



1984  
Universidad Nacional Autónoma de México

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

" ZARAGOZA "

## Estudio Monográfico del Gas Natural

# T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A N  
NORMA CECILIA ESPERON LORENZANA  
LUIS MANUEL ROSADO PEREA

MEXICO DF

1984



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E

	Página
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I	
GENERALIDADES.....	5
1.1 Antecedentes históricos.....	5
1.2 Origen del petróleo y del gas natu ral.....	6
1.2.1 Teoría inorgánica.....	7
1.2.2 Teoría orgánica.....	7
1.3 Composición del gas natural.....	9
1.4 Usos del gas natural.....	10
1.4.1 El gas natural como un com- ponente petroquímico.....	11
1.4.1.1 Amoníaco.....	11
1.4.1.2 Metanol.....	11
1.4.2 El gas natural licuado como componente petroquímico.....	12
1.4.2.1 Etileno.....	12
1.4.2.2 Propileno.....	12
1.4.2.3 Butadieno.....	13
CAPITULO II	
PROPIEDADES TERMOFISICAS Y DE TRANSPORTE	14
2.1 Volumétricas.....	15
2.1.1 Factor de compresibilidad...	15
2.1.2 Densidad de mezcla.....	29
2.2 Viscosidad.....	35
2.2.1 Cálculo de viscosidades pa- ra componentes puros.....	35
2.2.2 Viscosidad de mezcla a baja presión.....	41
2.2.3 Efecto de la presión sobre la viscosidad de mezcla de gas.....	46
2.2.4 Teoría de la viscosidad ba- sada en la presión cinética	



	Página
4.2.1.2 Tipos de plataformas marinas.....	103
4.2.2 Transportación del gas natural por tierra.....	112
4.2.2.1 Planeación.....	113
4.2.2.2 Diseño.....	115
4.2.2.3 Construcción.....	116
4.2.2.4 Operación y mantenimiento.....	118
4.3 Gas natural licuado.....	119
4.3.1 Procesos de licuefacción....	119
4.3.1.1 Cascada.....	120
4.3.1.2 Refrigerante mixto.	121
4.3.1.3 Propano - Mezcla refrigerante.....	122
4.4 Almacenamiento en tierra.....	125
4.4.1 Puntos de seguridad en el almacenamiento del gas natural.....	127
 CAPITULO V	
PROCESAMIENTO DEL GAS NATURAL.....	130
5.1 Deshidratación.....	131
5.1.1 Determinación del contenido de agua.....	133
5.1.2 Formación de hidratos.....	138
5.1.3 Métodos para prevenir la formación de hidratos.....	144
5.1.3.1 Método por calentamiento.....	144
5.1.3.2 Método por inyección de inhibidores.....	145
5.1.3.3 Método de absorción por líquidos higroscópicos.....	151
5.1.3.4 Adsorción por desecantes sólidos activados.....	158

	Página	
5.1.3.5	Método por disminución en el punto de rocío.....	175
5.1.3.6	Método por refrigeración-compresión...	178
5.1.4	Comparación de métodos de deshidratación.....	180
5.2	Endulzamiento del gas natural.....	187
5.2.1	Proceso de oxidación.....	189
5.2.1.1	Procesos en seco para eliminar componentes de azufre....	189
5.2.1.2	Procesos de oxidación en fase líquida para eliminar el sulfuro de hidrógeno.....	207
5.2.2	Procesos por absorción en soluciones de sales alcalinas..	225
5.2.2.1	Absorción a temperatura ambiente.....	226
5.2.2.2	Absorción a temperatura elevada.....	235
5.2.3	Procesos por absorción en soluciones de alcanolaminas....	246
5.2.4	Comparación de métodos de endulzamiento.....	266
CONCLUSIONES.....		270
RECOMENDACIONES.....		279
BIBLIOGRAFIA.....		280
APENDICE A - Figuras		
APENDICE B - Mapas		
APENDICE C - Tablas		

## INTRODUCCION

Uno de los problemas centrales que enfrenta la comunidad mundial en la época actual es el eventual agotamiento de los recursos petroleros, cuya abundancia y bajo costo permitieron la consolidación y el crecimiento vertiginoso de las industrias, así como la concepción y aplicación de modelos de desarrollo en la disponibilidad ilimitada de las fuentes tradicionales de energía.

Aun cuando la fecha crítica de escasez pueda variar, los recursos energéticos hasta ahora utilizados se caracterizan por ser esencialmente finitos. Sin embargo, esta evidencia no ha logrado disminuir la tasa de crecimiento del consumo de petróleo ni limitar las proyecciones de la demanda mundial de energía, la cual está experimentando grandes incrementos no sólo por la utilización que de ella hacen los países industrializados, sino también porque los llamados países tercermundistas consideran la energía como un punto clave de sus programas de desarrollo.

A esta situación hay que agregar otro factor, constituido específicamente por la baja productividad energética, es decir, la baja eficiencia con la que la energía se utili-

za actualmente.

Situados en este marco, el profesional de la Química ocupa un lugar de gran importancia en la industria petrolera en cuanto se refiere a los procesos de transformación de las materias primas, como lo son el petróleo y el gas natural.

Hoy en día, el creciente consumo de energéticos del mundo moderno ha estimulado la búsqueda cada vez más intensa de todas las fuentes de energía y, especialmente de aquella que más se asemeja al petróleo por su comodidad de extracción y su versatilidad de utilización.

El gas natural es reconocido mundialmente como una fuente primaria de energía de valor excepcional por sus diversas cualidades, entre las que se incluyen la baja contaminación.

Durante muchos años, en contraste con la demanda estática o declinante experimentada por la industria del carbón en muchas ciudades, el gas natural junto con el petróleo ha tenido la característica de una rápida expansión.

De esta manera, el presente estudio tiene el siguiente alcance:

El capítulo I se ocupa de manera general de la importancia del gas natural como energético y como componente para la producción de petroquímicos; las teorías acerca de su creación, su composición y las variaciones que existen en di

ferentes partes del mundo, así como también los diversos usos para los que ha sido destinado.

El capítulo II presenta diferentes métodos para la evaluación de las propiedades termofísicas y de transporte del gas natural, las reglas de mezclado necesarias para cuantificar la contribución a la propiedad de cada componente en la mezcla, en algunos casos se incluyen factores de corrección empíricos, indispensables para ajustar el estimado de la propiedad y que han sido producto de la experiencia adquirida en el manejo del gas natural.

El capítulo III proporciona un análisis histórico de mercado de acuerdo a las reservas, producción y consumo de las diferentes regiones en el mundo, tratando además el tema de las importaciones y exportaciones, de acuerdo a las necesidades de cada país.

El capítulo IV presenta lo que se refiere a la obtención, transportación tanto a través del mar como de la tierra, los tres procesos básicos de licuefacción que existen hasta la fecha y que se utilizan para facilitar la transportación y el almacenamiento del gas natural, para presentar por último algunos puntos de seguridad que se deben observar en el almacenamiento del gas natural licuado.

El capítulo V contempla por un lado, los diferentes métodos para estimar el contenido de agua en el gas natural, lo cual sirve como base para la estimación de las condicio-

nes de presión y temperatura a las cuales se formarán los hidratos, presentando además los procesos existentes para evitar la formación de estos sólidos, finalizando con un análisis comparativo de las principales variables, las cuales determinarán la elección del proceso que proporcione el grado deseado de deshidratación del gas natural. Por otra parte, se presentan los diferentes procesos empleados para disminuir la cantidad de gases ácidos en el gas natural, como lo son el ácido sulfhídrico y el bióxido de carbono, incluyendo algunas características sobresalientes de estos procesos y en algunos casos los problemas de operación presentados durante la eliminación de los mismos; finalizando al igual que en el punto de deshidratación con un análisis comparativo de los métodos de endulzamiento de gas natural presentados.

## CAPITULO I

### GENERALIDADES

#### 1.1 ANTECEDENTES HISTORICOS

Uno de los más grandes descubrimientos del hombre en el campo de las fuentes de energía primaria, fue el de conocer el poder de la madera y los combustibles fósiles para propiciar la combustión. El uso controlado del fuego, descubierto en los inicios de la historia, ha contribuido enormemente al progreso y bienestar de la humanidad.

En sus inicios el hombre utilizó madera y más adelante la combustión del carbón mineral para mantenerse caliente y para cocinar sus alimentos.

El fuego fue para el hombre, la principal fuente de luz artificial, y los combustibles fósiles están envueltos en la mayor parte de la producción de las enormes cantidades de luz artificial generada y utilizada en todo el mundo.

Como ya se mencionó, el carbón mineral fue el recurso mundial de más importancia para la producción de energía, esto fue hasta el año de 1850, a partir de entonces lo fue

el petróleo y posteriormente el gas natural también.

La importancia del gas natural estriba en considerarlo como una alternativa para producción de energía, en lugar del petróleo, para uso industrial, así como también de uso doméstico, fue plenamente reconocido después de la crisis del petróleo en 1973. Se han hecho vigorosos esfuerzos, en todo el mundo para desarrollar extensos mercados para el gas natural debido a sus excelentes características combustibles y su relativo bajo costo. Desafortunadamente por el momento, esta alternativa encuentra su principal objeción en los problemas del traslado desde los centros de obtención hasta los centros de consumo. Hoy en día en el mercado, el gas compite con los productos del petróleo. Haciendo una comparación entre estos dos productos, se ve que es mucho más costosa la transportación de gas, debido a sus características físicas, que la transportación de una cantidad térmica equivalente de petróleo a la misma distancia.

## 1.2 ORIGEN DEL PETROLEO Y DEL GAS NATURAL

Existen muchas teorías acerca del origen del petróleo y del gas natural y aun hoy ha sido imposible determinar el lugar y los materiales exactos a partir de los cuales se origina cualquier yacimiento. Las dos teorías más ampliamente aceptadas son las que a continuación se describen:

### 1.2.1 La Teoría Inorgánica

Establece que el hidrógeno y el carbón se unieron químicamente debido a las grandes temperaturas y presiones existentes debajo de la superficie terrestre y de esta manera se formó el petróleo y el gas natural. Estos hidrocarburos se escurrieron a través de rocas porosas hasta almacenarse en trampas subterráneas naturales.

### 1.2.2 La Teoría Orgánica

La más aceptada, sostiene que la materia orgánica sintetizada por los vegetales, de la cual una pequeña parte es preservada e introducida en los sedimentos, es el origen común de todos los combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón, arena y lutitas bituminosas). Esta teoría, la cual se basa en la evidencia de fósiles, supone que las plantas y los animales formaron pequeñas moradas pantanosas antes de ser grandes formas de vida terrestre. Los mares antiguos cubrieron varias veces grandes superficies de la tierra, así fue como estos acarrearón enormes cantidades de lodo y sedimento de las áreas terrestres; estos lodos y arenas se extendieron debido a las mareas y corrientes, obteniendo como resultado cambios en la línea costera, formándose capas de despojos en el fondo del mar, presionándose continuamente por el peso de las capas subsecuentes hasta que se comprimieron dentro de rocas sedimentarias.

Por lo tanto, los desechos de organismos vivientes enterrados en los mares son el origen del petróleo y del gas natural. La búsqueda de estos se enfoca de acuerdo a lo mencionado anteriormente en las áreas que contienen franjas de rocas sedimentarias.

Los depósitos de hidrocarburos se encuentran atrapados entre las rocas sedimentarias, como son: piedra, arenisca, dolomita y esquistos.

El petróleo y el gas emigran de su lugar de formación a través de poros existentes entre las partículas arcillosas y esquistos en las piedras areniscas o entre los poros y hendiduras en la dolomita y caliza. Estas aberturas forman los yacimientos en los cuales se acumula el petróleo y el gas.

La dirección del movimiento de los hidrocarburos desde el lugar donde se forman hacia el lugar donde se acumulan es en forma ascendente, cuando el movimiento se bloquea, el petróleo y el gas se elevan, desplazando el agua de mar, la cual llena originalmente los espacios de la roca sedimentaria. El avance ascendente se detiene cuando se alcanza una barrera de rocas impermeables que atrapan o sellan el yacimiento.

Esta escasez relativa de acumulaciones de petróleo o de gas explica las dificultades que surgen en la exploración, una vez que se agotan los yacimientos más fáciles de

encontrar, se ven los resultados de las investigaciones fundamentales sobre el origen del petróleo, que permiten evaluar la probabilidad de su formación, junto con la del gas, calculando la abundancia, la calidad y el estado de evolución de la materia orgánica.

Algo muy importante que se debe tomar en cuenta es el de cuidar y no desperdiciar esta riqueza que se ha podido acumular gracias a una sucesión comoleja de circunstancias geológicas favorables, sólo renovables en la escala de millones de años. El empleo del petróleo es irremplazable a corto plazo, en la mayor parte de sus aplicaciones, mas sin embargo, a corto plazo se deberá restringir necesariamente su utilización a aquellos usos para los cuales no puedan encontrarse substitutos satisfactorios y en especial para los usos nobles, como la petroquímica.

### 1.3 COMPOSICION DEL GAS NATURAL

El gas natural se encuentra generalmente en el estado gaseoso sometido a altas presiones. Su composición varía de localización a localización e inclusive, en un mismo campo y hasta en un mismo pozo con diversas terminaciones.

El gas natural es un fluido homogéneo de baja densidad y baja viscosidad. Es una mezcla de hidrocarburos, e incluye primariamente metano ( $\text{CH}_4$ ), el cual es el primer homólogo de la serie de los hidrocarburos paraffínicos (representados

ta del 90 al 99.6% en volumen) con menores cantidades de etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ), butano ( $C_4H_{10}$ ), y los siguientes homólogos, así como también componentes que no son hidrocarburos como lo son: el bióxido de carbono ( $CO_2$ ), hidrógeno ( $H_2$ ), nitrógeno ( $N_2$ ), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), vapor de agua en pequeñas cantidades y eventualmente trazas de gases raros, especialmente helio (He).

El gas natural también puede encontrarse en solución con el petróleo crudo.

En la tabla 1.1 se muestran las composiciones típicas del gas natural en diferentes partes del mundo.

#### 1.4 USOS DEL GAS NATURAL

Los usos del gas natural se pueden clasificar en dos grupos:

- Uso doméstico
- Uso industrial

El primero de estos se refiere al uso que se le da al gas natural como combustible, con fines como su nombre lo indica totalmente domésticos.

El segundo se refiere al uso que se le da industrialmente, ya sea como combustible, componente petroquímico, etc. A continuación se presentan los principales usos que se le da al gas natural en la industria.

### 1.4.1 El gas natural como un componente petroquímico

#### 1.4.1.1 AMONIACO

El uso más importante del gas natural como un componente petroquímico se encuentra en la producción de amoníaco. Este es el compuesto básico para la industria de los fertilizantes, utilizándolo ya sea como amoníaco líquido o procesándolo más adelante para producir urea, nitrato de amonio, sulfato de amonio, fosfato de amonio y un amplio rango de reactivos. Los derivados del amoníaco son también utilizados grandemente en la manufactura de explosivos, resinas y suplementos de proteína.

Ha habido un crecimiento continuo en la demanda y producción de amoníaco desde 1950, acelerado por la introducción de plantas de gran capacidad en la década de los sesenta. Esta nueva tecnología produjo importantes cambios, como la reducción en los costos de producción en cerca de un 60%.

#### 1.4.1.2 METANOL

El metanol es el que le sigue en importancia al amoníaco como elemento consumidor de gas natural. El metanol es utilizado ya sea como reactivo o como combustible.

En muchos aspectos su desarrollo ha sido similar al del amoníaco, ya que en ambos casos han sido diseñadas plantas de gran capacidad, utilizando el proceso de reformación.

## 1.4.2 El gas natural licuado como componente petroquímico

### 1.4.2.1 ETILENO

El etileno es el petroquímico más importante que utiliza las reservas de gas natural licuado para su elaboración.

El etileno es utilizado para producir una amplia variedad de petroquímicos para la producción de plásticos, solventes, resinas, etc. El proceso involucra el craqueo de etano, propano, butano, o condensados de las fuentes de gas.

Desde 1960 ha habido un crecimiento constante en la producción de etileno, acompañado por incrementos en las capacidades de las plantas y desarrollo en la tecnología de craqueo. En los Estados Unidos de Norteamérica, cerca de la mitad de la producción de etileno está basada en el etano a partir del gas natural licuado.

