
OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ABSORCIÓN EN EL ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL A NIVEL INDUSTRIAL CONSIDERANDO DIFERENTES SOLVENTES

ABSORPTION PROCESS OPTIMIZATION FOR NATURAL GAS SWEETENING AT INDUSTRIAL LEVEL CONSIDERING DIFFERENT SOLVENTS

Luis Roberto Rebolledo Frannyo^a, Jorge Arturo Romero Bustamante^{b*}, Eliseo Hernández Martínez^a, Miguel Ángel Gutiérrez Limón^b, Miguel Ángel Morales Cabrera^a
*jorgeromero71807@gmail.com

^aFacultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México.

^bDepartamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

Received October 09, 2022; Revised: November 24, 2022; Accepted November 25, 2022

Resumen

En este trabajo se realizó la optimización del proceso de absorción con MDEA de una planta de endulzamiento de gas natural a nivel industrial. Mediante una simulación validada con datos reales de planta, se evaluaron diferentes aminas y mezclas de aminas, donde alternativas como MDEA-DEA y MDEA-PZ presentaron menor consumo energético en relación con la cantidad de gases ácidos removidos. Se realizó un análisis de sensibilidad, encontrando que la temperatura y flujo volumétrico de amina y la presión del absorbedor tienen efectos significativos sobre la concentración de gases ácidos y el requerimiento energético. La optimización del proceso se realizó con la información de tres casos utilizando los parámetros sensibles. Los resultados mostraron una reducción del 15.84% consumo energético global de la planta, las condiciones de operación óptimas halladas fueron 37.5 m³/h de flujo y 40°C de amina y 5883.99 kPa de presión en el absorbedor. Como alternativas de solvente se encontró que usando MDEA-DEA y MDEA-PZ existe una reducción del consumo energético global de 4.64% y 4.16% respectivamente. Se encontró que las condiciones de operación óptimas fueron 36 m³/h, 40°C y 6374.32 kPa para el caso de MDEA-DEA y 36.5 m³/h, 45.42°C y 6864.65 kPa para el caso de MDEA-PZ.

Palabras clave: optimización, absorción, endulzamiento de gas, aminas, Aspen Hysys

Abstract

In this work, the optimization of absorption process with MDEA of a natural gas sweetening plant at industrial level was carried out. Through a validated simulation with real plant data, different amines and amine mixtures were evaluated, where alternatives such as MDEA-DEA and MDEA-PZ exhibited low energy consumption in relation to the amount of removed acid gases. A sensitivity analysis was performed, showing that the amine temperature and volumetric flow rate, and the absorber pressure have significant effects on the concentration of acid gases and the energy requirement. The optimization of the process was performed with information from three cases using the sensitive parameters. The results showed a 15.84% reduction in the overall energy consumption of the plant, the optimum operating conditions found were 37.5 m³/h and 40°C of amine and pressure of 5883.99 kPa in the absorber. As solvent alternatives we found that using MDEA-DEA and MDEA-PZ reduced overall energy consumption by 4.64% and 4.16%, respectively. It was found that the optimum operating conditions were 36 m³/h, 40°C and 6374.32 kPa for MDEA-DEA and 36.5 m³/h, 45.42°C and 6864.65 kPa for MDEA-PZ.

Keywords: optimization, absorption, gas sweetening, amines, Aspen Hysys

Introducción

El calentamiento global, entre otros problemas ambientales, ha llevado a las principales potencias mundiales a emprender una transición energética, con la cual se busca el desarrollo e implementación de energías limpias y que generen un menor número de emisiones de gases de efecto invernadero. Ante esta situación, el consumo de gas natural se ha elevado considerablemente, esto debido a que al quemarse genera 50% menos emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con otros combustibles fósiles (Gürsan y de Gooyert, 2020). Así mismo, el gas natural es uno de los combustibles que presenta una mayor eficiencia para la producción de energía eléctrica en relación con otros hidrocarburos utilizados como combustibles (Nakicenovic *et al.*, 2000). Aproximadamente, más del 80% del gas natural está compuesto por metano, dentro del otro 20% se contienen impurezas como el ácido sulfhídrico (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2), los cuales deben ser eliminados debido a que son tóxicos para la salud humana y el medio ambiente, reducen el poder calorífico del gas y pueden favorecer problemas de corrosión (Faramawy *et al.*, 2016). Existen diversas técnicas a través de las cuales se puede llevar a cabo la eliminación de gases ácidos entre las que se encuentran la absorción, el empleo de membranas, la adsorción y operaciones criogénicas, donde la absorción es la técnica con mayor uso a escala industrial (Mirzaei *et al.*, 2015). Para llevar a cabo el proceso de absorción y eliminar los gases ácidos de corriente de gas natural se tienen dos grupos de solventes, físicos y químicos, de los cuales, los solventes químicos son los más empleados, entre ellos destacan las aminas (Chu *et al.*, 2017). Las aminas son derivados orgánicos del amoniaco, en su estructura poseen un grupo hidroxilo y uno o más grupos alquilo o arilos enlazados al átomo de nitrógeno (particularmente las alcanolaminas) y poseen una alta afinidad hacia los gases ácidos como el CO_2 y H_2S (Wade, 2011).

Entre las alternativas pueden encontrarse varios tipos de alcanolaminas que se han utilizado en procesos de absorción como la etanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) o piperazina (PZ), entre otras (Mokhatab *et al.*, 2015; GPSA, 2004). El empleo de estos solventes lleva consigo a un proceso de absorción reactiva, que se caracteriza por poseer un alto calor de reacción, lo cual implica una cantidad significativa de energía para lograr su regeneración. En ese sentido, diversos estudios se han enfocado en analizar el efecto del solvente en la cantidad de energía utilizada en el proceso. Por ejemplo, Zare Aliabad y Mirzaei (2009) reportaron una mayor absorción de CO_2 con el empleo de MDEA al combinarse con aminas como MEA y DEA. Jaafari *et*

al. (2017) reportaron que la MDEA puede mezclarse con un activador para aumentar la velocidad de reacción de la amina y en consecuencia aumentar su eficiencia en la eliminación de CO_2 . Así mismo, Zahid (2020) analizaron mezclas de MDEA con aminas secundarias y terciarias, encontrando que la evaluación de las diferentes mezclas puede favorecer la reducción energética. No obstante, realizar este tipo de estudios experimentales suele presentar limitaciones respecto a los tiempos y costos de operación.

