	1.0		

**% HSS Neutralization Control Chart**



# Equipos de compra

- ECOTEC
  - Resina patentada
  - Remoción de STE
  - Remoción de Bicina
- MPR
  - Resina Patentada
  - Remoción de STE
  - Remoción de Bicina
  - Remoción de Hidrocarburos



# Equipment

- Compact Unit
- Continuous Operation
- High Operator Involvement
- Anion only removal



# MPR AmineShield™ Slip Stream Unit

- Hydrocarbon Removal
- HSS removal
- Suspended Solids Removal
- Continuous Operation
- MPR monitored ???



# Cual es la mejor Opción?

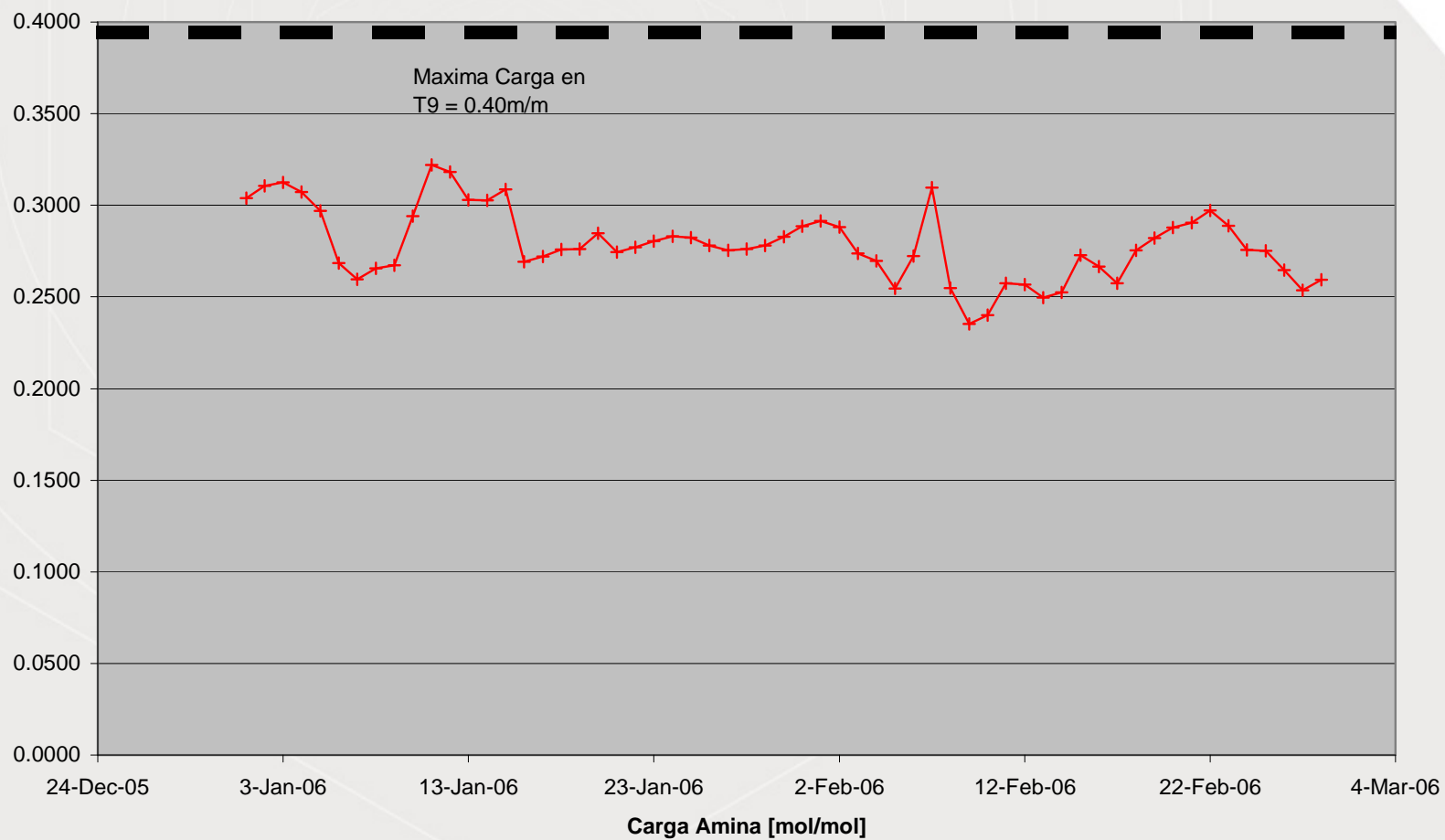
- R: Técnicamente Todas
- La mejor opción solo será la de menor costo
- Factores a evaluar
  - Tamaño del sistema
  - Velocidad de formación de los contaminantes
  - Renta o Compra de Equipo