### 1.4.2.2 PROPILENO

El propileno es producido en parte como un coproducto junto con el etileno por el craqueo del gas natural licuado, y por otra parte como producto de la refinación del petróleo. El propileno es un componente importante para la producción de acrilonitrilo, el cual es utilizado en la industria de las fibras.

#### 1.4.2.3 BUTADIENO

El butadieno es producido en parte por la deshidrogenización del butano del gas natural licuado o del petróleo crudo, y en parte como un subproducto del craqueo del etileno. Es uno de los componentes más importantes en la producción del nylon, elastómeros, plásticos y resinas.

Los petroquímicos citados son los principales consumidores de gas natural y de gas natural licuado, aunque existen otros.

La tabla 1.2 proporciona un análisis aproximado del consumo de estos componentes para la producción de los principales petroquímicos comparado con otros consumidores de gas natural y gas natural licuado.

En la figura 1.1 se muestran los compuestos que se pueden obtener a partir de los hidrocarburos ligeros del gas natural.

## CAPITULO II

### PROPIEDADES TERMOFISICAS Y DE TRANSPORTE

En todo proceso químico o manejo de algún compuesto o mezcla de estos, se hace necesario el uso de una expresión matemática para poder estimar sus diferentes propiedades físicas y termodinámicas más importantes; sin embargo, existe el problema de que cuando se trata de una mezcla de componentes además de que la ecuación proporcione un estimado de la propiedad, deben proponerse ciertas reglas de mezclado que ajusten precisamente la contribución de cada componente a la mezcla; dependiendo de estas reglas será el grado de confiabilidad que pueda aportar la expresión propuesta.

Por tanto, este capítulo resume las ecuaciones propuestas para estimar una propiedad en particular, así como las reglas de mezclado que a la fecha son las que dan un menor porcentaje de error con respecto al valor experimental reportado.

## 2.1 VOLUMETRICAS

### 2.1.1 Factor de Compresibilidad

#### 2.1.1.1 CORRELACION DE DOS PARAMETROS

La no idealidad de un gas puede expresarse convenientemente por el factor de compresibilidad  $z$ , donde:

$$z = \frac{P V}{R T} \quad 2.1-1$$

donde:

$V$  = volumen molar

$P$  = presión absoluta

$T$  = temperatura absoluta

$R$  = constante universal de los gases

Para un gas que cumple el modelo ideal  $z = 1.0$ , en tanto para gases reales  $z$  es menor que la unidad, excepto a presiones o temperaturas muy altas.

Por lo general el factor de compresibilidad suele correlacionarse con la temperatura reducida  $T_R$  y la presión reducida  $P_R$  como:

$$z = f(T_R, P_R) \quad 2.1-2$$

donde  $T_R = T/T_C$  y  $P_R = P/P_C$ . La función  $f(T_R, P_R)$  se obtuvo de los datos experimentales  $P$ - $V$ - $T$  de Nelson y Obert\* y las

---

\* Aunque existen otros datos experimentales como los de Standing-Katz y Prausnitz, por ejemplo.

curvas obtenidas se muestran en las figuras (2-1 a 2-3). El uso de estas figuras para obtener  $z$  a una dada  $T_R$  y  $P_R$  conduce a errores menores del 4 al 6% excepto cerca del punto crítico, donde  $z$  depende fuertemente de  $T_R$  y  $P_R$ .

La ecuación (2.1-2) es un ejemplo de la ley de los Estados correspondientes, que aunque no es exacta, sugiere que las propiedades reducidas de todos los fluidos son esencialmente iguales si se comparan a una misma temperatura y presión reducidas. Para las propiedades P-V-T esta ley proporciona:

$$V_R = \frac{V}{V_C} = \frac{(z/z_C)(T/T_C)}{(P/P_C)} \quad 2.1-3$$

#### 2.1.1.2 CORRELACION DE TRES PARAMETROS

La ecuación (2.1-2) es una ecuación de estado de dos parámetros; los dos parámetros son  $T_C$  y  $P_C$ . Esto es, conociendo  $T_C$  y  $P_C$  de un fluido dado, es posible estimar las propiedades volumétricas a varias temperaturas y presiones. El cálculo involucra el uso de las figuras (2-1 a 2-3) o emplear una función analítica para  $f(T_R, P_R)$ ; sin embargo, ambos métodos son sólo aproximaciones. A partir de aquí, se han sugerido otros métodos con el fin de incrementar la precisión y aplicabilidad. En general, las modificaciones más acertadas han involucrado la inclusión de un tercer parámetro adicional dentro de la función  $f(T_R, P_R)$ . Este factor,

denominado factor acéntrico de Pitzer es un indicador de la no-esfericidad del campo de fuerza de la molécula: un valor de  $\omega = 0$  denota una molécula esférica simétrica. Resulta evidente la desviación del comportamiento de un fluido cuando  $\omega \neq 0$ . Dentro del contexto de esta discusión, se considera que todas las moléculas con igual factor acéntrico tienen funciones iguales de  $z = f(T_R, P_R)$ . Sin embargo, puede emplearse una expansión lineal en lugar de preparar tablas de  $z, T_R, P_R$  para diferentes valores de  $\omega$ , en la forma siguiente:

$$z = z^{\circ}(T_R, P_R) + \omega Z'(T_R, P_R) \quad 2.1-4$$

La función  $z^{\circ}$  aplicará para moléculas esféricas y la función  $z'$  será una función de desviación. Ambas funciones han sido tabuladas en función de  $T_R$  y  $P_R$  por varios investigadores entre los cuales figuran Pitzer, Edmister, Lee-Kesler. Los datos de estos últimos se enlistan en las tablas (2-1 y 2-2). Aunque estas tablas no se han aplicado a fluidos altamente polares, ofrecen una sorprendente exactitud excepto a bajas temperaturas, cercanas a la región de vapor saturado. El  $\omega$  de mezcla se calcula por:

$$\omega_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n y_i \omega_i \quad 2.1-5$$

donde:

$\omega_i$  = factor acéntrico del componente  $i$

$y_i$  = fracción mol del componente  $i$

### 2.1.1.3 ECUACION DE ESTADO (CARNAHAN-STARLING)<sup>39\*</sup>

Después de tres décadas de existencia, todavía se utiliza ampliamente la gráfica del factor  $z$  de Standing-Katz, haciendo necesario el uso de una ecuación de estado que la represente de una forma simple y exacta. Por otro lado, se requiere un método para calcular exactamente los factores de compresibilidad para gases amargos y para gases a presiones superiores que las de la gráfica ( $P_R = 15$ ).

Para obtener esta ecuación de estado se utilizó el concepto de esfera-rígida, ya que se aproxima al comportamiento real del fluido a presiones elevadas con el límite máximo de temperatura ( $T_R = 3.0$ ). Por esta razón una ecuación aumentada de la ecuación que considera el concepto anterior debe proveer una extrapolación confiable por encima del límite de presión de los datos empleados para su desarrollo.

La ecuación de esfera-rígida fue aumentada por una función de desviación del fluido real; generalizándola finalmente para ajustar la gráfica de Standing-Katz. Esta ecuación describe un fluido compuesto de esferas rígidas e inelásticas. Se han propuesto varias ecuaciones que involucran el concepto de esfera-rígida; sin embargo, la ecuación de Carnahan-Starling es la más simple y la que se usará en este desarrollo. Adicionalmente, Harr-Shenker notaron que la

\*De aquí en adelante el superíndice denotará la referencia bibliográfica.

ecuación de estado Virial tiene un fundamento teórico preciso y por tanto se eligió para aumentar la ecuación de esfera-rígida.

La ecuación de estado Virial es simplemente una serie infinita en la densidad y puede escribirse considerando la función de desviación del fluido real como:

$$z = \frac{P}{\rho RT} = \sum_{K=1}^{\infty} B_k^{hs} \rho^{K-1} + \sum_{K=1}^{\infty} (B_k - B_k^{hs}) \rho^{K-1} \quad 2.1-6$$

donde el superíndice hs denota "esfera-rígida" (hard-sphere).

Incluyendo la ecuación de Carnahan-Starling el factor de compresibilidad z puede expresarse de la siguiente manera:

$$z = \frac{1 + y + y^2 + y^3}{(1 - y)^3} - (14.76t - 9.76t^2 + 4.58t^3)y + (90.7t - 242.2t^2 + 42.4t^3)y(1.18 + 2.82t) \quad 2.1-7$$

donde:  $y = \frac{b \rho}{4}$  es la densidad reducida 2.1-8

$$\frac{P_c b}{R T_c} = 0.245 e^{-1.2(1-t)^2} \quad 2.1-9$$

Para calcular el factor z se resuelve la ecuación (2.1-9) para b, se sustituye en la ecuación (2.1-8), se resuelve para la densidad y sustituyendo finalmente en la ecuación (2.1-6) se llega a la siguiente expresión en términos

de "y" (densidad reducida) y dependiente del inverso de la temperatura reducida ( $t = T_c/T$ ).

$$F = 0.06125 P_R t e^{[-1.2(1-t)^2]} + \frac{y + y^2 + y^3 + y^4}{(1-y)^3} \\ - (14.76t - 9.76t^2 + 4.58t^3)y^2 \\ + (90.7t - 242.2t^2 + 42.4t^3)y^{(2.18 + 2.82t)} = 0$$

2.1-10

Esta última ecuación es no-lineal y debe resolverse por un método de convergencia como lo es el de Newton-Raphson.

La figura (2-4) presenta la comparación detallada de la ecuación 2.1-7 con los datos del factor z leído de la gráfica de Standing-Katz. La figura (2-5) ilustra la naturaleza dudosa de los valores originales de z para  $T_R = 1.05$ , 1.10 y 1.15. La ecuación 2.1-7 reproduce los valores originales con una desviación promedio de 0.3% excluyendo las isoterma 1.05, 1.10 y 1.15.

La figura (2-4) presenta la gráfica normal de z versus  $P_R$ . Las líneas continuas representan la ecuación 2.1-7, en tanto los puntos son los valores de Standing-Katz. Las líneas discontinuas representan extrapolaciones para obtener una isoterma  $T_R = 1.0$  y valores por encima de  $P_R = 15$  para las isotermas restantes. Es importante notar que los valores originales muestran físicamente inflexiones no-reales pa

ra  $T_R = 3.0$  en el rango de  $1 < P_R < 2$ .

La figura (2-6) ilustra por qué la mayoría de las ecuaciones de estado, incluyendo la ecuación 2.1-7, son explícitas en la densidad en lugar de serlo en la presión. Hay que notar que la forma de las curvas es mucho más simple y la principal ventaja es la pendiente finita de  $z$  vs.  $y$  en el punto crítico comparado con la pendiente infinita de  $z$  vs.  $P_R$ ; adicionalmente, el hecho de que cada una de las isothermas no se cruce representa otra ventaja.

Las figuras 2-7 y 2-8 y la tabla 2-3 presentan comparaciones de la ecuación 2.1-7 con sistemas de gas natural. Las temperaturas y presiones pseudocríticas fueron calculadas usando un promedio ponderado (regla de Kay), siendo corregidas para el contenido de  $CO_2$  y  $H_2S$  utilizando el método desarrollado por Wichert-Aziz.

Se llevaron a cabo comparaciones con los datos medidos en doce yacimientos de gas,\* los cuales cubren las siguientes condiciones y composiciones.

Temperatura	100 a 307°F
Presión	2000 a 13,683 psia
$N_2$	33.4% mol
$CO_2$	8.5 mol

\*Este trabajo lo llevaron a cabo Hall-Yarborough<sup>39</sup>

H <sub>2</sub> S	40.00 mol
Heptanos (+)	10.8 mol

La ecuación 2.1-7 produjo un error promedio global ab soluto de 1.21%.

La aproximación presentada por Wichert-Aziz<sup>56</sup> emplea un ajuste de la temperatura y presión críticas encontradas a partir de la regla de Kay para un gas natural por medio de un parámetro de corrección  $\epsilon_3$  (fig. 2-9). Los valores ajus tados, son utilizados después para encontrar la presión y tem peratura reducida del gas.

Las ecuaciones presentadas para llevar a cabo el ajus te son las siguientes:

$$T'_C = T_C - \epsilon_3 \quad 2.1-11$$

$$P'_C = \frac{P_C T'_C}{[T = B (1 - B) \epsilon_3]} \quad 2.1-12$$

donde:

$T'_C$  = temperatura pseudocrítica ajustada

$P'_C$  = presión pseudocrítica ajustada

B = fracción mol del H<sub>2</sub>S en el gas

#### 2.1.1.4 REFRACCION MOLECULAR DE EYKMAN<sup>2</sup> (EMR)

Todas las correlaciones del factor de compresibilidad como función de la presión y temperatura reducidas, padecen la inherente debilidad de la ley de los estados correspon-

dientes. Algunos autores han recurrido a un tercer parámetro para perfeccionar las mencionadas correlaciones, es decir, se han propuesto reglas de combinación más complejas. La mayoría de éstas presentan ventajas en casos específicos, pero son difíciles de manejar.

Parece ser que la refracción molecular ofrece la ventaja de ser una propiedad medible y puede estimarse cuantitativamente para cualquier componente en el gas natural. La tabla 2-4 resume los valores de EMR para todos los constituyentes comunes del gas natural.

Cuando se utiliza EMR para predecir el factor de compresibilidad, es posible emplear los valores críticos en lugar de los pseudocríticos. La figura (2-10) muestra la relación de EMR vs.  $T_c/P_c$ . De aquí se observa que las moléculas del gas pueden dividirse en dos grupos; esta agrupación es la base del método sugerido a continuación utilizando la Refracción Molecular de Eykman.

#### Método

1. Dividir la mezcla en dos grupos; si se encuentran  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  y  $H_2$ .

Grupo 1. Metano,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $N_2$  y  $H_2$

Grupo 2. Etano, propano, etc.

2. Para cada grupo calcular EMR pseudobinario:

$$EMR_1 = \sum_{i=1} x_i^* (EMR_i)$$

$$EMR_2 = \sum_{i=1} x_i^* (EMR_i)$$

donde  $x_i^*$  es la fracción mol del componente  $i$  en cada grupo.

3. Con  $EMR_1$  obtener  $(AT_C/P_C)_1$  para el grupo 1 de la figura (2-10) con la curva 1 y con  $EMR_2$  obtener  $(AT_C/P_C)_2$  para el grupo 2 de la figura (2-10) con la curva 2.
4. Calcular:

$$\frac{BT_C}{P_C} = [x_j (T_C/P_C)]_1 + [x_j (T_C/P_C)]_2 \quad 2.1-13$$

donde:  $x_j$  = la sumatoria de las fracciones mol  $x_i$  del grupo  $j$  ( $j = 1, 2$ )

5. Obtener  $(EMR)_{mix}$

$$(EMR)_{mix} = \sum_{i=1}^n x_i (EMR)_i \quad 2.1-14$$

6. Con el valor de  $(EMR)_{mix}$  leer en la figura (2-11).

$$BT_C/\sqrt{P_C}$$

7. Con los valores de  $BT_C/P_C$  y  $BT_C/\sqrt{P_C}$  resolver para  $T_C$  y  $P_C$ .

8. Calcular  $P_R = P/P_C$  y  $T_R = T/T_C$

9. Leer el valor de  $z$  a  $P_R$  y  $T_R$  de la gráfica del factor de compresibilidad generalizada (fig. 2-12).

### 2.1.1.5 APROXIMACION PARA GASES RICOS EN CO<sub>2</sub><sup>2</sup>

Las aproximaciones para gas amargo descritas anteriormente se desarrollaron para gases conteniendo tanto H<sub>2</sub>S como CO<sub>2</sub>. Estas correlaciones no han sido satisfactorias para gases conteniendo grandes cantidades de CO<sub>2</sub> ( $y_{CO_2} > 0.1$ ); por lo que Buxton-Campbell desarrollaron un método para este tipo específico de gas. Este método es una versión modificada del método propuesto por Stewart, Buokhardt y Voo; esta modificación incluye un factor de corrección multipolo.

El cálculo básico emplea la ecuación:

$$z = z^{\circ} + \omega z'$$

$z^{\circ}$  y  $z'$  pueden encontrarse de las figuras 2-13 y 2-14.