En ese sentido, como complemento se ha desarrollado el estudio de plantas de procesos mediante el modelado matemático y la simulación computacional (Martínez *et al.* 2000). La simulación es una herramienta muy útil dado que posee numerosas ventajas principalmente el poder evaluar diferentes condiciones operativas, lo que puede traducirse como ahorro de tiempo y recursos por diseños experimentales. Asimismo, el modelado y simulación de procesos permiten el desarrollo de estudios más complejos como el control y la optimización. Por ejemplo, Dashti *et al.* (2015) realizaron un estudio a través simulaciones en Aspen Hysys mediante el cual determinaron valores óptimos de flujo volumétrico de amina y temperatura de alimentación de amina para un proceso de endulzamiento de gas. Los resultados mostraron que para alimentaciones con alto contenido de CO_2 , la mezcla de MDEA y MEA es recomendable debido a que logran una mayor absorción, baja tasa de corrosión, bajas pérdidas de vaporización, y menores flujos volumétricos. Sulaiman *et al.* (2018) realizaron la simulación y optimización de una unidad de endulzamiento de gas natural través de Aspen Hysys. Como resultado concluyeron que es posible mejorar el porcentaje de eliminación y la energía requerida de regeneración con menores flujos de amina. Recientemente, Zhu *et al.* (2021) llevaron a cabo la optimización de una unidad endulzadora a través del uso de un algoritmo evolutivo diferencial mediante la interconexión entre Visual Basic con Aspen Hysys, Los resultados muestran una reducción de costos operativos del 6.53% y un incremento de 66.59% de las utilidades.

A través de los trabajos mencionados, se presentaron alternativas que consideran diversas aminas para el endulzamiento de gas natural, así como condiciones de operación óptimas que mejoran la operación y reducen el consumo energético. Sin embargo, estos estudios suelen realizarse de forma independiente, lo cual limita su aplicación. Por consiguiente, la propuesta del presente trabajo consiste en evaluar diferentes alternativas de aminas, particularmente mezclas de aminas que consisten en MDEA-DEA y MDEA-PZ, además del planteamiento de la

optimización del proceso a través de la manipulación de variables como el flujo volumétrico, la temperatura de alimentación de la amina a la torre absorbadora y la presión de la torre absorbadora con el objetivo de reducir el consumo energético global.

Metodología

Descripción planta caso de estudio

La planta de endulzamiento de gas natural consta de varias unidades de operación, principalmente de torres de absorción, torres de regeneración e intercambiadores de calor. (Abdulrahman y Sebastine, 2013). La planta del caso de estudio procesa una corriente de gas ácido de 42343.63 kg/h, a partir de la cual se obtiene el gas dulce que es enviado a una unidad criogénica. Por otro lado, los compuestos azufrados son enviados a una unidad recuperadora de azufre. La torre absorbadora consta de 24 etapas, por parte inferior ingresa la alimentación de gas ácido a 34°C, mientras que la corriente de amina pobre ingresa por la etapa superior a 46°C con una fracción másica de 50% MDEA y 50% H₂O. Para el caso de la torre regeneradora, consta de 20 etapas, operando a una presión de 147.1 y 176.52 kPa del condensador y rehervidor respectivamente. Por otra parte, la planta posee un intercambiador de calor de tubos y coraza, y dos aroenfriadores. El diagrama general de la planta de endulzamiento se muestra en la Figura 1. El gas ácido ingresado a la planta endulzadora proviene de pozos y yacimientos de la cuenca del estado del Veracruz, y su composición promedio se encuentra reportada en la Tabla 1.

Simulación y validación de la planta

La simulación en estado estacionario de la planta endulzadora se realizó en Aspen Hysys v10 con las condiciones reportadas por la planta. Las columnas absorbadora y regeneradora fueron modeladas con el método de eficiencias y su resolución se llevó a cabo con el método de *Modified HYSYM Inside-Out*. Los modelos termodinámicos utilizados fueron: a) Pitzer empleado para el cálculo de coeficientes de actividad de la fase líquida del equilibrio líquido-vapor, b) Peng-Robinson para el cálculo de los

coeficientes de fugacidad de la fase vapor y c) *Electrolyte NRTL (e-NRTL)* debido a la presencia de iones y electrolitos dentro del proceso reactivo. La validación de la simulación se llevó a cabo mediante la comparación entre los datos proporcionados de la planta real y los datos obtenidos de la simulación. Para ellos, se compararon los flujos, temperaturas y composiciones de las corrientes y se cuantificó el porcentaje de error relativo.

Tabla 1. Composición del gas natural de alimentación de planta endulzadora de gas.

Componente	Formula	% molar
Metano	CH ₄	82.87
Etano	C ₂ H ₆	6.64
Propano	C ₃ H ₈	3.01
Isobutano	C ₄ H ₁₀	0.53
N-Butano	C ₄ H ₁₀	1.18
Isopentano	C ₅ H ₁₀	0.42
N-Pentano	C ₅ H ₁₀	0.45
N-Hexano	C ₆ H ₁₂	0.27
Nitrógeno	N ₂	0.99
Dióxido de carbono	CO ₂	2.15
Ácido sulfhídrico	H ₂ S	1.50

Análisis de diferentes aminas

Se realizó la simulación de la planta con las condiciones operativas definidas empleando diferentes aminas disueltas en agua en composiciones másicas sugeridas por Mokhatab *et al.* (2015) y mezclas de aminas sugeridas en Zare Aliabad y Mirzaei (2009) y Matib y Zoubida (2018):

- 50% MDEA (condición base)
- 50% DGA
- 25% DEA
- 30% Diisopropanolamina (DIPA)
- 47%-3% MDEA-MEA
- 45%-5% MDEA-DEA
- 48%-2% MDEA-PZ