# Efecto STE + Altas Cargas Amina

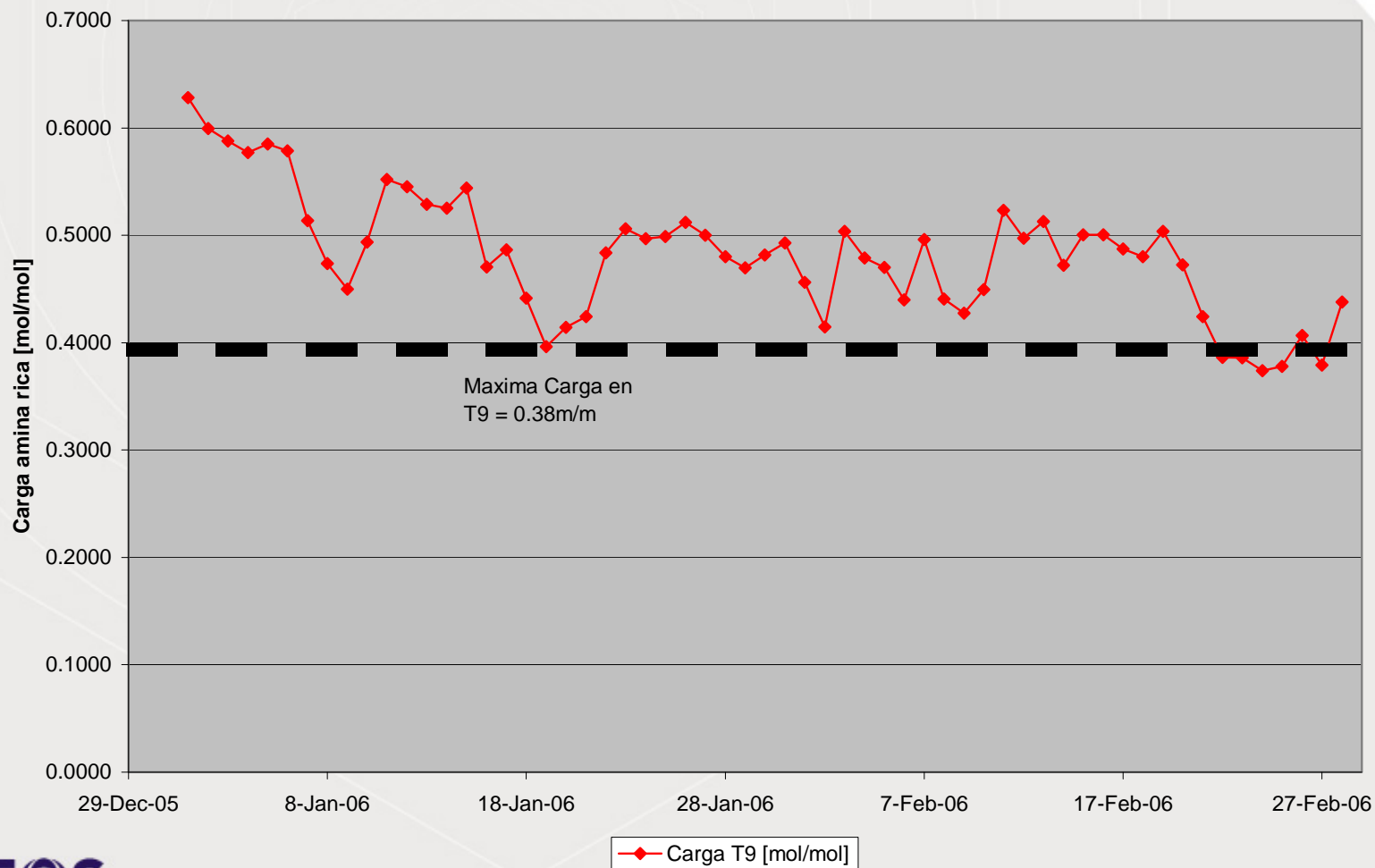


- Formación de FeS
  - Exponencial
- Opciones
  - Tratar el problema desde la raíz
  - Cambio de solvente, mas capacidad + Atención de STE

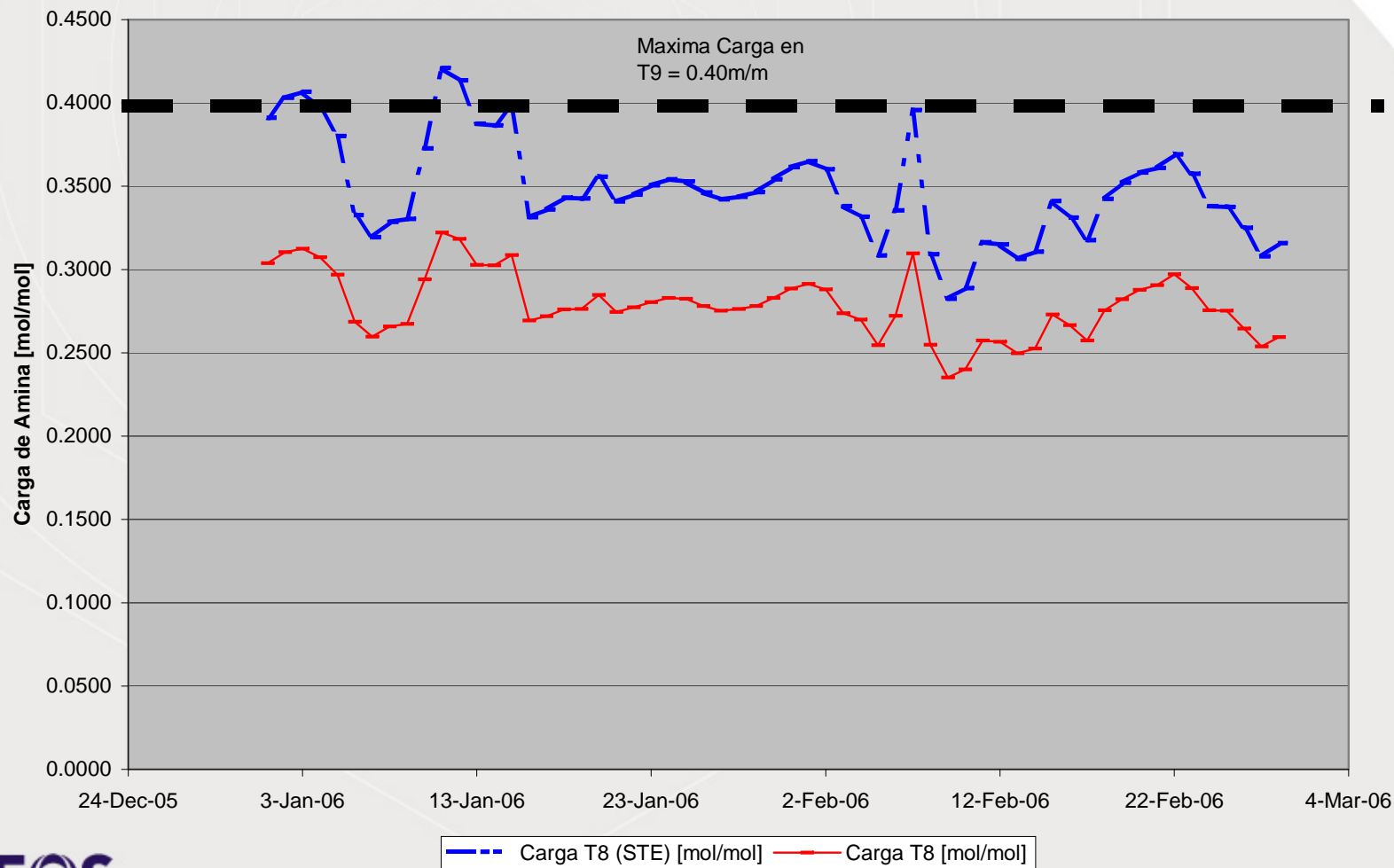
**Carga Amina Rica "Calculda" (Sinconsiderar las STE)**