La  $T_R$  y  $P_R$  de la mezcla de gases utilizadas en las gráficas se calculan de  $T_C$  y  $P_C$  calculadas de las siguientes reglas de combinación.

$$T_C = \frac{K^2}{J} \quad P_C = \frac{T_C}{J} \quad 2.1-15$$

$$K = \sum_{i=1}^n Y_i (T_{Ci}/P_{Ci}) \quad 2.1-16$$

$$J = 1/3 \left[ \sum_{i=1}^n Y_i (T_{Ci}/P_{Ci}) \right] + 2/3 \left[ \sum_{i=1}^n Y_i (T_{Ci}/P_{Ci})^{0.5} \right] \quad 2.1-17$$

El procedimiento propuesto utiliza una corrección  $\tau$ , la cual se obtiene de la figura 2-15; llamado el factor multipolo, el que corrige  $T_C$  y  $P_C$  debido al efecto del CO<sub>2</sub>.

Los valores reducidos de P y T empleados en las figuras 2-13 y 2-14 se estiman a partir de las siguientes ecuaciones:

$$T'_C = T_C - \frac{T}{A} \quad P'_C = P_C \left( \frac{T'_C}{T_C} \right) \quad 2.1-18$$

$$T_R = \frac{T}{T'_C} \quad P_R = \frac{P}{P'_C} \quad 2.1-19$$

donde A = 1.8 cuando T está en °K; A = 1.0 cuando T está en °R.

La corrección T es máxima cuando el porcentaje de CO<sub>2</sub> está entre 40 y 70%; concentraciones menores y mayores pueden tener el mismo factor de corrección.

El factor acéntrico usado en la figura 2-15 se encuentra por medio de la siguiente ecuación:

$$\omega_h = \left( \sum_{h=1}^n Y_h \omega_h \right) / (1 - Y_{CO_2}) \quad 2.1-20$$

donde el subíndice h se refiere a todos los componentes excepto del bióxido de carbono.

#### 2.1.1.6 CORRELACIONES HECHAS PARA DESCRIBIR EL FACTOR z

Por último, se presentarán algunos métodos que se han desarrollado para evaluar el factor de compresibilidad "z" de la gráfica de Standing-Katz únicamente, por medio de correlaciones analíticas necesarias en cualquier cálculo que se lleve a cabo por computadora; incluyendo además algunas características y consideraciones relacionadas con la progra

mación en las mismas.

a) Gray-Sims.<sup>34</sup> Este método involucra almacenar una matriz compuesta de valores de  $z$  tomados de la gráfica a valores fijos de los parámetros  $P_R$  y  $T_R$ , usando además un esquema de interpolación. En consecuencia, se requiere una matriz de  $20 \times 20$  para representar la gráfica total y dos vectores de 20 elementos, haciendo restrictivo el empleo de la mayoría de las calculadoras programables por su pequeña capacidad de memoria. Su rango de validez es:

$$1.05 \leq T_R \leq 2.95$$

$$0.0 \leq P_R \leq 15.0$$

b) Sarem.<sup>34</sup> Este investigador hizo un ajuste por mínimos cuadrados de  $z$  en función de  $T_R$  y  $P_R$  empleando un polinomio de quinto grado, dando como resultado la necesidad de almacenar 36 coeficientes para calcular el factor  $z$ ; haciendo posible el uso de minicomputadoras de pequeña capacidad. Su rango de validez es:

$$1.05 \leq T_R \leq 2.95$$

$$0.1 \leq P_R \leq 14.9$$

c) Carlile-Gillet.<sup>34</sup> Estos investigadores indican que las isotermas  $T_R$  de la gráfica del factor  $z$  pueden describirse por polinomios de la presión seudorreducida, sosteniendo que estos polinomios son de diferente grado dependien

do de la temperatura seudorreducida, pero que no excederá a un grado 8. Por lo consiguiente, la ecuación básica propuesta tiene la forma:

$$z = a_0 + a_1 P_R + a_2 P_R^2 + \dots + a_n P_R^n \quad 2.1-21$$

para  $T_R = \text{constante}$  y  $n \leq 8$ .

Se determinaron los coeficientes  $a_i$  para 17 isotermas diferentes, dando 17 ecuaciones que reproducen la gráfica total. Esto origina almacenar en la memoria de la computadora un total de más de 100 coeficientes; y en algunos casos se incrementa considerablemente por tener dos ecuaciones diferentes para cada isoterma, haciendo impráctico e imposible el uso de microcomputadoras. Su rango de validez es:

$$1.2 \leq T_T \leq 3.0$$

$$0.0 \leq P_R \leq 15.0$$

d) Papay.<sup>34</sup> La fórmula propuesta por este autor para el cálculo del factor  $z$  es:

$$z = 1 - \frac{3.52 P_R}{10^{0.9813 T_R}} + \frac{0.274 P_R^2}{10^{0.8157 T_R}} \quad 2.1-22$$

Esta ecuación es fácil de manejar y los requerimientos de memoria en computadora son mínimos.

e) Dranchuck.<sup>34</sup> Este cálculo es el resultado de ajustar la ecuación de estado de Benedict Web Rubin a  $z$  en

función de  $T_R$  y  $P_R$ , asegurando la exactitud del ajuste por el uso de 1500 puntos de la carta original. Esta ecuación no-lineal se resuelve para  $z$  empleando un método iterativo como Newton-Raphson, implicando con esto que la capacidad de memoria en una computadora no sea una limitante. Su rango de validez es:

$$1.05 \leq T_R \leq 3.0$$

$$0.2 \leq P_R \leq 30.0$$

f) Dranchuck-Kassem.<sup>34</sup> La aportación de estos autores fue desarrollar un método que calcule adecuadamente el factor  $z$  a temperaturas seudorreducidas menores a 1.0. Su tratamiento es similar al punto 2.1.1.3 de este capítulo. Su rango de validez es:

$$1.0 \leq T_R \leq 3.0$$

$$0.2 \leq P_R \leq 30.0$$

y para  $P_R < 1.0$ ;  $0.7 < T_R < 1.0$ .

Finalmente, se anexa la figura 2-16, la que contiene los resultados condensados para cada método. En esta tabla se dan los errores absolutos para los diferentes modelos, tiempos de máquina y errores promedio para cada isoterma e isobara.

### 2.1.2 Densidad de mezcla

Un procedimiento aceptado universalmente para prede-

predecir el comportamiento termodinámico de cualquier mezcla se basa en el uso de los datos estándar de compuestos puros en combinación con una ecuación de estado generalizada. Sin embargo, estos métodos han sido de uso limitado cuando existen grandes cantidades de compuestos no-hidrocarburos o compuestos más pesados que el n-hexano en la mezcla y cuando ésta se encuentra a temperaturas muy bajas (temperaturas criogénicas).

Estas limitaciones se han superado usando una ecuación de estado generalizada propuesta recientemente (1973) por Han-Starling,<sup>11</sup> la cual se presenta a continuación en función de la presión, temperatura y densidad molar:

$$\begin{aligned}
 P = & \rho RT + (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}) \rho^2 \\
 & + (bRT - a - \frac{d}{T}) \rho^3 + \alpha (a + \frac{d}{T}) \rho^6 \\
 & + \frac{c \rho^3}{T^2} (1 + \gamma \rho^2) \text{EXP} (-\gamma \rho^2)
 \end{aligned} \tag{2.1-23}$$

Los 11 parámetros de mezcla ( $B_0$ ,  $A_0$ , etc.) en la ecuación anterior pueden calcularse usando las siguientes relaciones, las que son análogas a las reglas de mezclado desarrolladas por Bishnoi y Robinson para la ecuación de Benedict Webb Rubin.

$$B_0 = \sum_{i=1}^n x_i B_{0i} \tag{2.1-24}$$

$$A_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j A_{0ij}^{1/2} A_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij}) \tag{2.1-25}$$

$$C_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j C_{oi}^{1/2} C_{oj}^{1/2} (1 - k_{ij})^3 \quad 2.1-26$$

$$\gamma = \left[ \sum_{i=1}^n x_i \gamma_i^{1/2} \right]^2 \quad 2.1-27$$

$$b = \left[ \sum_{i=1}^n x_i a_i^{1/3} \right]^3 \quad 2.1-28$$

$$a = \left[ \sum_{i=1}^n x_i a_i^{1/3} \right]^3 \quad 2.1-29$$

$$\alpha = \left[ \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i^{1/3} \right]^3 \quad 2.1.30$$

$$c = \left[ \sum_{i=1}^n x_i c_i^{1/3} \right]^3 \quad 2.1-31$$

$$D_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j D_{oi}^{1/2} D_{oj}^{1/2} (1 - k_{ij})^4 \quad 2.1-32$$

$$d = \left[ \sum_{i=1}^n x_i d_i^{1/3} \right]^3 \quad 2.1-33$$

$$E_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j E_{oi}^{1/2} E_{oj}^{1/2} (1 - k_{ij})^5 \quad 2.1-34$$

En las ecuaciones 2.1-24 a 2.1-34,  $i$  y  $j$  son subíndices para los componentes y el rango de la sumatoria de  $i=1$  hasta  $i=n$  y  $j=1$  hasta  $j=n$ , donde  $n$  es el número total de componentes,  $B_{oi}$ ,  $A_{oi}$ , etc. son los parámetros de la ecuación de estado para el  $i$ ésimo componente puro y  $x_i$  es la fracción mol del  $i$ ésimo componente. El parámetro de interacción  $k_{ij}$  es una medida de la desviación del comportamiento de solu-

ción ideal para la interacción entre el  $i$ ésimo componente y el  $j$ ésimo componente. Entonces,  $k_{ij}$  es igual a cero cuando  $i$  y  $j$  son iguales (interacción del componente puro) y  $k_{ij}$  tiende a cero para pares de componentes que forman soluciones aproximadamente ideales (por ejemplo, pares de hidrocarburos parafínicos más pesados que el propano). El valor numérico de  $k_{ij}$  difiere considerablemente de cero cuando el par de componentes forma soluciones no-ideales; por lo tanto, se requieren valores exactos de  $k_{ij}$  cuando  $i$  o  $j$  son hidrocarburos ligeros o no-hidrocarburos. Por tanto, este parámetro de interacción  $k_{ij}$  se ha determinado a partir de datos de equilibrio vapor-líquido de mezclas binarias ya que tiene gran efecto sobre estas predicciones, no así sobre las predicciones de las propiedades globales (densidad, entalpía, entropía, etc.). Los valores resultantes de  $k_{ij}$  para pares de componentes encontrados en la industria de procesamiento de hidrocarburos se presentan en la tabla 2-5.

Los parámetros para el componente puro en las ecuaciones (2.1-24 a 2.1-34) pueden expresarse por medio de las siguientes ecuaciones en función del factor acéntrico  $\omega_i$ , la temperatura crítica  $T_{ci}$  y la densidad crítica  $\rho_{ci}$  del componente puro.

$$\rho_{ci} B_{oi} = A_1 + B_1 \omega_i \quad 2.1-35$$

$$\frac{\rho_{ci} A_{oi}}{R T_{ci}} = A_2 + B_2 \omega_i \quad 2.1-36$$

$$\frac{\rho_{ci} C_{oi}}{R T_{ci}^3} = A_3 + B_3 \omega_i \quad 2.1-37$$

$$\rho_{ci}^2 \gamma_i = A_4 + B_4 \omega_i \quad 2.1-38$$

$$\rho_{ci}^2 b_i = A_5 + B_5 \omega_i \quad 2.1-39$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 a_i}{R T_{ci}} = A_6 + B_6 \omega_i \quad 2.1-40$$

$$\rho_{ci}^3 \alpha_i = A_7 + B_7 \omega_i \quad 2.1-41$$

$$\rho_{ci}^2 c_i = A_8 + B_8 \omega_i \quad 2.1-42$$

$$\frac{\rho_{ci} D_{oi}}{R T_{ci}^4} = A_9 + B_9 \omega_i \quad 2.1-43$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 d_i}{R T_{ci}^2} = A_{10} + B_{10} \omega_i \quad 2.1-44$$

$$\frac{\rho_{ci} E_{oi}}{R T_{ci}^5} = A_{11} + B_{11} \omega_i \text{ EXP } (-3.8 \omega_i) \quad 2.1-45$$

Los parámetros  $A_j$  y  $B_j$  ( $j = 1, 2, \dots, 11$ ) (tabla 2-6) fueron determinados usando datos de hidrocarburos de presión de vapor, entalpía y valores de temperatura crítica  $T_{ci}$ , densidad crítica  $\rho_{ci}$  y factor acéntrico  $\omega_i$  (tabla 2-7).

Una vez obtenidos los parámetros de mezcla ( $B_0$ ,  $A_0$ , etc.) se prosigue a calcular la densidad de mezcla con la ecuación 2.1-23. Johnson-Colver<sup>42</sup> proponen un método de resolución por ensayo y error; se utiliza para calcular la densidad de mezcla en fase vapor, una densidad estimada inicial de cero, sumando incrementos iguales (por ejemplo, el incremento más pequeño entre  $0.1 P/RT$  y  $0.01 \text{ lb-mol/cu.ft.}$ ) a la densidad anterior hasta que la presión calculada excede la presión actual. Se reduce entonces el valor de la densidad por el incremento final, y el incremento se disminuye en un 10% y se suma este nuevo incremento a la densidad, iterativamente hasta que la presión calculada excede otra vez a la presión actual. Este procedimiento se continúa hasta que la presión calculada y la actual se encuentren dentro de una tolerancia especificada o el incremento alcance un valor suficientemente pequeño.

Para calcular la densidad de la fase líquida, el procedimiento de resolución es similar, excepto que el estimado inicial de la densidad se elige tan grande como nunca se ha encontrado y los incrementos se restan en lugar de sumarse en el procedimiento iterativo. Este estimado inicial puede fijarse en  $2.5 \text{ lb-mol/cu.ft.}$  en tanto que el incremento puede ser  $0.05 \text{ lb-mol/cu.ft.}$

Esta ecuación de estado propuesta es capaz de prede-

cir las propiedades a temperaturas reducidas  $T_R = 3.0$  y densidades reducidas  $\rho_R = 3.0$ ; haciendo posible el uso de ésta para hidrocarburos ligeros en la región de líquido criogénico y regiones de temperatura muy elevada. La tabla (2-8) resume los resultados obtenidos por el uso de la ecuación de estado generalizada para la predicción de la densidad para mezclas a temperaturas de  $-283$  a  $460^\circ\text{F}$  y presiones de  $14.7$  a  $5000$  psia. La desviación promedio absoluta de la densidad calculada de la densidad experimental es de  $1.16\%$ . Esta desviación se encuentra dentro de dos veces la incertidumbre experimental para la mayoría de las mezclas estudiadas, indicando con esto que la ecuación propuesta puede predecir adecuadamente las densidades de mezclas industriales, incluyendo el gas natural licuado (LNG).

## 2.2 VISCOSIDAD

### 2.2.1 Cálculo de viscosidades para componentes puros

#### 2.2.1.1 METODO A PARTIR DE LA TEORIA CINETICA MOLECULAR<sup>9</sup>

Tomando en cuenta la teoría cinética elemental, es posible obtener una relación general entre la viscosidad, temperatura, presión y tamaño molecular de la forma:

$$\mu = \frac{26.69 \sqrt{MT}}{\sigma^2} \quad 2.2-1$$

donde:

$\mu$  = viscosidad en  $\mu\text{P}$

$M$  = peso molecular

$T$  = temperatura  $^{\circ}\text{K}$

$\sigma$  = diámetro de esfera rígida  $^{\circ}\text{A}$

Si las moléculas se atraen o repelen en virtud de sus fuerzas moleculares, puede emplearse la teoría de Chapman-Enskog. Esta teoría considera en su desarrollo: a) el gas es suficientemente diluido para que sólo ocurran choques binarios; b) el movimiento de las moléculas durante la colisión puede describirse por la mecánica clásica; c) sólo ocurren choques elásticos y por la mecánica clásica; c) sólo ocurren choques elásticos, y d) las fuerzas intermoleculares actúan sólo en los centros de las moléculas.