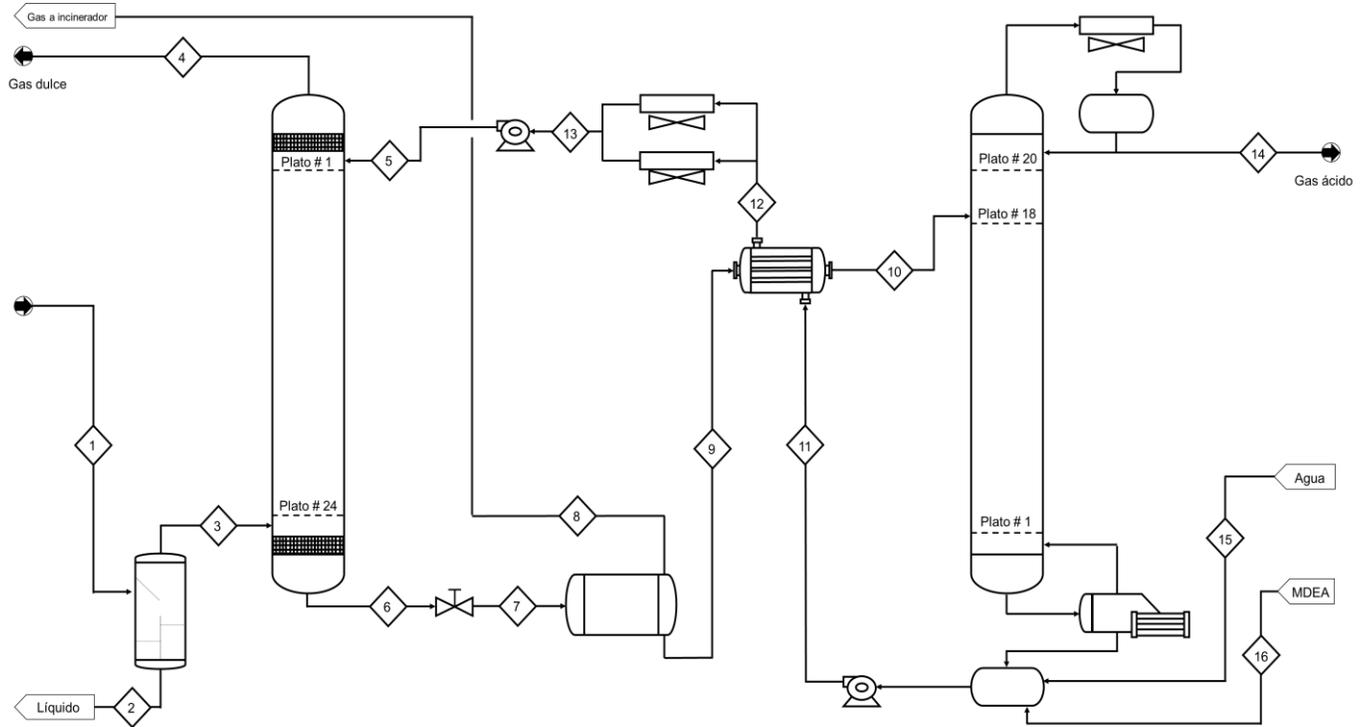
Esto con la finalidad de determinar cuál de las alternativas permite una mejora en la energía requerida por cada mol de gas ácido removido.

Análisis de sensibilidad

Así mismo, se realizaron más de 180 simulaciones para cada tipo de amina variando ciertas condiciones

de operación en la columna de absorción. Las variables consideraras para su análisis fueron el flujo volumétrico con variaciones en un rango de 33 a 48 m³/h, la temperatura de la amina pobre en un rango de 40 a 55°C (Zahid, 2020), la presión de operación de la columna absorbidora en un rango de 2940 a

7845 kPa (Dashti *et al.*, 2015) y la temperatura de alimentación amina rica a la torre regeneradora en un rango de 75 a 100°C. Esto con la finalidad de determinar cuáles variables presentan un efecto significativo en la eliminación de gases ácidos en la corriente de gas dulce.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Flujo molar (kmol/h)	2095	0	2095	2034.48	1263.43	1324.77	1324.77	2.39	1322.37	1322.37	1263.43	1263.43	1263.43	64.92	5.98	0
Temperatura (°C)	34	34	34	47.65	43.92	53.78	54.79	54.79	54.79	87.47	119.56	88.09	42.96	33	42	30
Presión (kPa)	6861.71	6861.71	6861.71	6761.68	6761.68	6861.71	537.40	537.40	537.40	530.53	290.27	290.27	290.27	147.1	242.22	196.33
CH ₄	0.8287	0.8287	0.8287	0.8526	0	0.0014	0.0014	0.7194	0.0001	0.0001	0	0	0	0.0023	0	0
C ₂ H ₆	0.0664	0.0664	0.0664	0.0682	0	0.0001	0.0001	0.0727	0	0	0	0	0	0.0004	0	0
C ₃ H ₈	0.0301	0.0301	0.0301	0.0309	0	0	0	0.0254	0	0	0	0	0	0.0001	0	0
C ₄ H ₁₀	0.0053	0.0053	0.0053	0.0054	0	0	0	0.0053	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₄ H ₁₀	0.0118	0.0118	0.0118	0.0121	0	0	0	0.0082	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₅ H ₁₀	0.0042	0.0042	0.0042	0.0035	0	0.0012	0.0012	0.0138	0.0012	0.0012	0	0	0	0.0246	0	0
C ₅ H ₁₀	0.0045	0.0045	0.0045	0.0046	0	0	0	0.0027	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₆ H ₁₂	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0	0	0	0.0013	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0.0018	0.8646	0.8218	0.8218	0.0244	0.8233	0.8233	0.8646	0.8646	0.8646	0.0347	1	0
N ₂	0.0099	0.0099	0.0099	0.0101	0	0	0	0.0121	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0.0215	0.0215	0.0215	0.0075	0.0004	0.0227	0.0227	0.0724	0.0226	0.0226	0.0004	0.0004	0.0004	0.4551	0	0
H ₂ S	0.015	0.015	0.015	0	0.0002	0.0238	0.0238	0.0418	0.0238	0.0238	0.0002	0.0002	0.0002	0.4825	0	0
C ₅ H ₁₃ NO ₂	0	0	0	0	0.1348	0.1285	0.1285	0	0.1287	0.1287	0.1348	0.1348	0.1348	0	0	1

Figura 1. Diagrama de planta endulzadora de gas natural con aminas.