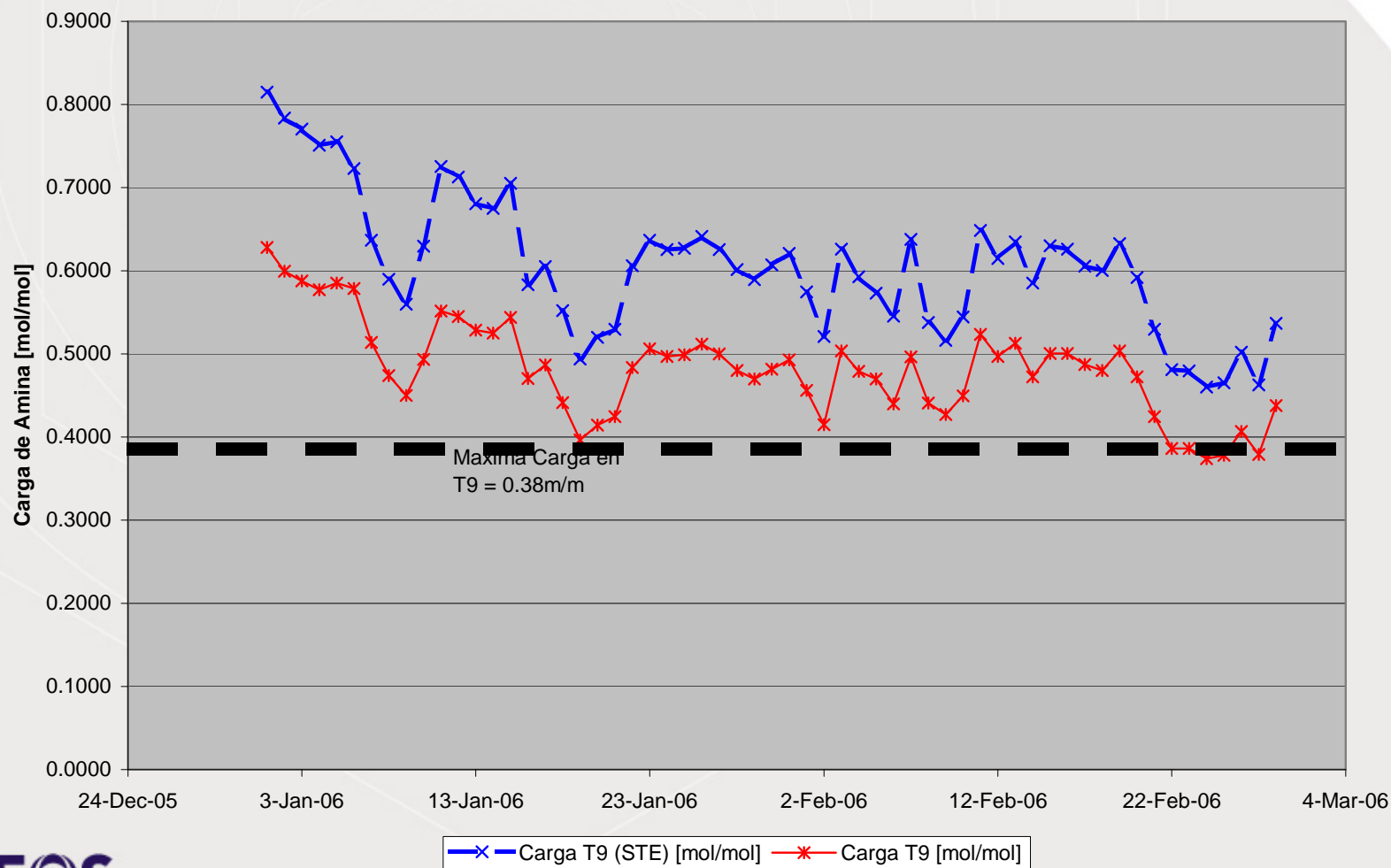
**Cargas de Amina Rica "Calculada" (Sinconsiderar las STE)**



**Cargas de Amina T8 (Efecto de las STE)**



**Cargas de Amina Rica (Efecto STE)**





<b>Sample Number</b>	<b>20060494A</b>	Sample Date	21-Mar-06
Amine Product	DEA	Received	21-Mar-06
Sample Opacity	Light	Completed	23-Mar-06
Sample Color	Green	Sample Source	Lean