En términos generales, la ecuación que describe la viscosidad considera una energía potencial  $\psi(r)$  entre las moléculas que chocan llegando a la forma:

$$\mu = \frac{26.69 MT}{\sigma^2 \Omega_V} \quad 2.2-2$$

La cual es idéntica a la ecuación (2.2-1), excepto por la inclusión de la integral de colisión  $\Omega_V$ , la que es unitaria si las moléculas no se atraen.  $\Omega_V$  se obtuvo como una función de la temperatura adimensional  $T^*$ ; la que depende del potencial intermolecular escogido. Utilizando el po-

tencial de Lennard-Jones, varios investigadores han determinado esta funcionalidad, una de ellas propuesta por Neufeld<sup>9</sup> para gases no-polares:

$$\Omega_v = \frac{A}{T^* B} + \frac{C}{\text{EXP}(DT^*)} + \frac{E}{\text{EXP}(FT^*)} \quad 2.2-3$$

donde:

$$T^* = \frac{k T}{\epsilon} \quad \begin{array}{l} A = 1.16145 \\ B = 0.14874 \\ C = 0.52487 \\ D = 0.77320 \\ E = 2.16178 \\ F = 2.43787 \end{array} \quad 2.2-4$$

Esta ecuación es aplicable a  $0.3 \leq T^* \leq 100$  con una desviación promedio de 0.064%. Adicionalmente, con los valores de  $\Omega_v$  en función de  $T^*$ , otros investigadores han utilizado la ecuación (2.2-2), ajustando datos de viscosidad-temperatura para encontrar los mejores valores de  $\epsilon/k$  y  $\sigma$  para varias sustancias (tabla 2-8). En caso de no encontrarse los valores propios de  $\epsilon$  y  $\sigma$ , pueden calcularse con las siguientes ecuaciones derivadas también a partir del potencial de Lennard-Jones para relacionarlos a  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  y  $\omega$ :

$$\sigma = \frac{2.3551 - 0.087 \omega}{(P_c/T_c)^{1/3}} \quad 2.2-5$$

$$\frac{\epsilon}{k} = (0.7915 + 0.1693 \omega) T_c \quad 2.2-6$$

donde:

- $\mu$  = factor acéntrico
- $\sigma$  = diámetro de colisión
- $P_c$  = presión crítica atm
- $T_c$  = temperatura crítica °K
- $\epsilon$  = cociente de energía potencial, ergs
- $k$  = cociente de Boltzman =  $1.3805 \times 10^{-16}$  ergs/°K

Para moléculas polares, Stockmayer<sup>9</sup> sugirió una función para el potencial más apropiada. En esencia, esta función es idéntica a la de Lennard-Jones, excepto por un término que cuantifica la interacción dipolo-dipolo permanente entre las moléculas. Si no existen dipolos permanentes la relación de Stockmayer se simplifica a la de Lennard-Jones. Brokaw sugirió que  $\Omega_v$  puede aproximarse por la siguiente ecuación:

$$\Omega_{\text{Stockmayer}} = \Omega_{\text{Lennard-Jones}} + \frac{0.2 \delta^2}{T^*} \quad 2.2-7$$

Donde  $\delta$  es el parámetro polar. En la tabla 2-9 se listan valores de  $\epsilon/k$ ,  $\sigma$  y  $\delta$  para las moléculas polares más representativas. En caso de no existir el componente de interés en esta tabla, Brokaw recomienda las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = \left( \frac{1.585 V_b}{1 + 1.3 \delta^2} \right)^{1/3} \quad 2.2-8$$

$$\epsilon/k = 1.18 (1 + 1.3 \delta^2) T_b \quad 2.2-9$$

$$\delta = \frac{1.94 \times 10^3 \mu_p^2}{V_b T_b} \quad 2.2-10$$

donde  $\delta$  está en angstroms,  $\epsilon/k$  y la temperatura de ebullición normal están en  $^{\circ}\text{K}$ ,  $\mu_p$  momento dipolar está en debyes y el volumen molar del líquido a la temperatura de ebullición normal está en  $\text{cm}^3/\text{g-mol}$ .

Se definen normalmente como gases polares a aquellos que tienen un  $\delta$  (parámetro polar)  $\geq 0.1$ . Encontrando errores menores del 2%. Aunque algunos investigadores prefieren incluir compuestos con  $\delta \geq 0.05$ .

#### 2.2.1.2 METODO DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES<sup>9</sup>

Varios de los métodos de estimación de la viscosidad de gases parten de la ecuación (2.2-1), la cual es la forma más simple para la teoría de esfera rígida:

$$\mu = \text{cte.} \frac{T^{1/2} M^{1/2}}{\sigma^2} \quad 2.2-11$$

a) Golubev<sup>9</sup> propone las siguientes ecuaciones:

$$\mu_C^* T_R^{0.965} \quad T_R < 1 \quad 2.2-12$$

$$\mu = \mu_C^* T_R^{0.71} + 0.29/T_R \quad 2.2-13$$

donde  $\mu_C^*$  es la viscosidad a las condiciones críticas:

$$\mu_C^* = \frac{3.5 M^{1/2} p_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \quad 2.2-14$$

donde:

M = peso molecular

$P_C$  = presión crítica atm

$T_C$  = temperatura crítica °K

$\mu_C^*$  = viscosidad crítica  $\mu P$

b) Thodos y colaboradores<sup>9</sup> propusieron relaciones si milares:

Gases no-polares

$$\mu \xi = 4.610 T_R^{0.618} - 2.04 e^{-0.449 T_R} + 1.94 e^{-4.058 T_R} + 0.1$$

2.2-15

Gases polares (enlaces tipo hidrógeno)  $T_R < 2.0$

$$\mu \xi = (0.755 T_R - 0.055) z_C^{-5/4}$$

2.2-16

Gases polares (enlaces no del tipo hidrógeno)  $T_R < 2.5$

$$\mu \xi = (1.90 T_R - 0.29)^{4/5} z_C^{-2/3}$$

2.2-17

donde:

$$\xi = T_C^{1/6} M^{-1/2} P_C^{-2/3}$$

2.2-18

$z_C$  = factor de compresibilidad en el punto crítico

c) Reichenberg<sup>9</sup> sugiere una relación de estados correspondientes diferente:

$$\mu (\mu P) = \frac{a^* T_R}{[1 + 0.36 T_R (T_R - 1)]^{1/6}}$$

2.2-19

En muchos casos  $a^*$  es numéricamente igual a  $\mu_C^*$ . Sin

embargo, para compuestos orgánicos, Reichenberg recomienda usar:

$$a^* (\mu P) = \frac{M^{1/2} T_c}{\sum_{i=1} n_i C_i} \quad 2.2-20$$

donde:

M = peso molecular

$T_c$  = temperatura crítica °K

$n_i$  = número de grupos atómicos del tipo i

La contribución de grupos para  $C_i$  se muestra en la tabla 2-10, sólo para compuestos orgánicos.

### 2.2.2 Viscosidad de mezcla a baja presión

Desafortunadamente, la viscosidad de una mezcla de gases no es frecuente que sea lineal en función de la composición. Puede haber incluso un valor máximo donde la viscosidad de la mezcla excede el valor de cualquier componente puro. Esta tendencia ocurre en la mayoría de las mezclas polar-no polar, donde las viscosidades de los componentes puros no son muy diferentes. Y se pronuncia más conforme la relación de pesos moleculares difiere de la unidad.

La teoría cinética de Chapman-Enskog<sup>9</sup> puede extenderse para determinar la viscosidad de una mezcla de gas multicomponente por la solución aproximada en series por la siguiente ecuación:

$$\mu_{\eta} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n Y_j \phi_{ij}} \quad 2.2-21$$

De manera que a continuación se presentarán diferentes métodos para estimar los parámetros  $\phi_{ij}$  y  $\phi_{ji}$ .

#### 2.2.2.1 APROXIMACION DE WILKE<sup>9</sup>

Wilke utilizó el modelo teórico-cinético de Sutherland para llegar a:

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/2}]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad 2.2-22$$

$\phi_{ji}$  puede encontrarse intercambiando los subíndices o por:

$$\phi_{ji} = \frac{\mu_j M_i}{\mu_i M_j} \phi_{ij} \quad 2.2-23$$

La aproximación de Wilke ha probado ser confiable con una desviación promedio menor del 1%; sin embargo, en casos donde el sistema incluía hidrógeno, se notó un aumento en la desviación promedio. En general, la principal incurrancia en la falta de precisión es en los casos donde  $M_i \gg M_j$  y  $\mu_i \gg \mu_j$ .

#### 2.2.2.2 APROXIMACION DE HERNING-ZIPPERER<sup>9</sup>

Estos investigadores proponen la siguiente expresión para  $\phi_{ij}$ .

$$\phi_{ij} = \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/2} = \frac{1}{\phi_{ji}} \quad 2.2-24$$

En la figura 2-17 se grafica  $(M_j/M_i)^{1/2}$  vs. los valores de  $\phi_{ij}$  determinados por la aproximación de Wilke. Aunque la línea punteada indica que la expresión para  $\phi_{ij}$  propuesta por Herning-Zipperer es pobre en función del resultado obtenido de la expresión de Wilke, existe una tendencia bien marcada si uno examina la línea continua; pudiéndose expresar de la siguiente forma:

$$\phi_{ij}(\text{Wilke}) = 1.45 (M_j/M_i)^{1/2} - 0.505 \quad 2.2-25$$

Esta relación no es aplicable a sistemas conteniendo hidrógeno, por ejemplo,  $H_2-NH_3$ ,  $H_2-N_2$ .

### 2.2.2.3 APROXIMACION DE BROKAW<sup>9</sup>

De acuerdo a un estudio completo de las viscosidades de mezcla para gas hecho por Brokaw, sugirió:

$$\phi_{ij} = (\mu_i/\mu_j)^{1/2} S_{ij} A_{ij} \quad 2.2-26$$

$\phi_{ji}$  puede determinarse intercambiando los subíndices. El término  $S_{ij}$  es igual a la unidad si  $i$  y  $j$  son no-polares. Para gases polares, la determinación de  $S_{ij}$  se discutirá posteriormente.  $A_{ij}$  es una función de la relación de pesos moleculares solamente:

$$A_{ij} = m_{ij} M_{ij}^{-1/2} \left[ 1 + \frac{M_{ij} - M_{ij}^{0.45}}{2 (1+M_{ij}) + \frac{(1+M_{ij}^{0.45}) m_{ij}^{-1/2}}{(1+m_{ij})}} \right] \quad 2.2-27$$

donde:

$$m_{ij} = \left[ \frac{4}{(1 + M_{ij}^{-1})(1 + M_{ij})} \right]^{0.25} \quad 2.2-28$$

$$M_{ij} = M_i/M_j \quad 2.2-29$$

$A_{ij}$  puede graficarse como función de  $M_i/M_j$  resultando las figuras 2-18 y 2-19. De las anteriores,  $A_{ij}$  puede aproximarse como:

$$A_{ij} = (M_i/M_j)^{-0.37} \quad \text{si } 0.4 < M_i/M_j < 1.33 \quad 2.2-30$$

Obteniéndose un error menor al 1%

Para mezclas conteniendo gases polares se requiere incluir los parámetros  $\delta$  y  $T^*$ . Fue definida en la ecuación (2.2-10) y los valores pueden encontrarse en la tabla 2-9.  $T^* = kT/\epsilon$  y  $\epsilon$  se muestran para varios compuestos polares en la tabla 2-9 o puede calcularse por la ecuación (2.2-9).

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{1 + (T_i^* T_j^*)^{1/2} + (\delta_i \delta_j / 4)}{[1 + T_i^* + (\delta_i^2 / 4)]^{1/2} [1 + T_j^* + (\delta_j^2 / 4)]^{1/2}} \quad 2.2-31$$

La ecuación anterior debe usarse sólo si  $\delta_i$  ó  $\delta_j > 0.1$ . Si son menores que 0.1  $S_{ij} = S_{ji} = 0.0$ .

El método de Brokaw es superior a los anteriores, en general se han encontrado errores menores al 2% para una amplia variedad de mezclas polares y no-polares.

Por otro lado, si se desea emplear algún método de los estados correspondientes, puede utilizarse cualquiera de los métodos descritos anteriormente para estimar la viscosidad de los gases puros para la estimación de la viscosidad de una mezcla de gases. Sin embargo, deben establecerse reglas de mezclado para encontrar el peso molecular  $M$ , presión crítica  $P_c$  y temperatura crítica  $T_c$  de la mezcla.

Dean-Stiel<sup>9</sup> sugieren una relación del tipo:

$$\mu_m \delta_m = \begin{cases} 3.40 T_{Rm}^{8/9} & T_{Rm} < 1.5 & 2.2-32 \\ (16.68) (0.1338 T_{Rm}^{-0.0932})^{5/9} & T_{Rm} > 1.5 & 2.2-33 \end{cases}$$

donde  $\mu_m$  es la viscosidad de la mezcla en  $\mu P$  y:

$$\xi_m = \frac{T_{cm}^{1/6}}{P_{cm}^{2/3} \left( \sum_{i=1}^n y_i M_i \right)^{1/2}} \quad 2.2-34$$

$$T_{Rm} = T/T_{cm} \quad 2.2-35$$

$T_{cm}$  y  $P_{cm}$  pueden encontrarse por reglas de mezclado de Prausnitz-Gunn como sigue:

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n y_i T_{ci} \quad 2.2-36$$

$$P_{cm} = \frac{R \left( \sum_{i=1}^n y_i z_{ci} \right) T_{cm}}{\sum_{i=1}^n y_i V_{ci}} \quad 2.2-37$$

De manera análoga pueden usarse otros métodos de esta

dos correspondientes para predecir las viscosidades de mezcla; por ejemplo, Bothyoon y Thodos han sugerido otras funciones para calcular  $\xi_m$  tanto para mezclas no-polares como polares y ninguna es tan precisa como la ecuación (2.2-21) con una estimación confiable de  $\phi_{ij}$ .

### 2.2.3 Efecto de la presión sobre la viscosidad de mezclas de gas

La viscosidad de mezclas de gas es función de la presión sólo en ciertas regiones de presión y temperatura. En la figura 2-20 puede observarse la tendencia de la viscosidad tanto con la temperatura como con la presión. A bajas presiones reducidas existe poco efecto sobre la viscosidad; a presiones reducidas elevadas existe un amplio rango de temperaturas donde decrece con la temperatura. Finalmente, a temperaturas reducidas muy elevadas, resulta una condición donde hay poco efecto de la presión sobre la viscosidad y  $\partial\mu/\partial T > 0$ , indicando con esto un aumento en la viscosidad conforme se eleva la temperatura.

Childs-Hanley<sup>9</sup> han deducido criterios que indican si el efecto de la presión sobre la viscosidad es significativo. Sus resultados se resumen en la figura 2-21. Para cualquier presión y temperatura reducida, uno puede determinar si el gas es diluido (de manera que las ecuaciones vistas anteriormente pueden aplicarse) o es denso (de manera que debe apli-

carse una corrección por presión). La línea divisoria se localiza en una región donde no es necesario hacer correcciones obteniendo un error menor al 1%.

Por lo tanto, para estimar la viscosidad de una mezcla de gas denso, el método más exacto actualmente es el sugerido por Dean-Stiel,<sup>9</sup> quienes proponen:

$$(\mu_m - \mu_m^0) \xi_m = 1.08 [\text{EXP}(1.439 \rho_{Rm}) - \text{EXP}(-1.111 \rho_{Rm}^{1.858})]$$

2.2-38

donde:

$\mu_m$  = viscosidad de la mezcla a presión elevada  $\mu P$

$\mu_m^0$  = viscosidad de la mezcla a baja presión  $\mu P$

$\rho_{Rm}$  = densidad de la mezcla seudorreducida  $\rho_m / \rho_{cm}$

$\rho_m$  = densidad de la mezcla g-mol/cm<sup>3</sup>

$\rho_{cm}$  = densidad de la mezcla seudocrítica g-mol/cm<sup>3</sup>

siendo igual a:  $P_{cm} / z_{cm} RT_{cm}$

$$\xi_m = T_{cm}^{1/6} / M_m^{1/2} P_{cm}^{2/3}$$

El peso molecular de la mezcla  $M_m$  es un promedio ponderado. Los parámetros de mezcla seudocríticos  $z_{cm}$ ,  $T_{cm}$  y  $P_{cm}$  deben calcularse a partir de alguna regla, como puede ser la de Prausnitz-Gunn:

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n Y_i T_{ci} \quad 2.2-39$$

$$z_{cm} = \sum_{i=1}^n Y_i z_{ci} \quad 2.2-40$$

$$V_{cm} = \sum_{j=1}^n Y_i V_{ci} \quad 2.2-41$$

$$P_{cm} = \frac{z_{cm} R T_{cm}}{V_{cm}} \quad 2.2-42$$

Los valores pseudocríticos se usan para calcular  $\rho_{cm}$  y  $\xi_m$ . El uso de la ecuación (2.2-38) produjo un error promedio del 3.7% cuando se probó con nueve mezclas de gases a varias densidades. En la figura 2-22 puede observarse la manera en que la correlación propuesta se ajusta a varios datos experimentales.