Planteamiento del problema de optimización

La optimización se realizó con el objetivo de minimizar el consumo energético global de la planta, para lo cual fue necesario obtener funciones que relacionaran las variables de operación significativas obtenidas del análisis de sensibilidad con la energía total utilizada. Debido a la naturaleza no lineal del proceso, la interacción de las especies involucradas y las reacciones llevadas a cabo en el proceso de absorción, se propuso realizar una regresión no lineal multivariable para considerar el efecto de estas variaciones. La regresión multivariable se realizó mediante el software Minitab, donde se consideró los datos obtenidos de las simulaciones para los diferentes casos de aminas, únicamente aquellas que mostraran un mejor rendimiento energético. La formulación general del problema de optimización se basa en la propuesta de aproximación polinómica compleja multilineal, que se encuentra reportada por Jiang *et al.* (2014). En ese sentido, el problema de optimización planteado se muestra en la Ec. 1

$$\begin{aligned} \min E &= \alpha_1 P_1^{w_1} + \alpha_2 P_2^{w_2} + \alpha_3 P_3^{w_3} \dots + \alpha_n P_n^{w_n} \\ \text{s.a.} \quad f(P_1, \dots, P_n) &\leq 4 \text{ ppm } H_2S \\ f(P_1, \dots, P_n) &\leq 3\% \text{ vol. } CO_2 \\ P_1, \dots, P_n &\geq 0 \end{aligned} \quad (1)$$

donde E es la energía requerida, n la cantidad de variables significativas consideradas, $P_{1, \dots, n}$ cada variable significativa considerada, $\alpha_{1, \dots, n}$ y $w_{1, \dots, n}$ los coeficientes obtenidos a partir de la regresión multivariable. Como restricciones se consideraron las especificaciones de la calidad del gas en función de las variables significativas en el proceso y las limitaciones físicas de las condiciones operacionales consideradas. Para la solución del problema de optimización se utilizó el método del gradiente generalizado reportado por Edgar *et al.* (2001).

Resultados y Discusión

Los resultados de la simulación se compararon con los parámetros reportados por la planta en la Tabla 2.

Se puede apreciar que las corrientes de salida del proceso, las fracciones mol y los flujos molares obtenidos reproducen satisfactoriamente los datos de la planta industrial.

Al calcular el porcentaje de error relativo para los flujos totales, la temperatura y presión de la columna de absorción y las fracciones de los componentes en los flujos se obtuvieron valores menores al 5%, lo que implica un 95% de confiabilidad de la simulación. Al evaluar la cantidad de gases ácidos removidos (H_2S y CO_2) utilizando las diferentes aminas, en la Figura 2 se muestra la energía requerida por cada mol de gas ácido removido. Se encontró que las mezclas MDEA-DEA y MDEA-PZ son las que presentan rendimientos cercanos a lo reportado con MDEA. Específicamente, la MDEA-PZ presenta la mejor relación, lo cual se puede atribuir a la presencia de la PZ añadida, debido a los dos grupos amino que posee, aumentando la basicidad de la mezcla y en consecuencia permitiendo una protonación más rápida del grupo amino, lo que con lleva a un aumento de la absorción.

Tabla 2. Resultados de la simulación comparados con datos de planta real.

Parámetro	Gas dulce		% error relativo	Gas ácido		% error relativo
	Planta	Simulación		Planta	Simulación	
Flujo Total (kmol/h)	2036.240	2035.190	0.051	64.630	64.600	0.046
Temperatura (°C)	46.960	49.270	4.919	33.000	33.000	0.000
Presión (kPa)	6809.730	6761.680	0.705	139.250	146.100	4.919
Componente	Fracción mol		% error relativo	Fracción mol		% error relativo
	Planta	Simulación		Planta	Simulación	
CH ₄	0.852	0.852	0.000	0.002	0.002	0.000
H ₂ O	0.001	0.001	0.000	0.035	0.034	2.941
CO ₂	0.007	0.007	0.000	0.476	0.458	3.781
H ₂ S	3.8 ppm	3.8 ppm	0.000	0.485	0.484	0.206

A pesar de que la mezcla MDEA-DEA presenta un valor mayor de energía requerida, se encontró que permite eliminar mayor cantidad de gases ácidos en contraste con la MDEA, esto puede ser debido a que, al añadir la DEA, se incrementa la reactividad de la mezcla. Gracias a su estructura química existe

formación de carbamato, reacción que es más rápida que la hidrólisis del CO_2 , vía por la cual la MDEA absorbe el CO_2 . Para los casos donde se utiliza DIPA, DEA, MDEA-MEA y DGA se encontró que la relación es al menos 200 veces mayor en contraste con los casos de MDEA-PZ, MDEA y MDEA-DEA, lo cual sugiere un gasto energético mayor debido a su alto calor de reacción. En ese sentido, para los análisis posteriores solo se consideraron los casos de MDEA, MDEA-PZ y MDEA-DEA. Cabe mencionar que en estos tres casos se logra cumplir con las especificaciones de gas dulce las cuales son de menos de 4 ppm de H_2S y menos de 3% en volumen de CO_2 .

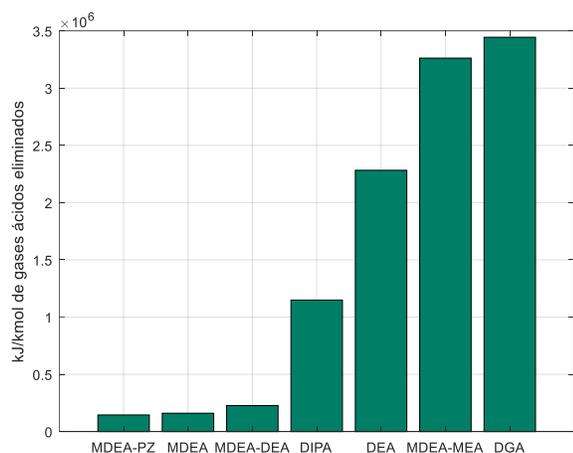


Figura 2. Consumo energético en el rehervidor por cada kmol de gas ácido eliminado para cada caso.