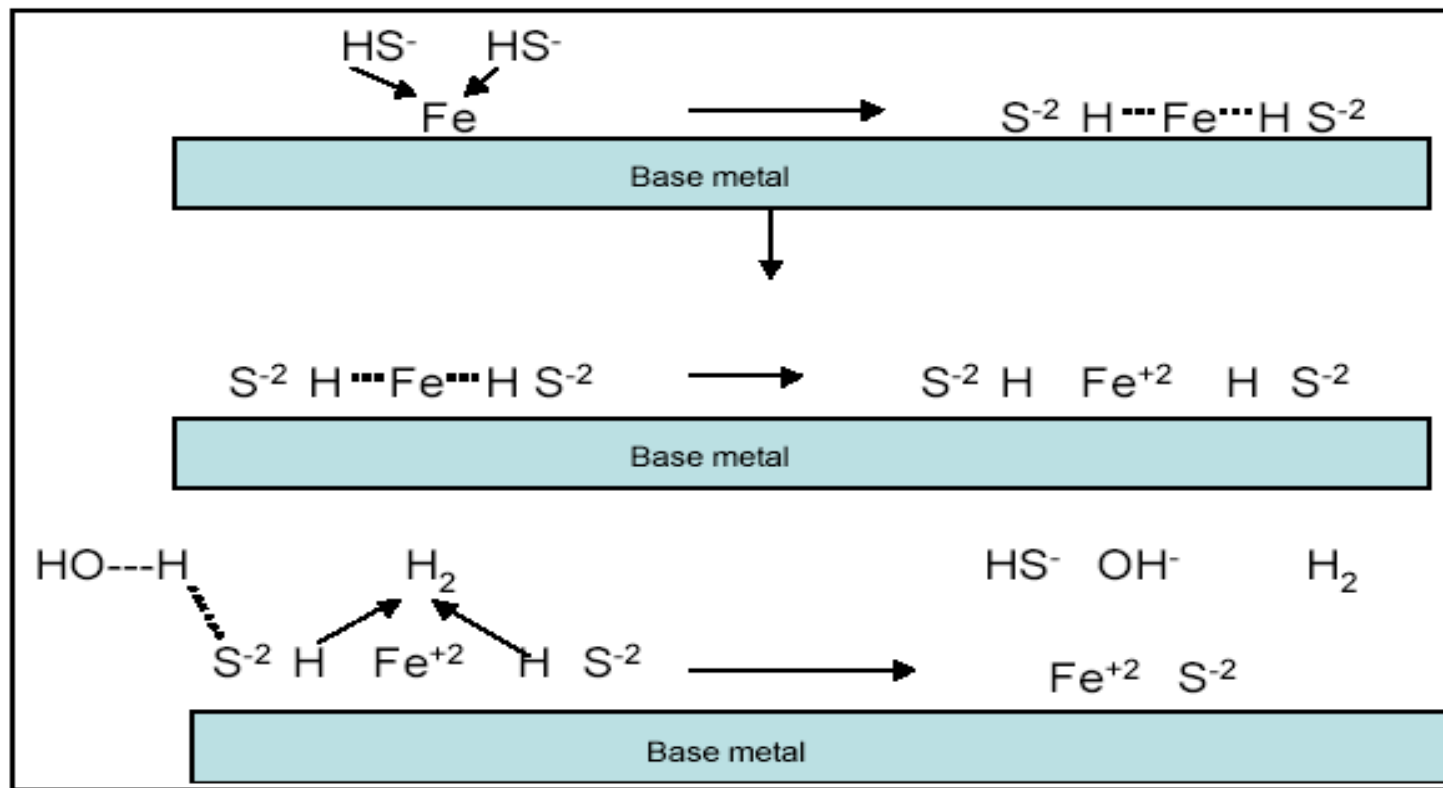
<b>Acid Gas Loadings</b>			<b>Upper Limit</b>	<b>Lower Limit</b>
% CO2	0.0522			
% H2S	0.1523			
CO2 mol/mol	0.0053			
H2S mol/mol	0.0199			

<b>Amine Concentration</b>			<b>Upper Limit</b>	<b>Lower Limit</b>
Alkalinity, wt % amine	23.6126			
GC, wt% amine	24.7950			
Solvent Factor	10.4923			