Cabe señalar que cuando se estiman viscosidades de mezcla incluyendo gases no-polares de elevado peso molecular o componentes polares la estimación dada por la ecuación pueden obtenerse errores mayores del 10%.

#### 2.2.4 Teoría de la Viscosidad basada en la presión cinética y en una ecuación de estado<sup>14</sup>

Las propiedades físicas de gases y mezclas de gases están íntimamente relacionadas a las leyes de las fuerzas intermoleculares. Una ecuación de estado que represente precisamente los datos P-V-T puede emplearse análogamente para predecir otra propiedad molecular como lo es la viscosidad.

Esta teoría se desarrolla de la siguiente manera: se considera que la presión total P de un gas puede escribirse como la suma de dos componentes de la presión como:

$$P = P_k - P_c \quad 2.2-43$$

donde:

$P_k$  = presión cinética

$P_c$  = presión cohesiva

Si consideramos que la presión cinética y la viscosidad se encuentran relacionadas a la misma temperatura y presión, entonces los valores ideales también se relacionan directamente. La presión cinética ideal es igual a la presión total ideal y la viscosidad ideal del gas  $\mu_1$  se considera por conveniencia como la viscosidad del gas a la presión atmosférica; entonces, a la misma presión y temperatura se tiene la siguiente relación:

$$\frac{P_k}{P_i} = \frac{\mu}{\mu_1} \quad 2.2-44$$

donde:

$P_i$  = presión del gas ideal =  $\rho RT$

La ecuación de estado generalizada propuesta por Han-Starling<sup>11</sup> puede arreglarse en sus componentes; la presión cinética y la presión cohesiva. Todos los términos dependientes de la temperatura constituyen la presión cinética, en tanto que los términos dependientes sólo de la densidad constituirán la presión cohesiva, obteniendo finalmente la siguiente ecuación:

$$\frac{\mu}{\mu_1} = 1 + B_{0\rho} - \frac{C_{0\rho}}{RT^3} + \frac{D_{0\rho}}{RT^4} - \frac{E_{0\rho}}{RT^5} + b\rho^2 - \frac{d\rho^2}{RT^2} + \frac{\alpha d\rho^5}{RT^2} + \frac{c\rho}{RT^3} (1 + \gamma\rho^2) e^{(-\gamma\rho^2)} \quad 2.2-45$$

Este método proporciona la relación de viscosidades de una mezcla de gases como función de la densidad y la temperatura sin la necesidad de otros datos más que las constantes de la ecuación de estado. La viscosidad a la temperatura y presión de interés puede calcularse a partir de la relación de viscosidades obtenida, si se conoce la viscosidad a la misma temperatura pero a presión atmosférica.

### 2.3 ENTALPIA DE MEZCLA

La desviación de la entalpía de mezcla ( $H - H^\circ$ ) se define como la diferencia en la entalpía de la mezcla a las condiciones de presión y temperatura de interés y la entalpía de la mezcla a la condición de estado de gas "ideal" a la misma temperatura. Esta desviación de la entalpía puede relacionarse con una ecuación de estado de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\phi (H - H^\circ) = \frac{P}{\rho} - RT + \int_0^\rho [P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho] \frac{d\rho}{\rho^2} \quad 2.3-1$$

Si se utiliza la ecuación propuesta por Han-Starling<sup>11</sup> se obtiene la siguiente expresión para la desviación

de la entalpía:

$$\begin{aligned} \phi (H - H^{\circ}) = & (B_0 RT - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} + \frac{5D_0}{T^3} - \frac{6E_0}{T^4}) \rho \\ & + \frac{1}{2} (2bRT - 3a - \frac{4d}{T}) \rho^2 + \frac{1}{5} \alpha (6a + \frac{7d}{T}) \rho^5 \\ & + \frac{c}{\gamma T^2} [3 - (3 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \text{EXP} (-\gamma \rho^2)] \end{aligned}$$

2.3-2

donde:

$B_0, A_0, \dots$  etc. = parámetros de mezcla obtenidos para la ecuación de estado

$\phi$  = factor de conversión (cambia de Btu/lb a psia ft<sup>3</sup>/lb mol)

$\rho$  = el valor de la densidad de mezcla

La tabla 2-11 resume los resultados obtenidos para predecir las desviaciones de la entalpía para varias mezclas a temperaturas de -250 a 680°F y presiones de 50 a 2500 psia. La desviación absoluta promedio de la desviación de entalpía, de su valor experimental es de 2.20 Btu/lb, la cual se encuentra dentro de tres veces la incertidumbre experimentada para la mayoría de las mezclas estudiadas; indicando con esto que la ecuación puede predecir las desviaciones de la entalpía del gas natural adecuadamente.

## 2.4 ENTROPIA DE MEZCLA

La desviación de la entropía ( $S - S^\circ$ ) se define como la diferencia en la entropía de la mezcla a las condiciones de presión y temperatura de interés y la entropía de la mezcla a la condición de estado de gas ideal a la misma temperatura. Esta desviación de la entropía puede relacionarse con una ecuación de estado de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\phi(S - S^\circ) = -R \ln (\rho RT) + \int_0^\rho \left[ \rho R - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \right] \frac{d\rho}{\rho^2} \quad 2.4-1$$

Si se utiliza la ecuación propuesta por Han-Starling<sup>11</sup> se obtiene la siguiente expresión para la desviación de la entropía:

$$\begin{aligned} \phi(S - S^\circ) = & -R \ln (\rho RT) - \left( B_0 R + \frac{2C_0}{T^3} - \frac{3D_0}{T^4} + \frac{4E_0}{T^5} \right) \rho \\ & - \frac{1}{2} \left( bR + \frac{d}{T^2} \right) \rho^2 + \frac{\alpha d \rho^5}{5T^2} \\ & + \frac{2c}{\gamma T^3} \left[ 1 - (1 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2) \text{EXP} (-\gamma \rho^2) \right] \quad 2.4-2 \end{aligned}$$

donde:

$B_0, A_0, \dots$  etc. = parámetros de mezcla obtenidos para la ecuación de estado

$\phi$  = factor de conversión (cambia de Btu/lb a psia ft<sup>3</sup>/lb mol)

$\rho$  = el valor de la densidad de mezcla.

La capacidad de la ecuación de estado generalizada para predecir la entropía de mezcla se probó utilizando los valores de entropía presentados por Bhirud y Powers para una mezcla metano-propano (94.8% mol metano, 5.2% mol propano). Se compararon 62 puntos cubriendo un rango de temperatura de -250 a 300°F y un rango de presión de 250 a 2000 psia. La desviación absoluta promedio de la desviación de la entropía de su valor experimental reportado fue de 0.0052 Btu/lb°F, indicando con esto que la ecuación de estado generalizada puede usarse confiablemente para predecir la entropía de una mezcla gaseosa como lo es el gas natural.

### CAPITULO III

#### ANALISIS HISTORICO DE MERCADO

Desde 1900 hasta fines de la década de los sesenta, las empresas petroleras sólo se interesaron en el tema de las reservas de petróleo y cómo estimarlas, por ser dicha estimación uno de los factores principales que influyen en las decisiones de explotación, junto con otras consideraciones técnicas, económicas y políticas.

A raíz de los acontecimientos en el Medio Oriente a principios de la década de los setenta, las organizaciones internacionales relacionadas con los asuntos energéticos y los gobiernos (tanto de los países productores como de los consumidores) se percataron de que, en vista de la disponibilidad mundial de hidrocarburos era finita, la estimación de las reservas tanto a nivel nacional como mundial representaba una importancia política y económica de primer orden. Todos los productores de hidrocarburos se han preocupado desde entonces por hacer el inventario de las reservas de petróleo crudo y en fecha más reciente de gas natural.

El presente capítulo proporciona un panorama de lo que son las reservas tanto probadas como probables, importaciones y exportaciones, consumos y producción del gas natural, así como también las consideraciones que se deberán tomar en cuenta al estimar el precio de este importante energético.

### 3.1 RESERVAS DE GAS ASOCIADAS CON RESERVAS DE PETROLEO

Las reservas de gas frecuentemente se encuentran en asociación con las reservas de petróleo. El gas puede estar disuelto en el petróleo crudo o localizado en una capa por encima de éste, encontrándose el petróleo completamente saturado con el gas.

Ya que tanto el gas como el petróleo se producen en forma conjunta, la decisión de extraer las reservas de petróleo es también una decisión para extraer las reservas de gas. Las reservas de gas asociadas deben por lo tanto ser extraídas sin hacer caso de los factores que normalmente determinan la extracción de las reservas de gas no asociadas.

Debido a que los productores tienen un interés financiero en explotar las reservas de petróleo tan pronto como sea posible, el gas asociado resulta un estorbo, debido a

que no es utilizado. En algunos casos el gas puede ser reinyectado para la producción adicional de petróleo. Sin embargo, esto no siempre es posible y en tal caso el gas deberá ser quemado.

La figura 3.1 nos muestra la producción de gas estimada en el Medio Oriente en 1980. De 4.8 trillones de pies cúbicos producidos, el 58% fue quemado, aproximadamente el 4% fue reinyectado y solamente un 38% fue utilizado ya sea domésticamente o en mercados de exportación. Otras áreas de producción tienen problemas similares; Nigeria, por ejemplo, en la actualidad quema más del 96% de todo el gas producido.

La consulta de las distintas fuentes de información que publican cifras estadísticas sobre reservas de gas natural suscita muchos problemas. Esto es debido a que la información sobre la magnitud de las reservas de gas por descubrir es más escasa que la información disponible relativa al petróleo crudo. Por consiguiente, los supuestos que se manejan en las estimaciones sobre gas natural tienen un fundamento real muy limitado. Además, no ha surgido todavía un verdadero debate entre los expertos acerca de la magnitud de las reservas recuperables de gas porque se trata de una industria apenas incipiente fuera de los países industrializados. Existen grandes ambigüedades e incertidumbres en la inclusión de algunas reservas de gas natural en la categoría

de reservas probadas, por los límites tanto físicos como económicos que se aplican a la parte recuperable del depósito y también por el retraso en la incorporación de los recursos provenientes de campos pequeños que hasta hace poco ni se tenían en cuenta cuando se formulaban las estadísticas nacionales sobre energéticos.

La tabla 3.1 proporciona datos tomados de diferentes fuentes, de reservas probadas de gas natural que confirman lo expuesto anteriormente.

### 3.1.1 Proximidad de reservas al mercado

Si las reservas del gas son del tipo de las no asociadas, uno de los factores más importantes que determina si éstas deberán ser explotadas, sin tener reservas de petróleo, es la proximidad de las reservas a las áreas donde el gas puede ser consumido. Desde el punto de vista energético, hoy en día el gas compite contra los productos del petróleo, por otro lado, es mucho más caro transportar gas, debido a sus características físicas, que transportar la cantidad térmica equivalente de petróleo a la misma distancia. De esta manera, la distancia al área de consumo incrementa la ganancia del productor de gas, mientras ésta sea más corta. Consecuentemente, las reservas de gas son desarrolladas si existen mercados donde el gas puede ser consumido compitiendo

con otras fuentes de energía.

Las reservas de gas más grandes representan para las áreas de consumo, al menos, un incentivo económico para extraer esas reservas.

### 3.1.2 El nivel de los precios de la energía

Las reservas de gas serán desarrolladas si el valor en el mercado del gas es suficiente para soportar: el desarrollo de un proyecto comercial de gas (una cadena integrada de actividades para recolección, tratamiento y transporte de gas del área de producción al mercado), impuestos gubernamentales y regalías y una ganancia razonable para el productor o productores, ya que el costo de transportación es un factor importante en el costo del proyecto y es una función de la distancia entre las áreas de producción y de mercado, si todos los otros factores permanecen relativamente inalterables; cualquier incremento real de los precios del gas en el mercado soportará grandes distancias entre el área de producción y el mercado o en otras palabras, un gran mercado real de precios de gas resultará en un incremento en la zona económica de la fuente de gas.

Antes de que sobreviniera el incremento en los precios del petróleo de 1973, el nivel de precios de la energía fue demasiado bajo para permitir el desarrollo de las reser-

vas del gas del Medio Oriente para su consumo en Europa Occidental y la ganancia aceptada por el embarque del gas natural licuado a Japón desde la isla de Das, el desarrollo del gas del Medio Oriente para su consumo en Europa Occidental ahora aparece más realista en términos económicos.

### 3.2 PRODUCCION

#### 3.2.1 Producción acumulada

La producción mundial de gas acumulada hasta 1980, incluyendo el gas quemado y el reinyectado fue alrededor de 1,100 trillones de pies cúbicos. Los Estados Unidos de Norteamérica cuentan con un 52% de esta cantidad, siguiendo a a los Estados Unidos está la Unión Soviética con un 18%.

#### 3.2.2 Producción común del mercado

La producción mundial del Mercomún en 1980 se estima en 53.9 trillones de pies cúbicos. La distribución de la producción de acuerdo a la región está dada en el mapa 3.1.

Aun cuando el país dominante produce un 36% del total, de hecho la participación de los Estados Unidos en la producción mundial de gas está declinando. La Unión Soviética, por otro lado, está incrementando su participación, la cual ahora asciende a un 32%.

### 3.2.3 Relaciones de reservas/producción

Si las reservas estimadas dadas en los mapas 3.1 y 3.2 son comparadas con la producción de gas dada en el mapa 3.3 se obtiene un amplio rango de relaciones reservas/producción. Esto se muestra en la tabla 3.2. Dos de los productos dominantes de gas cuentan con las más bajas relaciones de reservas probadas; los Estados Unidos de Norteamérica tienen una relación de 10 años y Europa Occidental tiene una relación de 24 años. Por otro lado, las relaciones de reservas/producción para Africa y el Medio Oriente son de 209 y 418 años respectivamente. En el caso de Africa, donde las reservas probadas restantes son ligeramente más grandes que en los Estados Unidos, las oportunidades para la utilización de gas localmente son hoy en día limitadas ya que los mercados domésticos no están totalmente desarrollados. En cierto modo, lo mismo está pasando en el Medio Oriente aún cuando las reservas de éste sean mayores en promedio, la vida de las reservas probadas mundiales a la velocidad de producción normal es alrededor de 49 años.

Si se toman en cuenta las reservas potenciales, la vida de las reservas probadas mundiales a la velocidad de producción común se incrementa a alrededor de unos 169 años. Los Estados Unidos de Norteamérica y Europa aún tienen las relaciones más bajas de reservas/producción de 61 y 53 años respectivamente. La vida de las reservas en el Medio Orien-

te se incrementa a 1247 años.

#### 3.2.4 Producción futura de gas

Basados en estas relaciones de reserva/producción y ciertas consideraciones políticas y económicas, se ha hecho la proyección de gas en la tabla 3.3, la cual muestra la producción de 1980 y el crecimiento esperado de la producción entre 1980 y 1985 y entre 1985 y 1990.

La posición de la reserva corriente en los Estados Unidos de Norteamérica tendrá la primacía, en promedio, con una reducción en la producción entre 1980 y 1985.

De cualquier manera, el incentivo para los productores que resulta de la regulación de precios deberá mantener el declive en la producción para que entre 1985 y 1990 el nivel de la producción total de gas sea factible de mantener.

En Europa Occidental la producción decrecerá debido a la decisión del gobierno holandés de limitar la producción para conservar los abastos para uso doméstico. Parte del declive en los abastos holandeses será cubierto por incrementos significativos en la producción de Noruega.