Tomando como base la amina utilizada por la planta y las alternativas con buenos rendimientos, se realizó el análisis de sensibilidad de las variables que pueden tener un efecto significativo en la eliminación de gases ácidos. Se realizó un análisis de varianza para determinar si el efecto de alguna variable es significativo. En la Tabla 3 se reportan los valores P para cada variable, donde se puede apreciar que las variables que se identificaron como grados de libertad para optimizar el proceso de absorción son la temperatura y flujo volumétrico de amina pobre, así como la presión de la columna. Esto se puede atribuir a que variables como la temperatura de amina pobre y la presión de absorción impactan principalmente en los equilibrios de fases. Asimismo, una disminución de la temperatura de amina pobre impacta en la calidad de gas dulce mejorando la solubilidad de los

gases en la amina. Por otro lado, el flujo volumétrico participa tanto en la parte regenerativa como en la absorción de gases ácidos, ya que de esta variable depende la cantidad de moléculas disponibles para estar en contacto con el gas, generando una mayor o menor concentración a la salida e igual dependerá la cantidad de materia que es alimentada a la torre regeneradora y con ello el requerimiento energético.

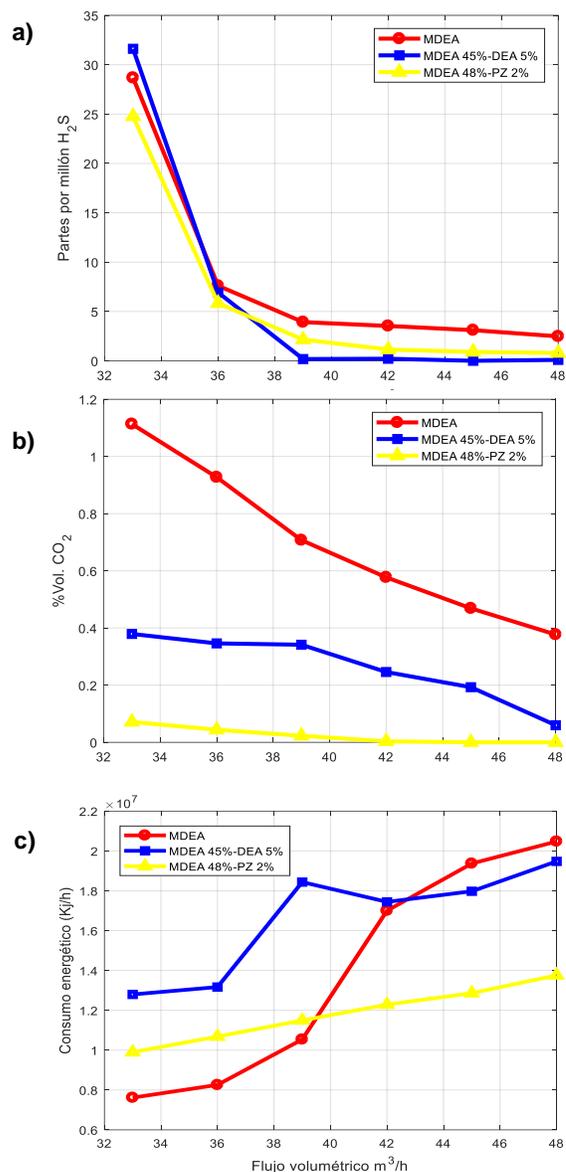


Figura 3. Efecto del flujo volumétrico en, a) contenido de H_2S a la salida. b) contenido de CO_2 a la salida y c) consumo energético del rehervidor.

Tabla 3. Valores P obtenidos de análisis de sensibilidad.

	H ₂ S en gas dulce	CO ₂ en gas dulce	Requerimiento energético
Flujo volumétrico	1.43x10 ⁻⁸	0.0510	0.0147
Temperatura amina pobre	0.0061	0.0084	0.0772
Presión	0.1852	0.0005	---
Temperatura de alimentación regeneradora	---	---	0.0502

En ese sentido se realizó el análisis de sensibilidad para estas tres variables. En la Figura 3 se muestra el efecto del flujo volumétrico de amina sobre el contenido de H₂S y CO₂ en el gas dulce, así como en el requerimiento energético del rehervidor de la torre regeneradora. En las Figura 3a se observa que un aumento en el flujo volumétrico disminuye la cantidad de H₂S, esto se puede atribuir al aumento de moléculas de amina disponibles para reaccionar y capturar H₂S. Cabe señalar que entre los 3 solventes evaluados no se observa una diferencia significativa, pues las características fisicoquímicas de las aminas son similares. En la Figura 3b se muestra que el solvente MDEA-PZ presenta un mejor rendimiento para retirar el CO₂ en el gas dulce, esto se puede atribuir a que existen más moléculas disponibles en contacto con la corriente gaseosa, aumentado de esta manera la transferencia de materia de gases ácidos hacia la solución de amina (Tao y Chen, 2006). No obstante, el aumentar el flujo de entrada implica un mayor consumo energético (Figura 3c). Esto es debido a que se requiere regenerar mayor cantidad de solvente. Se observa que la mezcla MDEA-PZ requiere menor consumo energético. Posteriormente, se analizó la influencia de la temperatura de entrada de la amina.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4, en general disminuir la temperatura favorece la absorción del CO₂ y el H₂S, pues se favorece la solubilidad de los gases ácidos en la amina. Esto es menos evidente en la Figura 4b, ya que existe una competencia entre la solubilidad y los efectos cinéticos de la reacción (Al-Lagtah *et al.*, 2015). Por otro lado, en la Figura 4c se puede observar que no existe influencia significativa de la temperatura de entrada de la amina al absorbedor sobre el requerimiento energético, esto debido a que no

influye directamente en la etapa regenerativa que es el proceso de mayor consumo de energía.