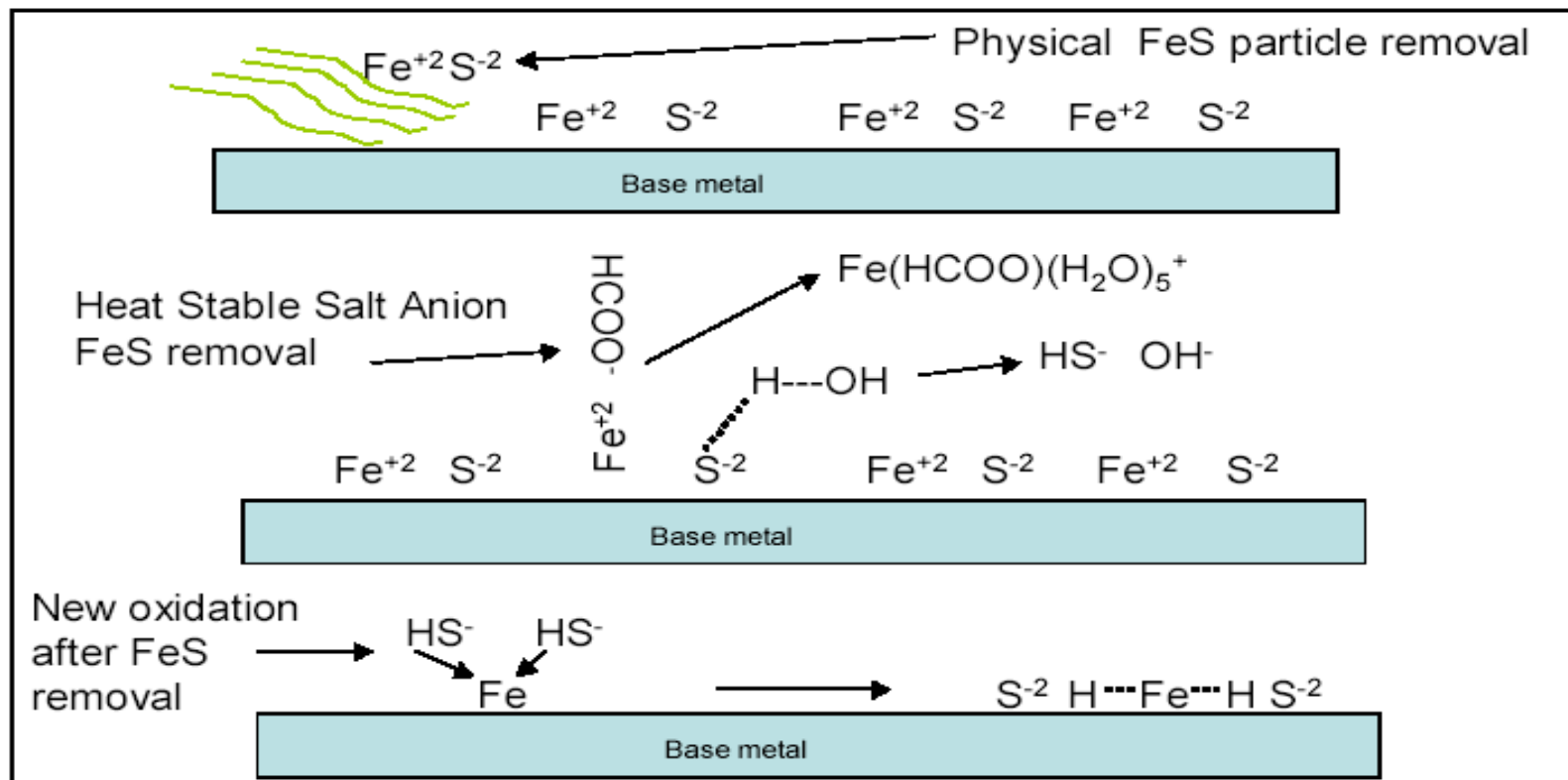
<b>Anions - ppmw</b>			<b>Upper Limit</b>	<b>Lower Limit</b>
Bicine	2,081.0			
Acetate	4,885.0			
Formate	13,945.0			
Chloride	205.0			
Sulfate	630.0			
Oxalate	525.0			
Phosphate	< 25			
Thiosulfate	< 25			
Thiocyanate	19,570.0			

<b>Heat Stable Salts</b>			<b>Upper Limit</b>	<b>Lower Limit</b>
HSAS Neutralized, %	108.7340			
HSAS, wt%	0.0000			
IHSS, wt%	8.7679			
Total HSS, wt%	8.0636			

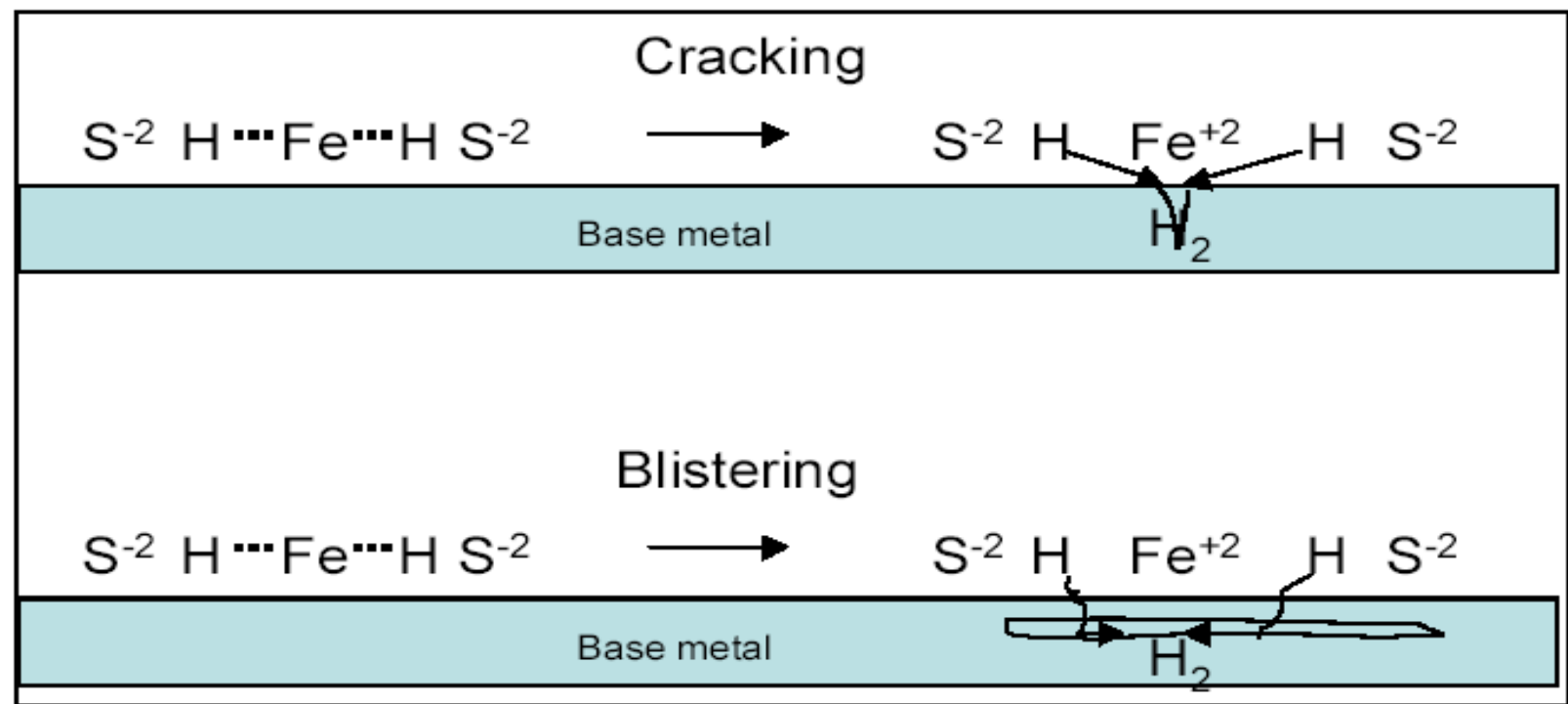
# Oxidación del acero al carbón por H<sub>2</sub>S