Aparte del gas de los mares del norte y del holandés, existe una cantidad significativa de gas en Europa, de cualquier manera, la producción en estas áreas se prevé que sea

constante durante la década de los ochenta.

Además de los Estados Unidos de Norteamérica y Europa Occidental el área de mayor producción de gas en el mundo, es la Unión Soviética donde ocurrirá el más grande incremento de gas. Para 1990 se estima que la URSS estará produciendo alrededor de 27 trillones de pies cúbicos por año. Esto representa el 37% de la producción mundial de gas estimada; como comparación, los Estados Unidos de Norteamérica representarán alrededor del 26% de la producción mundial de gas para ese entonces.

La atención de la producción de gas en la URSS, así como en el caso del petróleo y el carbón mineral, está dirigiéndose hacia el este de Siberia. La producción de los campos ucranianos está ahora declinando; en tanto que Siberia está produciendo el incremento que se está observando en los abastecimientos de la URSS. No existe una fuente de gas que sea limitante en la producción de gas ruso, más que los problemas de equipo, tecnología, posibilidades de producción y la transmisión a lo largo de grandes distancias a los centros de consumo.

De cualquier manera, los rusos están preparados para producir gas en grandes cantidades, debido a que los nuevos descubrimientos de petróleo se han visto frustrados y la ne-

cesidad de usar algún energético cotidiano continúa. El desarrollo de una adecuada red de transmisión requerirá profundas investigaciones en relación al equipo utilizado. Pero, aún si el dinero estuviera disponible, estaría dudoso que la industria rusa del acero pudiera elevar su producción lo suficiente como para satisfacer la demanda que esto requiere.

Consecuentemente, la capacidad de los equipos del oeste de Rusia, particularmente el gran diámetro de la tubería de transmisión y los compresores son necesarios. Para pagar este equipo la URSS espera exportar 1.4 trillones de pies cúbicos por año de gas a Europa Occidental durante 20 años. Originalmente se intentó que el campo de Yamburg sería desarrollado para este propósito, pero, por razones técnicas, la producción no está apta para empezar sino hasta finales de los ochenta. En cambio, el gas del campo Urengoi ya establecido, está apto para ser el sustituto.

La exportación de gas natural dará a Rusia las divisas extranjeras que necesita para comprar tecnología occidental. Estas divisas extranjeras fueron obtenidas previamente de las exportaciones de petróleo.

En todas las otras regiones, excepto en los Estados Unidos de Norteamérica, la producción de gas se incrementará. La producción mundial de gas está apta para incrementar de 53.9 trillones de pies cúbicos en 1980 a 63.3 trillones de

pies cúbicos en 1985 a 73.8 trillones de pies cúbicos en 1990.

### 3.3 CONSUMO

Mientras que el crecimiento acelerado del consumo de gas natural empezó en los Estados Unidos de Norteamérica después de la segunda guerra mundial, en Europa Occidental se dio hasta los años setenta, con el descubrimiento de importantes yacimientos de gas natural en Italia, Francia y sobre todo Holanda.

A partir de entonces el desarrollo de los recursos de gas natural ha sido notable al punto de que en los países industrializados el gas cubre ahora la parte del consumo de energéticos que supuestamente debía cubrir la energía nuclear, según los pronósticos que hicieron algunos expertos en la postguerra. Por otra parte, muchos de los países en desarrollo que antes quemaban casi toda su producción de gas natural están considerando seriamente la posibilidad de aprovecharlo en la industria petroquímica y la exportación. Algunos países del Medio Oriente han puesto en marcha ya, ambiciosos programas de desarrollo de la industria petroquímica basada en el gas natural.

### 3.3.1 Consumo de acuerdo a la región

El consumo mundial de gas se muestra en el mapa 3.4. Debido a que el gas tiende a ser consumido lo más cerca posible de las áreas de consumo, el patrón de consumo de acuerdo a la región, con ciertas excepciones notables, es muy similar al patrón de producción. El consumidor más grande de gas natural son los Estados Unidos de Norteamérica, el cual cuenta con el 38% de la producción mundial de gas; la producción de este país cubre el 96% de su consumo. El segundo gran consumidor es Europa Oriental, llevando en primer lugar a la Unión Soviética, con el 31% del consumo mundial. La producción de Europa Oriental excede al consumo en un 4%. Europa Oriental cuenta con un 14% del consumo mundial, 86% del cual es producido naturalmente. El Japón también consume una cantidad importante de gas, alrededor del 2% del total, pero a comparación de otras áreas de consumo, virtualmente todo éste es importado.

### 3.3.2 Consumo futuro de gas

En todas las áreas, el consumo de gas natural es capaz de incrementarse durante la década de los ochenta. Velocidades proyectadas de crecimiento se muestran en la tabla 3.4. El crecimiento del consumo de gas en los Estados Unidos es relativamente pequeño debido a la disminución de

la producción. En el Medio Oriente y México, donde el consumo de gas en el presente es relativamente pequeño, se espera que haya incrementos significativos. De cualquier manera, el incremento más significativo, en términos absolutos, ocurrirá en Europa Oriental donde el consumo de gas se espera que alcance 26.4 trillones de pies cúbicos o el 36% del total mundial para 1990.

#### 3.4 IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES DE GAS

Con el incremento en la producción mundial de gas el cual será, en la mayoría de los casos, alejado de las áreas de consumo, habrá un incremento internacional de comercio de gas. La tabla 3.4 muestra los importes netos de acuerdo a la región. Cerca de ciertas regiones, el gas también es negociado, pero esto no se contempla en la tabla 3.5.

El comercio de gas entre las regiones se incrementará de un 3.9% del consumo total de gas en 1980 a 7.3% en 1990.

Cuando el comercio interregional es tomado en cuenta, el comercio se incrementa de un 13% del consumo mundial en 1980 a un 22% en 1990. Esto representa un incremento de alrededor de 9 trillones de pies cúbicos sobre el nivel total presente, presentado en el mapa 3.1.

### 3.5 DEMANDA DE COMPONENTES PETROQUIMICOS

Como se puede apreciar en la tabla 1.2, la industria petroquímica es un consumidor relativamente pequeño de gas natural, pero es importante desde el punto de vista del producto que origina.

En comparación, una parte mucho mayor del total de la producción de gas natural licuado es utilizada como componente petroquímico. Los componentes petroquímicos repartidos entre el gas natural y el gas natural licuado son fáciles de incrementar, ya que la demanda de petroquímicos se ha incrementado y las presiones también se incrementan para hacer un mejor uso de estos hidrocarburos primarios. Sin embargo, debido a su contribución relativamente pequeña al mercado del gas natural en las ciudades, los petroquímicos no alcanzan a influir en el precio del gas natural. En áreas tales como el Medio Oriente, sin embargo, donde la decisión radica en quemar o procesar grandes volúmenes de gas asociado al petróleo, un incremento en la demanda de componentes petroquímicos puede tener un importante efecto en el precio.

Es de hacer notar que aproximadamente el 70% del consumo de gas natural en los Estados Unidos de Norteamérica es para propósitos industriales y comerciales, mientras que en el Reino Unido el porcentaje correspondiente es del 54%. Es

ta es una medida del alcance que ha tenido la industria en Estados Unidos al utilizar el suministro barato del gas natural. Las tendencias futuras en el Reino Unido muestran un incremento en los porcentajes usados por la industria, pero probablemente no con el mismo alcance con el que son aplicados en los Estados Unidos de Norteamérica.

### 3.6 SITUACION ACTUAL Y PERSPECTIVAS DEL GAS NATURAL EN MEXICO

El incremento substancial de los niveles de producción de gas asociado en los campos costa afuera localizados en la Sonda de Campeche; la reducción apreciable de los niveles de desperdicio de esta fuente de energía tanto en tierra como costa afuera gracias a la instalación de unidades de compresión y ductos para su distribución hasta los centros de consumo; los éxitos logrados en materia de ampliación e interconexión de la red nacional de gasoductos y el incremento de casi 100% en el periodo 1977-1980 en la capacidad instalada de procesamiento; y, finalmente, el avance muy significativo del proceso de conversión de la planta industrial nacional del combustóleo al gas natural como resultado tanto de la mayor disponibilidad en el mercado como de su bajo precio, provocaron la modificación un tanto negativa que muchos observadores nacionales y extranjeros se habían formado acer

ca de la industria del gas natural en México. Además de que todas estas razones permitieron que, como ha venido sucediendo en varios países en vías de desarrollo, el gas natural pasara a desempeñar un papel de socio igualitario del crudo.

En los últimos dos años, el uso del gas natural en México como combustible y como materia prima creció a un paso muy acelerado, convirtiéndose en una fuente de energía más importante en la industria que la gasolina, el combustóleo y el carbón. En 1980 el gas natural llegó a representar el 20% de la producción energética total y el 19% del consumo final.

El grueso del consumo de gas se concentraba en el propio sector petrolero y en el sector industria: PEMEX consumió alrededor de 1250 millones de pies cúbicos de gas natural mientras que las ventas a la industria fueron del orden de 1000 millones de pies cúbicos, cantidades que representaron aproximadamente el 75% de la oferta total disponible. A principios de la década de los ochenta, el gas cubría casi un 45% del consumo de energía final de la industria.

La disponibilidad de volúmenes importantes de gas natural impone rasgos particulares a la industria petrolera mexicana, primero, porque dado que el grueso de las reservas del hidrocarburo en cuestión son de gas asociado, existe una

estrecha vinculación entre las decisiones de inversión en plantas de procesamiento y las de producción de crudo y gas natural. Segundo, la oferta de gas natural influye sobre el nivel y la estructura de la demanda de hidrocarburos líquidos, además de que el procesamiento de los líquidos obtenidos del gas incide sobre la configuración de las refinerías. Tercero, la importancia del gas natural en México como fuente de energía va más allá de su valor calorífico, debido a que es difícil de substituir como fuente de energía en una serie de procesos industriales y, como ya se ha citado, constituye la materia prima básica de ciertas ramas industriales estratégicas. Por último, en vista de la cercanía de un amplio mercado externo, las exportaciones de gas constituyen una fuente de divisas posibles para financiar la expansión del sector de hidrocarburos en su conjunto.

El sistema de gas natural ha demostrado ser tan flexible como en otros países, del lado de la demanda, por el mantenimiento de un bajo nivel de los precios internos y la ampliación de la infraestructura de transporte y distribución; del lado de la oferta por los niveles discrecionales de producción que pueden establecerse en los campos de gas no asociado y la posibilidad de variar la producción de gas asociado en las zonas productoras del sureste por las diferencias en las relaciones gas-aceite de los campos en tierra con respecto a los campos costa afuera localizados en la Sonda de

Campeche.

Además, en los últimos años ocurrieron una serie de cambios de gran trascendencia en la percepción, tanto dentro como fuera de México, sobre la disponibilidad de excedentes exportables y el papel que debería desempeñar el gas natural en el balance energético nacional. Por increíble que pudiera parecer a un observador externo, a mediados de la década de los setenta se tenía la visión de que las exportaciones masivas eran la única alternativa a la quema masiva de gas en la atmósfera.

A finales de 1977 las únicas alternativas para el gas natural en México eran venderlo a EE.UU. o quemarlo, en aquel entonces PEMEX defendió el plan de exportación del gas, argumentando que el país contaba con un suministro interno suficiente para cubrir sus necesidades; que el mercado de amoníaco estaba bien cubierto y no debía sobreabastecerse y que la reinyección del gas era costosa y no generaba ingresos.

Las enormes inversiones de capital requeridas para la producción de gas natural licuado, limitaban muy considerablemente los ingresos que México podría derivar de las exportaciones. El gas natural licuado entregado en Rotterdam se cotizaba a principios de 1978 en 27 centavos de dólar el

millar de pies cúbicos, comparado con un precio inicial del gas entregado por tubería en la frontera con Texas de 2.60 el millar de pies cúbicos.

Se consideró que la exportación de los excedentes de gas seco era la alternativa más conveniente ya que permitía obtener ingresos inmediatos recuperando a corto plazo la inversión requerida para el gasoducto troncal.

En marzo de 1978 se dio a conocer un cambio de gran trascendencia para la política energética cuando el Secretario de Patrimonio y Fomento Industrial anunció que las exportaciones de gas debían desempeñar sólo un papel marginal y que debía hacerse hincapié en el aprovechamiento interno de este hidrocarburo para substituir el consumo industrial de crudo a través del Sistema Nacional de Gas y liberar más petróleo para exportación, ya que su precio en el mercado internacional en esas fechas era ocho veces superior al del gas natural. Según esta nueva perspectiva, el gas natural excedente debía almacenarse mientras que los pozos secos localizados en el norte del país debían taparse y mantenerse como una reserva energética para la industria nacional. Con esta visión, PEMEX terminó la construcción del gasoducto Cactus-San Fernando-Monterrey y avanzó en la ampliación e interconexión de la red nacional de gasoductos, inició la instrumentación de programas para reducir la quema de gas en los

pezos en tierra y aceleró el proceso de sustitución de petróleo por gas en la generación de energía y su empleo en la petroquímica así como la utilización del gas natural en la industria siderúrgica substituyendo al carbón en los hornos de fundición. Esta nueva política se reforzó a partir de 1980 con la idea de que no se podían aumentar las exportaciones de gas natural al mercado norteamericano más allá de los 300 millones de pies cúbicos. Si llegara a rebasarse este límite se postergarían las modificaciones introducidas con anterioridad en la estructura del consumo interno de energéticos en México. De entonces a la fecha las opciones para el aprovechamiento del gas no han sido ya exportar o quemar el gas natural sino más bien exportar, consumir internamente o guardar el gas.

La evidencia disponible muestra que, no obstante el crecimiento sumamente rápido de la producción de gas natural en México en los últimos años y la aparente posibilidad de que el país podría duplicar sin grandes esfuerzos el monto de sus exportaciones a Estados Unidos en un futuro próximo, dada la capacidad del gasoducto Cactus-Monterrey de 2000 millones de pies cúbicos diarios utilizando compresoras y 800 millones sin compresoras, la industria petrolera no contará antes de fines de 1983 con un volumen muy significativo de gas natural para exportación. Las razones tienen que ver,

por una parte, con el crecimiento exponencial de la demanda interna y, por la otra, con el retraso previsible en la ampliación de la capacidad de procesamiento en vista de la crítica situación económica por la que atraviesa el país. La demanda interna está absorbiendo los aumentos en la producción por el énfasis que se dio al uso de gas natural para apoyar el desarrollo industrial a través del mantenimiento de un nivel sumamente bajo de precios internos. En cuanto a las inversiones en plantas de procesamiento, no obstante el gran avance logrado en los últimos años en materia de aprovechamiento del gas natural, no se han logrado coordinar todavía las inversiones en las áreas de explotación del petróleo crudo y de recuperación y procesamiento del gas natural asociado.

Como las dificultades de esta índole se suman al retraso en las instalaciones necesarias del lado norteamericano para llevar el gas mexicano hasta los centros de consumo, es probable que la decisión de aumentar las exportaciones de gas natural a Estados Unidos se aplace hasta que en el inicio de la nueva administración, se revisen los límites establecidos por el Plan Nacional de Energía a las exportaciones de gas natural y mejore la competitividad del mismo en el mercado norteamericano, tanto por consideraciones internas como externas.

# 1. SITUACION ACTUAL DE LA INDUSTRIA DE GAS NATURAL EN MEXICO

## Reservas

En 1981, México contaba con reservas probadas de gas natural de 75.5 millones de millones de pies cúbicos (ver cuadro 1), que lo situaban entre los nueve países con mayor potencial gasero en el mundo. El cuadro muestra el incremento de las reservas probadas de gas natural en el período 1976-1981. Este último se explica por el enorme aumento de las reservas de petróleo con una alta proporción de gas así como del descubrimiento de yacimientos importantes de gas no asociado en la cuenca de Sabinas ubicada en la parte centro del Estado de Coahuila y noroeste del Estado de Nuevo León.