Considerando la presión de la columna, debido a que su aumento está directamente relacionado a un aumento en los costos operativos, puesto que el proceso de absorción se caracteriza principalmente por operar a bajas temperaturas y altas presiones, solo se analizó el efecto sobre el contenido de H₂S y CO₂ en la corriente de gas dulce. En la figura 5 se observa que un aumento en la presión de operación conduce a una mayor absorción del H₂S y CO₂, lo cual se refleja en un menor contenido de dichos gases. Esta tendencia es apreciable para las tres aminas, específicamente para los casos de MDEA-DEA y MDEA-PZ su efecto sobre la cantidad de H₂S en el gas dulce muestra una tendencia exponencial de incremento. Esto puede estar relacionado a la reducción de las presiones parciales de los gases ácidos en el equilibrio. Con base en lo mostrado en las figuras 5a a la 5b, para los tres casos, una presión de 7845 kPa proporciona mayor eliminación de gases ácidos de la corriente de gas dulce, pero esto implica un mayor trabajo por parte de la bomba de alimentación de amina.

De acuerdo con lo anterior, se observa que es posible operar a presiones menores de 7845 kPa y cumplir con las especificaciones de gases ácidos. Para el caso de MDEA es posible operar a 6864 kPa, para MDEA-DEA a 5883 kPa y para MDEA-PZ 4903 kPa. Como es posible apreciar, en los análisis de sensibilidad la relación de las tres variables en función con la cantidad de gases ácidos removidos y el requerimiento energético es no lineal. Para evitar perder información importante de los análisis se realizaron regresiones no lineales multivariable a partir de los datos de las simulaciones considerando las 3 aminas de buen desempeño (MDEA, MDEA-DEA y MDEA-PZ) y las 3 variables que influyen significativamente en el proceso de absorción (flujo volumétrico de amina, temperatura de amina y presión de la columna de absorción). De esta forma se obtuvieron las ecuaciones que relacionan a las variables con el requerimiento energético, mismas que forman parte de los planteamientos de optimización mostrados en las Ecs. (2) a (4).

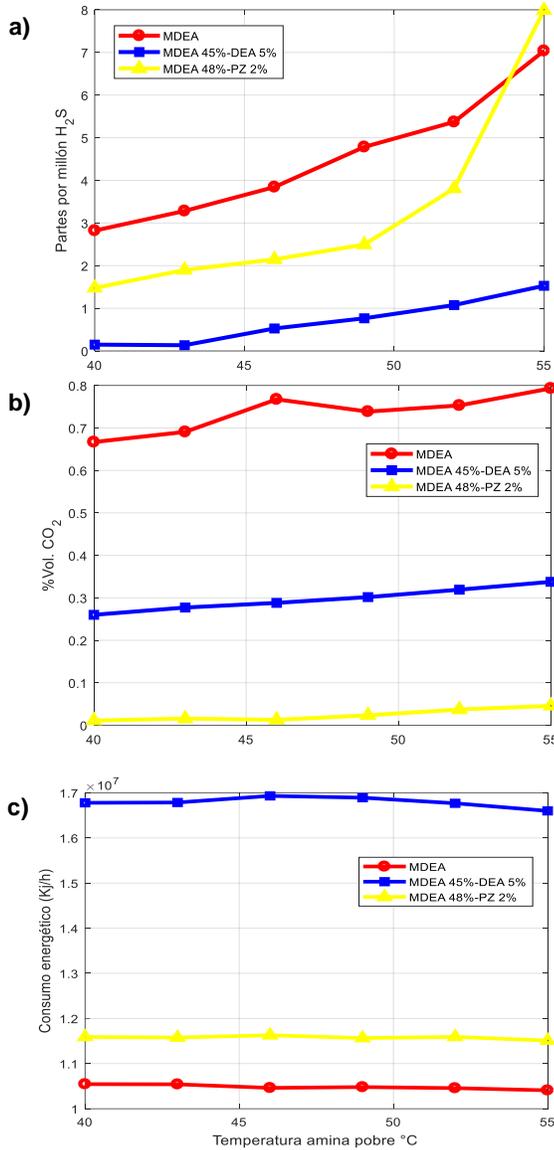


Figura 4. Efecto de la temperatura del solvente en, a) contenido de H₂S a la salida, b) contenido de CO₂ a la salida y c) consumo energético del rehervidor.

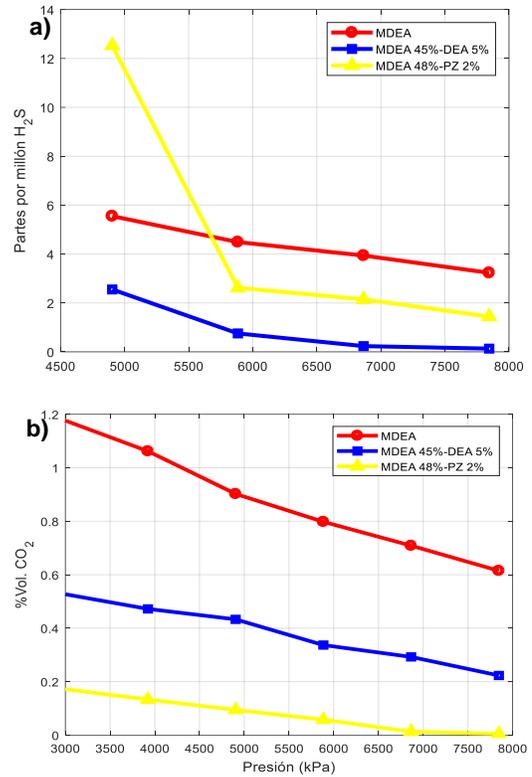


Figura 5. Efecto de la presión de la columna de absorción en, a) contenido de H₂S a la salida, b) contenido de CO₂ a la salida.