# Fuerzas físicas y químicas removiendo la capa de pasivacion de FeS



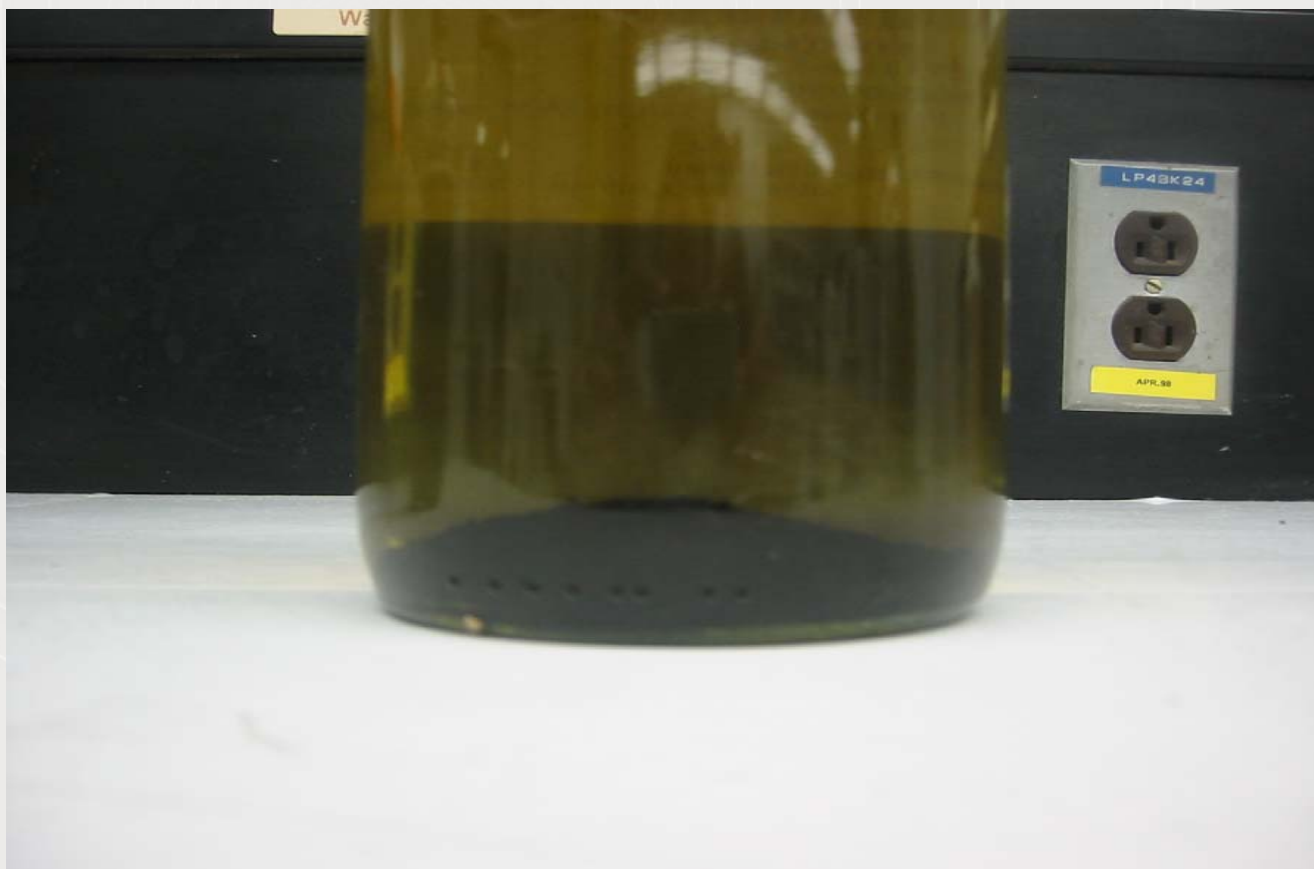
# Mecanismo de Cracking y Ampollamiento del acero al carbón por H<sub>2</sub>S disuelto.