Cuadro 1  
RESERVAŚ DE GAS NATURAL

CONCEPTO	AÑO					
	1976	1977	1978	1979	1980	1981
Monto (Millones de millones de pies cúbicos)	19,500	28,000	59,000	61,000	63,500	75,500
Relación reservas producción (años)	25.2	37.5	63.1	57.3	48.9	50.9

En 1980 las reservas probadas de gas natural representaban alrededor del 21% de las reservas totales de hidrocarburos en México. La relación reservas/producción era de 51 años y de 42 años si se excluyen las reservas del área de Chicontepec, razón que es inferior sólo a la que se registra en la Unión Soviética, Irán, Estados Unidos, Argelia, Arabia Saudita y Canadá. Excluyendo a los países miembros de la OPEP y a la Unión Soviética, las reservas probadas de gas natural de México representaban por esas fechas el 19.2% de las reservas de hidrocarburos de los países exportadores netos.

Sólo en el año de 1981, las reservas probadas de gas natural aumentaron en 12 millones de millones de pies cúbicos, es decir en 17% con respecto al año anterior, gracias a los descubrimientos costa afuera en el golfo de Campeche. En términos absolutos, éste fue el incremento anual más notable en la historia petrolera del sureste de México. Las acumulaciones de gas natural tanto descubiertas como ya desarrolladas o en desarrollo, se encuentran localizadas en la porción norte de los Estados de Tamaulipas, Nuevo León, Coahuila, Veracruz, Tabasco y Campeche. Las labores de explotación en todas estas áreas tradicionales han registrado avances muy acelerados en los últimos años. También se han logrado adelantos en zonas no tradicionales. En Baja Califor-

nia, por ejemplo, el pozo Extremeño I localizado en el mar de Cortés a 200 kilómetros de Mexicali, reviste una importancia particular por constituir el primer descubrimiento comercial en la costa del Pacífico. Otra de las zonas nuevas es el golfo de Sabinas donde se han encontrado nuevos yacimientos y se explora la posibilidad de abrir pozos con gas asociado que alimenten la producción.

### Producción

La historia de la producción de gas natural en México es distinta a la del petróleo. Hasta mediados de los cincuenta la producción de gas natural no superó los 100 mil millones de pies cúbicos al año. Como se ilustra en la gráfica 3.2, la producción anual empezó a aumentar hasta llegar a los 500 mil millones de pies cúbicos en 1965 y 1.3 billones en 1980.

La producción diaria de gas natural en México aumentó en 18% en promedio al año, desde 1977 a casi 4,068.8 millones de pies cúbicos en 1981 gracias a la instalación de equipos de compresión en los campos en tierra que permitieron lograr un aprovechamiento casi total del gas producido y la reducción de los niveles de desperdicio en la Sonda de Campeche.

En el período 1977-1981, todo el aumento de la producción

ción de gas asociado provino de la zona de Reforma en Chiapas y Tabasco y de los campos costa afuera en la Sonda de Campeche.

En la primera de estas dos áreas, los aumentos recientes en la producción se deben a una relación gas-aceite más elevada mientras que en la bahía de Campeche se explican básicamente por el aumento de la producción de petróleo crudo. Se espera que para fines de 1982 la producción aumente a 4 mil 900 millones con la integración del gas de Campeche, del que 3,165.2 (81.2%) será gas asociado comparado con 70.6% en 1981.

En cuanto a la distribución regional de la producción nacional de gas natural, se ha registrado en el último decenio un cambio en la participación relativa de las distintas zonas productoras del país a la producción total nacional. Mientras que la zona norte, la zona Poza Rica y la zona sur tenían participaciones de 38, 17, y 45% respectivamente a fines de los sesenta, su aportación pasó al 23, 7 y 70% respectivamente para 1979. El golfo de Campeche participó en 1980 con el 18.6% del total, el mezozoico Chiapas-Tabasco con el 49.2%, el Distrito Noroeste con el 13.4% y el distrito Ciudad Pemex con el 8.1%; el resto quedó a cargo de las otras zonas productoras. Estas modificaciones se deben desde luego al agotamiento gradual de las viejas estructuras producti

vas y el hallazgo de yacimientos sumamente prolíficos de gas natural, sobre todo asociado, en la zona del sureste. También ha influido el cierre de pozos para evitar la quema en la atmósfera toda vez que no han estado disponibles las instalaciones de procesamiento. Por ejemplo, el gas recuperado en 1979 saturó la capacidad de proceso de las plantas de Cactus y el restante tuvo que enviarse a Ciudad Pemex, en donde se tuvieron que cerrar en los últimos años varios pozos productores de gas no asociado.

En la medida en que se aliente la explotación de los campos de crudo ligero, es previsible que la producción de gas asociado aumente en los próximos años a un ritmo más rápido que la de petróleo crudo. Sin embargo, de acuerdo con las previsiones del Plan Nacional de Energía, el gas natural habrá de ampliar su participación a la oferta de energía primaria sólo del 29.5% en 1979 al 30.9% en la proyección base y al 29.9% según la proyección del programa para 1990. Estas proyecciones parecen conservadoras a la luz del aceleramiento de la explotación de campos petroleros con relaciones gas-aceite muy altas, como es el caso de las estructuras de Copanó, Giraldas y Mundo Nuevo en el área de Reforma que tienen una relación de 7700 pies cúbicos de gas por barril de condensado a las de Agave, también en Reforma, con una relación gas-aceite de 2300 pies cúbicos por barril.

El gas asociado al crudo producido en los yacimientos del mezozoico en la Zona Sur, corresponde en gran parte al tipo conocido como "gas húmedo" empleado comunmente en la industria petroquímica pero que requiere de un procesamiento para extraer los líquidos y aprovecharse como "gas seco". La ausencia o atraso de sistemas de procesamiento, recolección y distribución suficientes hizo que durante mucho tiempo se quemara o desperdiciara la casi totalidad de la producción de gas natural asociado. En los cincuenta y sesenta se registraron en México niveles de desperdicio o quema superiores al 60% de la producción neta total.

El alto nivel de quema de gas en fechas recientes obedeció a cuatro razones principales: deficiencias técnicas, para limpiar el gas de ácido sulfúrico y de impurezas para poderlo transportar; falta de sistemas de recolección en los campos; insuficiencia de capacidad de procesamiento y, finalmente, inexistencia de una infraestructura de transporte hasta los centros de consumo. Hay una quinta causa, citada en el Programa de Energía, que se refiere al hecho de que el volumen de gas asociado producido ha llegado a exceder la demanda interna más las exportaciones planeadas. El rezago en la terminación de las instalaciones para procesar el gas natural fue una consecuencia directa de la alta prioridad que se dio en México en la segunda mitad de los setenta a la ex-

pansión acelerada de la capacidad instalada para exportar crudo, a la falta de interés de PEMEX por promover las ventas internas del combustible, dado el bajísimo nivel de los precios internos y la inexistencia de una estrategia energética que impulsara el aprovechamiento integral de los hidrocarburos.

En junio de 1981, se registró un nivel de quema de gas de 800 millones de pies cúbicos diarios, monto equivalente al 19% de la producción bruta de gas natural total y al 22% del monto total de gas asociado producido. Este alto nivel de desperdicio fue consecuencia, además de las causas señaladas arriba, de la existencia de un sistema de contabilidad que en la práctica no imputaba ningún valor al gas natural utilizado o quemado por PEMEX. Si se excluye el golfo de Campeche, se ha registrado de entonces a la fecha una disminución muy apreciable, tanto en términos absolutos como relativos, de la quema de gas en el sureste de México gracias a los avances en la infraestructura nacional de transporte; de 440 millones de pies cúbicos diarios en 1976, la quema se redujo a 120 millones de pies cúbicos a fines de 1981; es decir del 53 al 5% de la producción total de gas asociado. A fines de 1981 se quemaban en la atmósfera 742 millones de pies cúbicos diarios que representaban el 17.5% de la producción.

En el Programa Nacional de Energía, se señala que la vía a seguir por parte de PEMEX para reducir la quema de gas debía consistir en el incremento del consumo de gas del propio sector de energía. Para 1980, los procesos de refinación y de generación eléctrica deberían absorber más de una cuarta parte del consumo nacional, conjunto de gas natural y combustóleo, medido en unidades calóricas. El Programa supuso, a grandes rasgos, que el esfuerzo de absorción de gas excedente se haría en una tercera parte por uso del sector petrolero y el resto por la generación de electricidad. En ambos subsectores se consideraba que las posibilidades de sustitución eran bastante amplias y prácticamente inmediatas dada la naturaleza dual de sus equipos. Se estimaba que alrededor de cinco sextas partes de su consumo podrían consistir indistintamente de uno u otro combustible.

Otras medidas encaminadas a evitar el desperdicio de gas consistirían en la instalación de equipos de compresión, ductos para llevar el gas hasta los centros de consumo y plantas de tratamiento. De 1977 a 1981, se instalaron compresoras en los campos petroleros, con una potencia 98% mayor a la capacidad instalada durante los 30 años anteriores, con lo cual se logró aprovechar el 98% del gas producido por los pozos situados en tierra firme.

En cuanto a los programas de explotación de crudo en

la Sonda de Campeche, se dio la más alta prioridad a la disminución de la quema de gas estimada en 1981 en unos 550 millones de pies cúbicos diarios mediante la construcción de un sistema de recolección de gas y una red de gasoductos desde los pozos a 50 millas o más costa afuera hasta las instalaciones de procesamiento en tierra. A fines de 1981, PEMEX anunció que se instalarían siete plataformas de compresión de gas costa afuera con un costo estimado de 500 millones de dólares para aprovechar el 100% del producto y no seguir quemando el gas natural a la atmósfera y dejar sólo los quemadores piloto que sirven de desfogue cuando se registra alta presión. En diciembre de ese año, la empresa recibió los primeros cuatro de 11 módulos de compresión para procesar y distribuir el gas natural producido a través del sistema troncal. Cada módulo será capaz de enviar 100 millones de pies cúbicos al día de gas a tierra mediante un gasoducto submarino. El programa prevé que para fines de 1982 se tendrá en el mar una capacidad instalada de compresión de gas de 1,800 millones de pies cúbicos y que se aumentará la oferta disponible de gas natural en la zona en un 50%.

### Consumo

Después del fracaso de las negociaciones para la venta de gas a Estados Unidos en 1977 y aprovechando el tamaño de su mercado interno, PEMEX anunció que los 2000 millones

de pies cúbicos de gas que había planeado entregar al mercado norteamericano se utilizarían internamente. La construcción de la red nacional de gasoductos se detuvo en San Fernando, 75 millas al sur de Reynosa, y el ducto se conectó a la red existente en los alrededores de la ciudad de Monterrey. Asimismo, se lanzó un programa para convertir a los usuarios más importantes del país, del petróleo al gas como fuente principal de energía. La Comisión Federal de Electricidad inició los trabajos de conversión de siete de sus estaciones generadoras más importantes en los Estados de Durango, Jalisco, Nuevo León, Hidalgo, México y dos en Veracruz. Otras industrias, sobre todo en la zona de Monterrey, también iniciaron los procesos para sustitución del crudo por gas. Finalmente, se instrumentaron diversos programas para emplear gas natural en las nuevas industrias localizadas en los dos puertos de desarrollo más importantes de la costa del golfo de México, Tampico y Coatzacoalcos y PEMEX anunció que construiría gasoductos hacia estos dos puntos focales del país.

Con estas medidas, las ventas internas de gas aumentaron substancialmente desde 1977. La demanda interna del país incluido el propio PEMEX pasó de 1514 a 2612 millones de pies cúbicos diarios en el período 1976-1981. De haber registrado una tasa media de crecimiento de apenas 1.6% en

dicho año, el volumen de ventas internas de gas creció en 17.8% al año siguiente 23.2% en 1979 y 15.8% en 1980. Los principales consumidores de gas en este último año eran el propio sector petrolero, el sector eléctrico y el sector industrial. De acuerdo con los planes de PEMEX, existen áreas del país donde el gas es prioritario porque es urgente la prevención de la contaminación del medio ambiente, como es la zona industrial del valle de México, de Guadalajara y Monterrey. También son zonas que deben ser abastecidas con gas natural aquellas donde se localizan industrias que sólo pueden emplear como combustible o como materia prima al gas natural, como es el caso de la siderurgia, la industria de vidrio, etc. Pero en los casos de industrias cercanas a los centros de refinación así como en los centros de operación de la industria petrolera, se planea depender del consumo de combustóleo.

A mediano plazo la política oficial consiste en mantener el esquema de orientación de la producción de gas primordialmente para consumo interno promoviendo al máximo su utilización dentro del territorio nacional. Se tratará, por una parte, de alentar su uso en aquellos procesos que aprovechen las características propias y ventajas de este hidrocarburo por la vía de modificaciones en el sistema de precios de forma tal que este último refleje efectivamente su costo

de oportunidad. Por la otra, se llevarán adelante los programas de ampliación e interconexión de la red nacional de gasoductos con el fin de lograr un más amplio aprovechamiento de la mayor producción de gas natural.

CAPITULO IV  
OBTENCION, TRANSPORTACION, LICUEFACCION  
Y ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL

Algunas de las reservas mundiales más grandes de gas natural se encuentran localizadas en áreas consideradas inhóspitas, tales como desiertos y mares profundos, o que algunas veces se encuentran separados por considerables extensiones de mar o terrenos muy agrestes, de los centros de consumo.

En principio, el primer problema que se presenta al encontrar un pozo con gas natural, es su obtención, posteriormente su tratamiento de acuerdo al análisis de su composición, para poder transportarlo, ya sea a través de ductos o de buques-tanque , a los centros de consumo o al lugar de almacenamiento.

El presente capítulo contempla todos estos puntos, además de hacer un análisis de los puntos de seguridad al manejar el gas natural.

#### 4.1 OBTENCION DE GAS NATURAL

Confucio, alrededor del año 600 a. C., señaló que el primer descubrimiento de gas natural en China se produjo en pozos perforados con bambú. La primera perforación sistemática de depósitos de gas comercial se remonta cuando menos al año 211 a. C., cuando se descubrió el yacimiento Chi-luiching, en la provincia china de Sechuan. El gas se utilizaba como combustible para evaporar el agua y obtener la sal, así como el condensado asociado del gas se empleaba en la elaboración de bombas de fuego para operaciones de guerra.

Durante la primera mitad del presente siglo, el interés por los recursos de gas natural fue mucho menos marcado que por los recursos petroleros. El hallazgo de un campo de gas en una zona petrolera llegó a ser considerado por los exploradores como una catástrofe por su escaso valor comercial. La ausencia de una población numerosa y una industria local en los países subdesarrollados productores de petróleo, la casi autosuficiencia de los países industrializados consumidores de gas natural y la falta de una infraestructura y un mercado mundial establecido para el hidrocarburo, explican en parte el poco aprecio que se ha tenido por el combustible en cuestión.

El descubrimiento de nuevos recursos de gas natural

ha sido relacionado históricamente con la búsqueda de petróleo. Hasta la segunda postguerra, el descubrimiento de nuevos depósitos de gas no era más que el resultado de la búsqueda de petróleo, no de gas natural, por parte de las grandes empresas petroleras internacionales. La postguerra aumentó el valor del gas y alentó la búsqueda del recurso en áreas gaseras conocidas, pero aún así, mientras el petróleo siga siendo la fuente energética más importante es de suponer que una gran parte de los descubrimientos de gas serán un subproducto de los esfuerzos por descubrir más petróleo.

La recuperación del gas natural depende de una serie de factores como lo son las características del crudo y grado de solubilidad del gas, las propiedades de la roca en los yacimientos, el espacio o las dimensiones del pozo y la reserva, el mecanismo de conducción de la reserva, etc.

La técnica de recuperación del gas natural más común es la primaria, la cual consiste en extraer el crudo y el gas aprovechando la diferencia de presión entre la reserva y la atmósfera.

La recuperación del gas natural en campos de gas es muy sencilla. De manera semejante al caso del crudo, si el gas es dulce y seco puede ser transportado fácilmente por medio de ductos del pozo hasta el mercado final. Sin embargo,

el gas agrio y húmedo puede ser procesado para eliminar las sustancias contaminantes.

En los campos convencionales de crudo, la recuperación de gas natural asociado es más difícil que en los campos de gas. Esto se debe a que en un pozo de crudo con gas natural asociado se busca por lo general una recuperación óptima del crudo y el gas se considera como un producto secundario.

En un principio no había manera de recuperar el gas asociado y éste se quemaba. En la actualidad, cuando no hay posibilidad de distribuirlo o almacenarlo, el gas se reinyecta en el pozo para mantener la presión necesaria y facilitar la extracción del crudo. Por lo tanto, las decisiones acerca de si resulta o no conveniente quemar o no el gas dependen tanto del volumen de las reservas como de los aspectos económicos de distribución o reinyección.