Planteamiento de optimización en la columna de absorción que emplea MDEA:

$$\begin{aligned} \min E &= 0566083F^{4.5} + 0056592T^{4.5} + 0003316P^{4.5} \\ \text{s.a. } &(-0237386F + 0292549T - 0034379P)^{2.5} \leq 4 \text{ ppm } H_2S \\ &-0.0168406F + 0.0341124T - 0.0039026P \leq 3\% \text{ vol. } CO_2 \\ &T \geq 40^\circ C \\ &F \geq 30 \text{ m}^3 / h \\ &P \geq 60 \text{ kgf} / \text{cm}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Planteamiento de optimización en la columna de absorción que emplea MDEA-DEA:

$$\begin{aligned}
 \min E &= 99055F^2 - 652T^{2.5} - 2172P^2 \\
 \text{s.a.} \quad e^{-0.0236399F + 0.0307609T - 0.0050772P} &\leq 4 \text{ ppm } H_2S \\
 -0.0016094F + 0.0132674T - 0.0049156P &\leq 3\% \text{ vol. } CO_2 \\
 T &\geq 40^\circ C \\
 F &\geq 30 \text{ m}^3 / h \\
 P &\geq 60 \text{ kgf} / \text{cm}^2
 \end{aligned} \tag{3}$$

Planteamiento de optimización en la columna de absorción que emplea MDEA-PZ:

$$\begin{aligned}
 \min E &= 327307F - 23828T - 3609P \\
 \text{s.a.} \quad \frac{1}{2} e^{-0.191624F + 0.276203T - 0.050991P} &\leq 4 \text{ ppm } H_2S \\
 -0.0000538F^2 + 0.0000887T^2 - 0.0000152P^2 &\leq 3\% \text{ vol. } CO_2 \\
 T &\geq 40^\circ C \\
 F &\geq 30 \text{ m}^3 / h \\
 P &\geq 60 \text{ kgf} / \text{cm}^2
 \end{aligned} \tag{4}$$

La gran mayoría de las expresiones mostradas presentan una forma no lineal, la cual representa la relación entre las variables de respuesta y de decisión, y que se ajustan de manera satisfactoria a los datos. Estas formulaciones fueron resueltas para obtener los parámetros óptimos de operación del proceso de absorción.

Los resultados de la optimización se muestran en la Tabla 4, se pueden observar los contrastes entre las condiciones operativas del proceso actual y las condiciones óptimas halladas para cada una de las aminas propuestas. Considerando la utilización del mismo solvente en el proceso actual, es posible encontrar condiciones operativas que favorecen retirar los gases ácidos y disminuir en 13% el consumo energético. Para los casos de MDEA-DEA y MDEA-PZ de igual forma se obtuvo una disminución en el consumo energético del rehervidor, en comparación con las condiciones del proceso actual. Así mismo, la propuesta de usar como solvente MDEA-PZ favorece en mayor medida la disminución de concentración a la salida del gas dulce, lo cual puede ser considerado para procesos donde se requiera retirar la mayor cantidad posible de estos compuestos.

Los valores óptimos encontrados de la temperatura de amina pobre sugieren que debe de reducirse en 6°C, pues permite obtener un consumo energético global menor. Esto a su vez, se puede traducir en un beneficio económico a largo plazo.

Tabla 4. Resultados de la optimización.

Parámetros	Proceso actual	Óptimos encontrados		
		MDEA	MDEA-DEA	MDEA-PZ
Flujo volumétrico (m³/h)	39.34	37.5	36	36.5
Temperatura amina pobre (°C)	46	40	40	45.42
Presión (kPa)	6864.65	5883.99	6374.32	6864.65
H ₂ S en gas dulce (ppm)	3.8	3.69	3.61	2.22
% Vol. CO ₂ gas dulce	0.78	0.77	0.26	0.04
Consumo rehervidor (kJ/h) x10 ⁶	9.95	8.69	10.26	10.59
Energía global proceso(kJ/h) x10 ⁶	19.46	16.38	18.56	18.65

Con la finalidad de determinar la dependencia estadística entre lo obtenido por las funciones optimizadas y las simulaciones se calculó el coeficiente de correlación de Spearman, el cual es una medida no paramétrica para el análisis de datos (Ali Abd Al-Hameed, 2022). Como resultado se obtuvieron valores de coeficiente ρ cercanos a 1, lo cual indica una buena asociación de los datos. Así mismo, para corroborar que los planteamientos de optimización realmente permiten encontrar los parámetros óptimos, se calcularon sus superficies de respuesta. En la Figura 6 se muestran los efectos combinados del flujo volumétrico y la temperatura de amina pobre sobre el consumo energético para los tres casos de las aminas consideradas, donde se aprecia en los tres casos que el flujo volumétrico es la principal variable que reduce el consumo energético. Asimismo, se puede observar que los parámetros obtenidos mediante las formulaciones de optimización coinciden como óptimos locales.

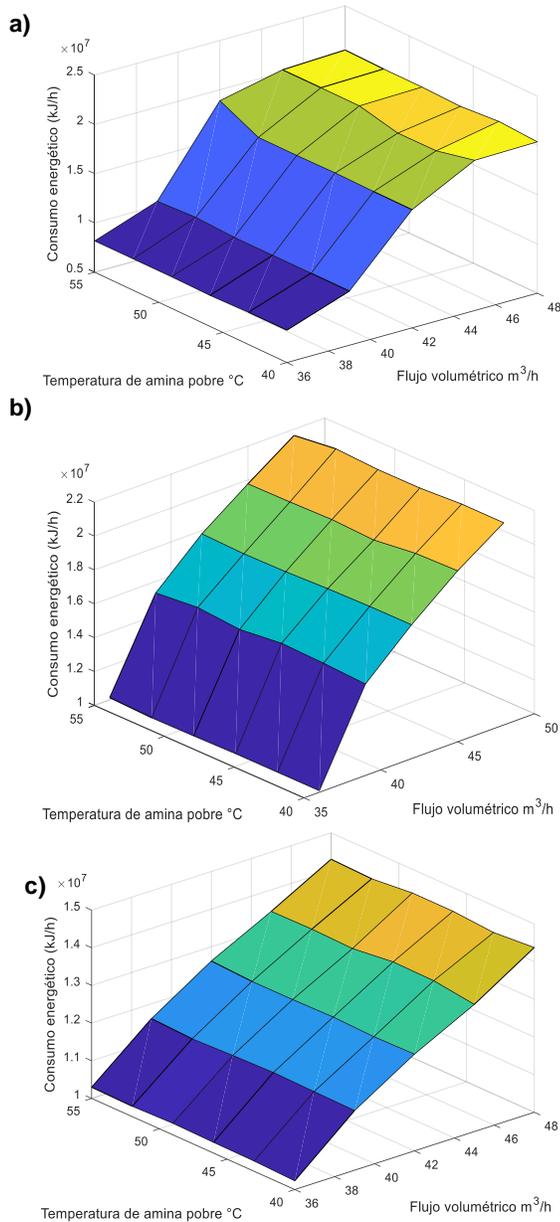


Figura 6. Efecto del flujo volumétrico y la temperatura de amina pobre sobre el consumo energético para a) MDEA, b) MDEA-DEA y c) MDEA-PZ