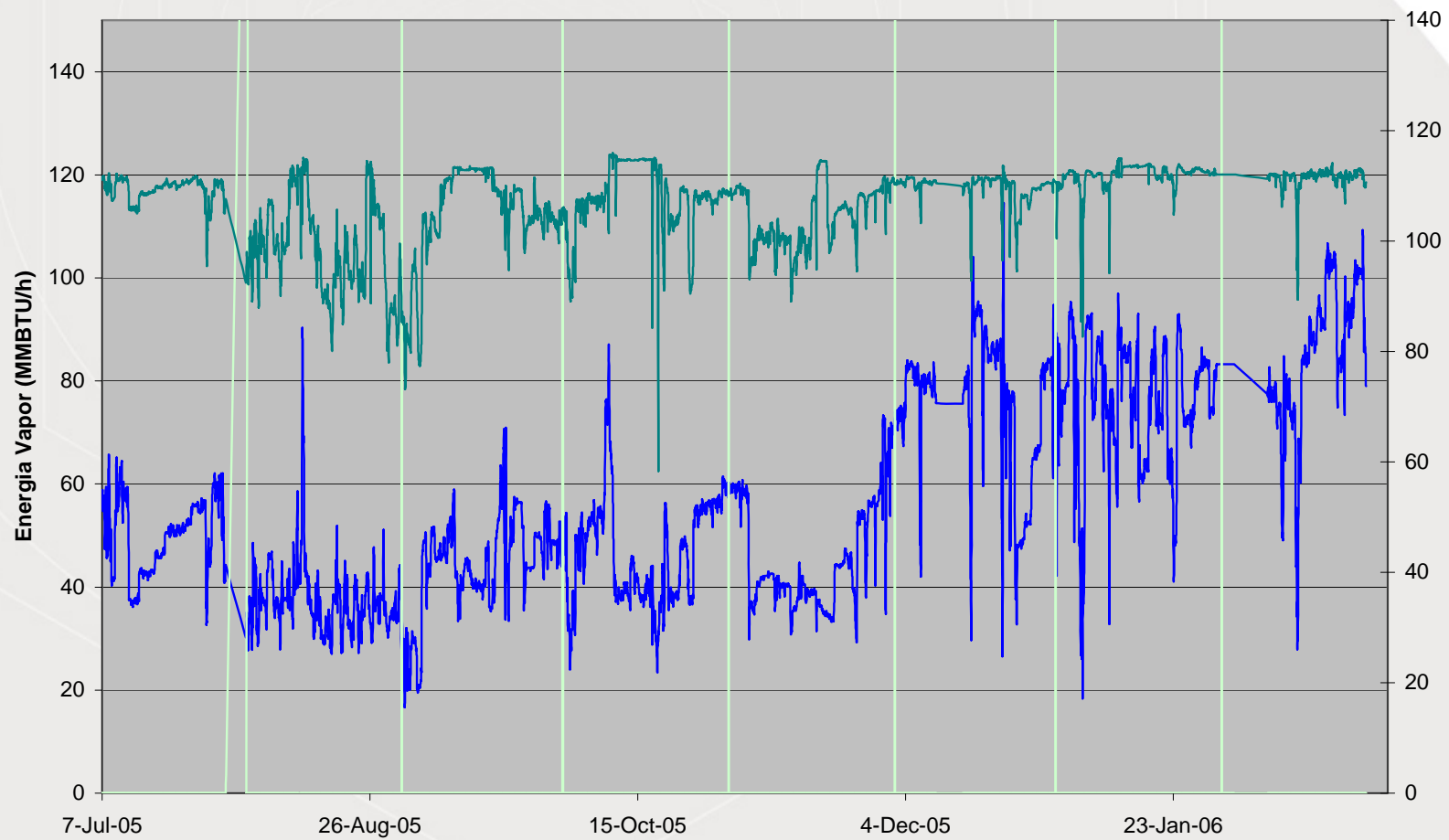
# Muestra DEA planta FCC-1



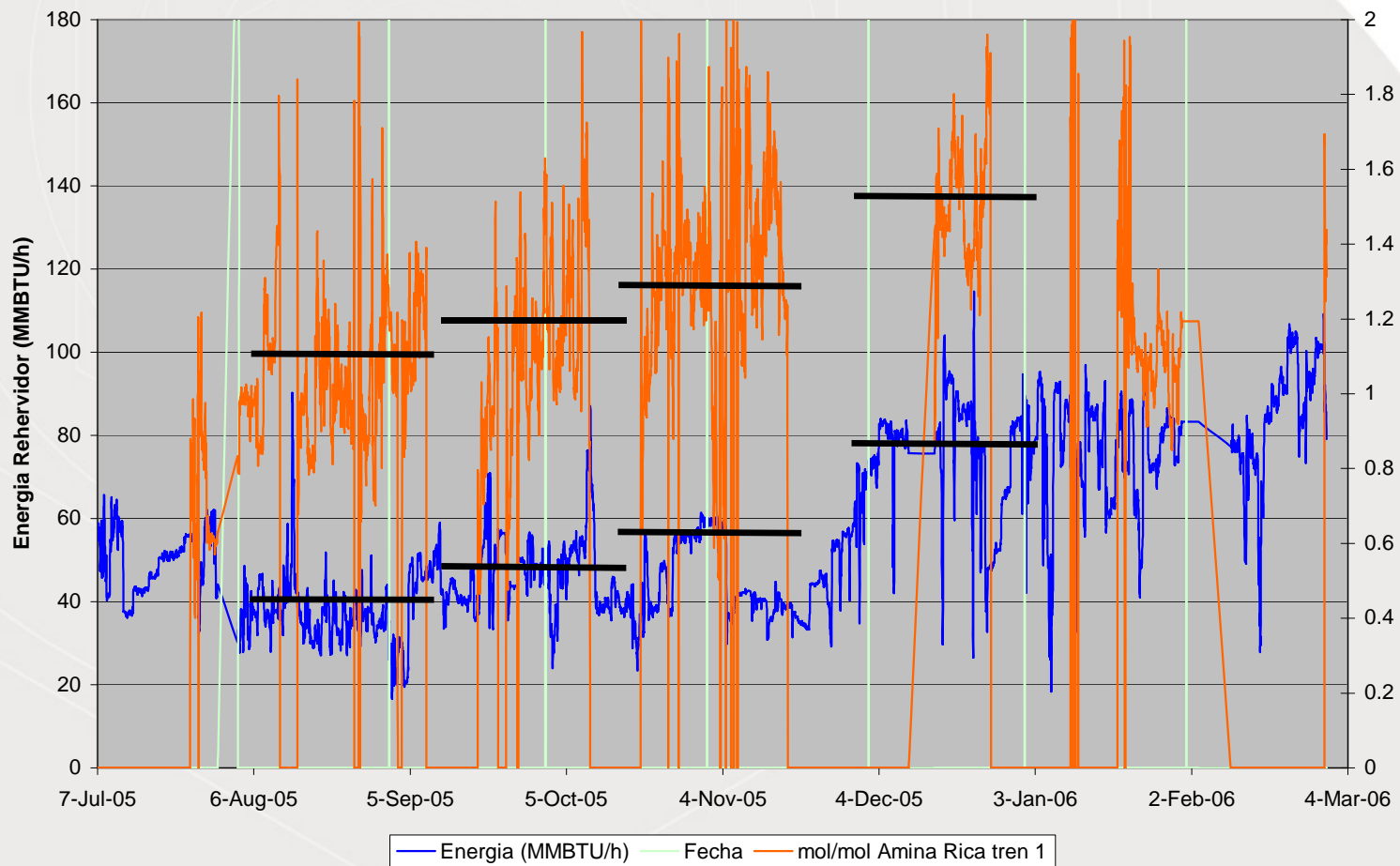
# Video, Sulfuro de Fe



### Energia-2

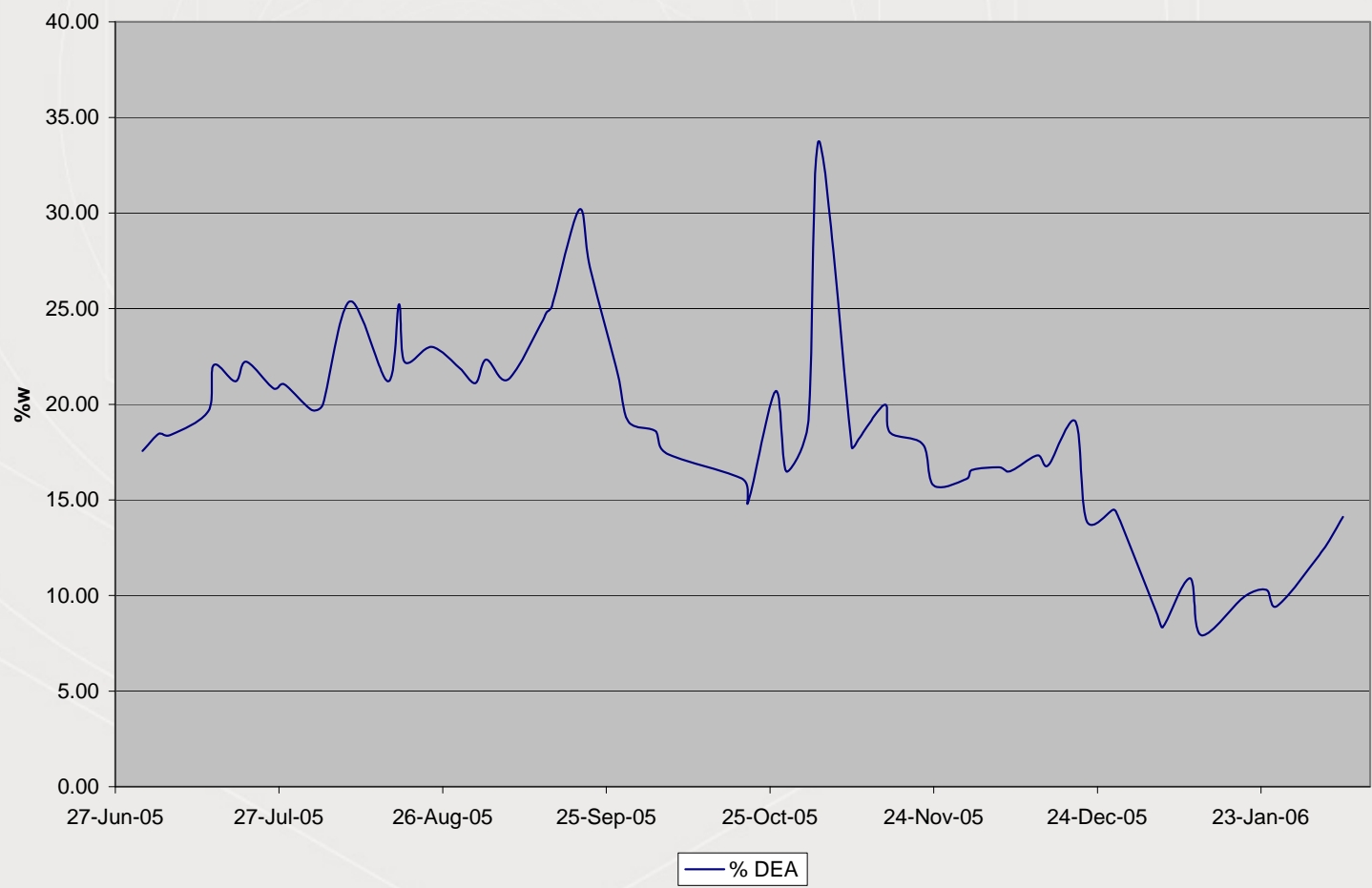


**Ensuciamiento en Rehervidor**





**Concentracion % DEA**



# “FeS” & capacidad, Un problema cíclico



Mas H<sub>2</sub>S de lo esperado

Los absorbedores de Amina en equilibrio

Formacion FeS + Efecto de las STE

Menor capacidad para remover H<sub>2</sub>S

Incrustacion del Equipo de transferencia de calor, Reboilers, Intercambiadores.....

Incremento de la temperatura de la amina pobre  
decrecimiento de la capacidad de carga de la amina.

(Espumacion / Perdida Amina )

Perdida de capacidad para regeneracion de la amina.

**Gracias**