Conclusiones

En el presente trabajo se realizó la optimización del proceso de absorción para reducir el consumo energético global de una planta de endulzamiento de

gas a nivel industrial. Se logró la validación de la simulación de la planta con errores cercanos al 5%. Evaluando las condiciones de operación establecidas por la planta se encontró que la DEA, DIPA o DGA no cumplen con los límites permisibles de gases ácidos de acuerdo con la norma. Sin embargo, mezclando la MDEA con pequeñas cantidades DEA o PZ se mejora significativamente la absorción de gases ácidos, principalmente del CO₂. Por otro lado, las ecuaciones obtenidas a partir de la regresión lineal multivariable en cada caso permitieron la formulación de un problema de optimización para mejorar la operación de la columna de absorción. Mediante la resolución del planteamiento de optimización de la columna de absorción para los casos de MDEA, MEDA-DEA y MDEA-PZ, se hallaron condiciones óptimas con las que es posible reducir el consumo energético total de la planta en más del 5%, en comparación con la operación actual del proceso de endulzamiento de gas natural. Asimismo, todas las mezclas de solvente evaluadas mostraron mejores rendimientos para la remoción de gases ácidos, lo cual puede traducirse en beneficios operativos y ambientales. Más aún, las mezclas de aminas podrían ser importantes como alternativas para la descarbonización de los procesos de endulzamiento de gas natural, dado que además de absorber ácido sulfhídrico, también son selectivas en la remoción del dióxido de carbono.

Referencias

- Abdulrahman, R., & Sebastine, I. (2013). Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmala field in Iraqi Kurdistan region. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 14, 116-120.
- Ali Abd Al-Hameed, K. (2022). Spearman's correlation coefficient in statistical analysis. *International Journal of Nonlinear Analysis and Applications*, 13(1), 3249-3255.
- Al-Lagtah, N. M., Al-Habsi, S., & Onaizi, S. A. (2015). Optimization and performance improvement of Lekhwair natural gas sweetening plant using Aspen HYSYS. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 367-381.
- Chu, F., Yang, L., Du, X., & Yang, Y. (2017). Mass transfer and energy consumption for CO₂ absorption by ammonia solution in bubble column. *Applied Energy*, 190, 1068-1080.

- Dashti, S. S., Shariati, A., & Khosravi, M. R. (2015). Sensitivity analysis for selection of an optimum amine gas sweetening process with minimum cost requirement. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 10, 709–715.
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., & Lasdon, L. (2001). *Optimization of chemical process* (2 ed.). USA: McGraw-Hill Higher education.
- Faramawy, S., Zaki, T., & Sakr, A. A.-E. (2016). Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 34-54.
- GPSA. (2004). *GPSA Engineering data book* (12 ed.). Tulsa, USA.
- Gürsan, C., & de Gooyert, V. (2020). The systemic impact of a transition fuel: Does natural gas help or hinder the energy transition?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 110552.
- Jaafari, L., Jaffary, B., & Idem, R. (2017). Screening Study for Selecting Activators for Activating MDEA for Natural Gas Sweetening. 4th Post Combustion Capture Conference. *Energy procedia*.
- Jiang, B., Li, Z., & Zhang, S. (2014). Approximation methods for complex polynomial optimization. *Computational Optimization and Applications*, 59(1), 219-248.
- Matib, M., & Zoubida, L. (2018). Effects of Piperazine on Removal of Hydrogen Sulfide from Liquefied Petroleum Gas (LPG) using Aqueous Methyl Diethanol Amine (MDEA). *ChemXpress*, 11(1), 1-12.
- Mirzaei, S., Shamiri, A., & Aroua, M. K. (2015). A review of different solvents, mass transfer, and hydrodynamics for postcombustion CO₂ capture. *Reviews in Chemical Engineering*, 1-41.
- Mokhatab, S., Poe, W. A., & Mak, J. Y. (2015). *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. Principles and Practices* (3 ed.). USA: Gulf Professional Publishing.
- Nakicenovic, N., Gritsevskiy, A., Gluber, A., & Riahi, K. (2000). *Global natural gas perspectives*. International Gas Union & International Institute for Applied System Analysis.
- Sulaiman, M. M., Matloub, F. K., & Shareef, Z. N. (2018). Simulation and Optimization of Natural Gas Sweetening Process: A Case Study of Ng Sweetening Unit Designed By Chen Group In The Gulf of Mexico. *AIP Conference Proceedings* 2030, (pp. 1-9).
- Tao, C. S., & Chen, J. E. (2006). Absorption of carbon dioxide with piperazine and its mixtures in a rotating packed bed. *Separation and Purification Technology*, 49(2), 174-180.
- Wade, L. G. (2011). *Química orgánica* (7 ed., Vol. 2). México: Pearson educación.
- Zahid, U. (2020). Simulation of an Acid Gas Removal Unit Using a DGA and MDEA Blend Instead of a Single Amine. *Chemical Product and Process Modeling*, 1-17.
- Zare Aliabad, H., & Mirzaei, S. (2009). Using Mixed Amine Solution for Gas Sweetening. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 3(10), 590-595.
- Zhu, W., Ye, H., Zou, X., Yang, Y., & Dong, H. (2021). Analysis and optimization for chemical absorption of H₂S/CO₂ system: Applied in a multiple gas feeds sweetening process. *Separation and Purification Technology*, 276, 1-1.