La figura 4.1 muestra los criterios generales de diseño para la instalación y procesamiento del gas natural.

La figura 4.2 presenta un cuadro sinóptico de los materiales y servicios necesarios para las diferentes ramas de la industria del gas.

#### 4.2 TRANSPORTACION DE GAS NATURAL

Existen varias categorías de gas natural, que deberán tomarse en cuenta al considerar su transportación:

1. Gas natural (fase gaseosa)
2. Gas natural licuado (GNL)
3. Gas natural substituido (GNS) y
4. Gas licuado del petróleo

El gas que es vendido como gas natural es principalmente metano, con pequeñas cantidades de etano.

El gas natural licuado se obtiene a una temperatura de aproximadamente  $-258^{\circ}\text{F}$  ( $-161^{\circ}\text{C}$ ) para facilitar su manejo y almacenamiento durante su transportación.

El gas natural substituido es gas hecho sintéticamente a partir del petróleo líquido, tal como nafta y metanol, o carbón, y consiste en su mayoría de metano con pequeñas cantidades de etano y bióxido de carbono.

El gas licuado del petróleo es etano, propano, butano, o una mezcla de estos gases. El gas licuado del petróleo es obtenido primariamente mediante la extracción del gas natural, o como un subproducto del proceso de refinación.

La manera de seleccionar cómo deberá transportarse el gas depende principalmente de:

1. La distancia a la que deberá transportarse el gas.
2. Las características geográficas y geológicas del terreno, tomando en consideración tanto las de tierra como las de mar (en las profundidades del mar) a través del cual el gas deberá transportarse.
3. La complejidad del sistema de distribución para el cual el sistema de transportación de gas es diseñado (pocos o muchos puntos de origen, pocas o muchas terminales de consumo).
4. Factores ambientales directamente asociados con la forma de transportación del gas.
5. Características físicas del gas a transportar, en especial la fase (si es gaseosa o líquida), y
6. Los costos proyectados de construcción y operación del sistema de transportación, basados en las ventajas y limitaciones del comercio a distancia y su flexibilidad sobre la cual deberá presentarse la selección. Además de los factores económicos, un sistema puede ser diseñado para transportarse ya sea en fase líquida o gaseosa, dejando una considerable flexibilidad para cualquier situación que pudiera presentarse.

#### 4.2.1 Transportación por mar

En 1964 se inició la primera transportación regular de gas natural licuado con la puesta de servicio de tres buques-tanques de metano, dos barcos ingleses de 26,500 m<sup>3</sup>, el "METHANE PRINCESS" y el "METHANE PROGRESS" por la ruta Arzew isla de Canvey y un barco francés de 25,000 m<sup>3</sup>, el "JULES VERNE" por la ruta Arzew-La Havre.

El gas natural licuado transportado por estos barcos fue producido por la planta de licuefacción de Arzew de gas natural proveniente del campo de Algeria de Hassi R'mel. Los primeros estudios concernientes a la transportación por mar de gas natural licuado fueron iniciados a principios de la década de los cincuenta en los Estados Unidos de Norteamérica y en Francia.

En aquel tiempo, el gas natural era ya utilizado en gran escala en los Estados Unidos de Norteamérica y en Rusia, pero los campos trabajados estaban situados cerca de las regiones de consumo o al menos estaban conectados a estos mediante gasoductos terrestres cuyas instalaciones no presentan problemas técnicos.

Durante la década de los cincuenta, el descubrimiento de campos de gas natural en el Sahara fue una de las razones que condujeron a estudios sistemáticos, los cuales fueron in

mediatamente activados para probar las técnicas de construcción de barcos capaces de transportar el gas natural en forma líquida, es decir, licuado.

Los estudios iniciados en los Estados Unidos de Norteamérica dieron como resultado el mejoramiento de una técnica a la que se le llamaría "TECNICA DE CONCHA". Los tanques de los buques-tanque de metano construidos de acuerdo a esta técnica fueron de forma paralelepípedica y hechos de aluminio.

En 1959, un barco experimental, el "METHANE PIONEER", fue equipado con tanques concha. Este barco fue usado por varios meses para hacer pruebas de transportación de gas natural licuado entre el golfo de México (lago Charles) e Inglaterra (terminal isla de Canvey). Los estudios iniciados en Francia dieron como resultado el desarrollo en patios franceses navales de tres técnicas autosoportadas.

Un grupo de diseño (METHANE TRANSPORT), creado a finales de 1959, tomó el barco "BEAUVAIS" como barco experimental, éste comprendía tres tanques, cada uno construido de acuerdo a una de las técnicas desarrolladas por los patios de la compañía naval antes mencionada. El "BEAUVAIS" llevó, durante los primeros meses de 1960, un número de pruebas al mar con cargamentos de gas natural licuado dirigidos a Roche-Maurice (en la Loire, corriente abajo de Nantes), donde

Gaz de France tenía instalada una planta piloto de licuefacción, suministrada con gas de Lacq.

Las pruebas de los dos barcos experimentales "METHANE PIONEER" y "BEAUVAIS" mostraron que el transporte marino de gas natural licuado era posible y la construcción de barcos capaces de proporcionar este transporte provocarían no muy grandes dificultades. Por lo tanto, fueron ordenados a comienzos de los sesenta, los primeros tres buques-tanque de metano de tamaño comercial:

- Los dos barcos ingleses de 26,500 m<sup>3</sup> de capacidad ("METHANE PRINCESS" y "METHANE PROGRESS") construidos por dos patios ingleses (Vickers Armstrong y Harland & Wolf), de acuerdo a la técnica de concha autosoportada experimentada en el "METHANE PIONEER".
- El barco francés de 25,000 m<sup>3</sup> ("JULES VERNE") construido por un patio francés (Ateliers et Chantiers de la Seine Maritime), de acuerdo con una de las técnicas experimentadas en el "BEAUVAIS" tanques cilíndricos hechos de 9% de acero niquelado. Estos tres tanques han permanecido, desde que se terminaron de construir a finales de 1964/principios de 1965, asignados al transporte de gas natural licuado entre Algeria (Arzew) por un lado, Francia (La Havre), e Inglaterra (isla de Canvey) por el otro lado.

Debe hacerse notar que las técnicas experimentadas no

sólo en el "METHANE PIONEER" sino también en el "BEAUVAIS" fueron del tipo autosoportado; el uso de técnicas de este tipo de hecho está basado en la tecnología usada por los patios navales.

De las dos técnicas autosoportadas usadas para la construcción de los tres primeros buques-tanque, solamente la técnica de concha continúa usándose para la construcción de barcos de este tipo. La técnica autosoportada utilizada en el barco francés "JULES VERNE" fue desechada debido al desarrollo en los principios de la década de los sesenta de dos técnicas llamadas de "MEMBRANA INTEGRADA".

Posteriormente, fueron desarrolladas cinco nuevas técnicas del tipo autosoportado:

- ESSO utilizó una técnica de autoporte para la construcción consistente en barcos paralelepípedicos de doble pared hechos de aluminio, con el objeto de transportar gas natural licuado de los campos de gas natural de Libia a España e Italia. Esta técnica sólo fue utilizada para la construcción de cuatro barcos.
- Una técnica autosoportada comprendiendo tanques esféricos hechos de aluminio al 9% de acero níquelado, desarrollada en Norway (técnica Moss), utilizada por primera vez a fines de 1969 para la construcción de dos buques-tanque de metano de 87,000 m<sup>3</sup> "NORMAN LADY" y el "LGN CHALLENGER".

La técnica Moss fue seleccionada posteriormente para la construcción de un gran número de buques-tanque de metano.

- Una técnica de autosoporte con tanques esféricos desarrollada por la firma de ingeniería española SENER; esta técnica sólo fue utilizada para la construcción de un barco pequeño de 5,000 m<sup>3</sup>.
- Una técnica de autosoporte con tanques esféricos desarrollada conjuntamente por la compañía japonesa Hitachi y la firma americana Chicago Bridge; esta técnica fue usada solamente para la construcción de un pequeño barco experimental de cerca de 2,000 m<sup>3</sup>.

Como ya se mencionó, fueron desarrolladas dos técnicas francesas de acuerdo al sistema de membrana metálica integrada; una por Technigaz y la otra por Gaz-Transport.

Aunque basadas en el mismo principio, la técnica de Technigaz (membrana corrugada hecha de 18/8 acero) y la técnica de Gaz-Transport (dos membranas planas hechas de 36% de acero niquelado - Invar) son enteramente diferentes en diseño.

La técnica de Technigaz fue usada por primera vez para la construcción de un barco de 1000 m<sup>3</sup> de capacidad, el "PITHAGORE", puesto en servicio a finales de 1964. El primer barco de tamaño comercial construido de acuerdo con esta

técnica fue el buque-tanque de metano de 50,000 m<sup>3</sup> "DESCARTES" construido por la Chantiers de la Atlantique y puesto en servicio en 1970. Los primeros barcos construidos de acuerdo a la técnica de Gaz-Transport fueron los buques-tanque de metano de 71,500 m<sup>3</sup> "POLAR ALASKA" y "ARCTIC TOKYO", ordenados a principios de 1967 por las compañías Phillips Petroleum y la Marathon Oil.

Posteriormente, estas dos técnicas fueron elegidas para la construcción de gran número de buques-tanque de metano.

A principios de 1975, la firma americana McDonnell Douglas y la francesa Gaz-Transport (GT-MDC), se unieron para realizar una variación de la técnica de membrana desarrollada por esta última, mediante la combinación de la membrana de Invar y un sistema de aislamiento del tipo de pared húmeda; esta última desarrollada por McDonnell Douglas y la NASA para un programa espacial. Esta variación GT/MDC fue elegida a finales de 1976 para la construcción de dos buques-tanque de metano de 125,000 m<sup>3</sup> ordenados por la firma Pacific Lighting.

Por ahora, la técnica de Technigaz (TGZ) y la técnica de Gaz-Transport (GT) con sus variaciones GT/MDC, son las únicas técnicas de membranas metálicas que han sido desarrolladas.

Ahora bien, existen algunas otras técnicas que no involucran al tipo de membrana metálica integrada, pero las cuales tienen en común con las técnicas de este tipo el hecho de que la resistencia de la estructura de los tanques está formada por la propia estructura del casco del barco. Entre estas técnicas, especialmente se puede hacer mención a dos técnicas japonesas de semi-membrana y a una técnica inglesa de pared húmeda, la cual ha sido ya usada para la construcción de buques-tanque de propano.

De hecho, se puede decir que las seis técnicas presentadas han sido las elegidas para la construcción de buques-tanque de metano de tamaño comercial, regularmente usados para la transportación de gas natural licuado.

De estas seis técnicas, sólo cuatro son aún utilizadas por los patios navales: las técnicas de membrana de Technigaz y Gaz-Transport (esta última también con su variación GT/MDC), las técnicas autosoportadas de Moss y la de "concha".

Desde el punto de vista técnico, nada puede impedir la construcción de barcos con una capacidad de más de 130,000 m<sup>3</sup>. De hecho, las razones del tipo operativo son las que ponen un freno en la capacidad unitaria de los buques-tanque de metano. Las principales razones son:

- El relativamente alto precio de los buques-tanque de metal no podría conducir a los propietarios a evitar correr riesgos.
- La regularidad del abastecimiento de una estación de recepción de gas natural licuado se vería afectada muy seriamente en caso de un paro imprevisto en uno de los barcos abastecedores, debido a que el número de estaciones es mayor que el de los barcos.
- La situación geográfica de algunas terminales de recepción podría imponer una limitación en el calado de los buques-tanque.

Ahora bien, hasta el momento sólo se ha mencionado la transportación del gas natural por medio de buques-tanque, sin embargo, debe recordarse que también existen gasoductos marinos para el transporte de esta importante fuente de energía.

En los siguientes párrafos se discute brevemente las diferentes etapas involucradas en el proceso de diseño de tuberías costa afuera.

#### 4.2.1.1 PROCESO DE DISEÑO DE TUBERIAS COSTA AFUERA

- Consideraciones operacionales: localización geográfica, requerimientos de flujo, localización de válvulas, interconexiones submarinas, etc.

- Consideraciones del medio ambiente natural: información preliminar de: tirantes de agua, oleaje y corrientes, condiciones de suelo, sismicidad en el área, etc.
- Consideraciones de instalación: posibles patios de fabricación, capacidad y disponibilidad de barcaza de tendido, calificación y capacidad de soldadores.
- Consideraciones de diseño: mano de obra y tiempo disponible, guías de diseño y códigos locales, certificados y permisos.
- Estudios de campo. Una vez determinada la selección preliminar de una posible ruta, el siguiente paso consiste de un reconocimiento geofísico, geotécnico y oceanográfico del área general que será cruzada por la línea. Esto proporcionará al diseñador un entendimiento más preciso de los riesgos potenciales que existen a lo largo de la ruta de tubería ya sean estos originados por oleaje y corrientes, por suelo de fondos marinos o por fuentes originadas por el hombre mismo.

La mejor estrategia contra estos riesgos es aquella que trata de evitarlos definiendo la ruta de manera de rodear las áreas peligrosas. Es sobre esta base que el diseñador deberá elegir la mejor ruta.

- Caracterización de riesgos. Algunas veces, sin embargo, no es posible evitar todos los riesgos encontrados, debi-

do a que podrían resultar excesivamente largas las posibles rutas o simplemente que el riesgo no se puede localizar con precisión o puede ocurrir en cualquier lugar a lo largo de la tubería.

- Análisis de la línea. La tubería y su medio circundante (suelo y agua) debe ser idealizada a través de un modelo estructural tanto para tramos específicos como para la línea completa.
- Funcionamiento y confiabilidad de la línea. Si los esfuerzos en la línea se encuentran abajo del nivel permisible (resistencia última para cargas extremas, fatiga crítica para cargas nominales) la sección elegida (diámetro, espesor, material) es una solución adecuada. Si los esfuerzos son demasiado altos, es necesario repetir el análisis estructural con una nueva propuesta de sección de tubería y posiblemente una nueva ruta. Esto podría resultar incluso en el cambio de una sola línea de conducción a varias más pequeñas. El proceso será repetido hasta que se obtenga un diseño satisfactorio.
- Determinación de costos. El diseñador podrá ahora evaluar los costos de fabricación, instalación y operación (que deberán incluir costos de reparación y pérdida de producción si ocurre alguna falla), para la sección y longitud correspondiente a la ruta seleccionada. El costo

estimado debe incluir tanto costos tangibles como intangibles tales como daños al medio ambiente y posibles pérdidas de vidas humanas. Posteriormente se efectúa una evaluación o balance entre los conceptos de costos y riesgos. Si este balance resulta inadecuado, el diseño completo puede ser repetido hasta alcanzar un diseño satisfactorio.

De hecho, el tendido de tuberías marinas está estrechamente ligado a la producción de gas en el mar, por lo que también se debe hablar acerca de las plataformas marinas, tema que a continuación se trata.

#### 4.2.1.2 TIPOS DE PLATAFORMAS MARINAS

Las primeras plataformas para perforaciones marinas se efectuaron a través de islas artificiales, estructuras fabricadas con madera o acero, o desde bancos de arena levantados en aguas de poca profundidad. Sin embargo, las instalaciones de este tipo resultaban demasiado costosas, para efectuar perforaciones de explotación, cuyo futuro es siempre incierto, por lo que se emplean para este tipo de perforaciones las instalaciones flotantes, totalmente integradas (torre, equipo de perforación, generación eléctrica, etc.) y, por lo tanto, móviles. De esta manera se racionalizó considerablemente el trabajo de perforación. Es por esto que las plataformas estacionarias sólo son empleadas para efectuar perforaciones en campos ya comprobados, y en los que es nece

sario instalar equipos de procesamiento y campamentos definitivos.

De esta manera, actualmente podemos identificar dos grandes grupos de plataformas marinas:

- Plataformas marinas flotantes

Son instalaciones que no se fijan permanentemente al lecho marino, sino que solamente se colocan temporalmente mediante anclas, en el lugar en el que se va a realizar la perforación, éstas son las más indicadas cuando existe premura para iniciar los trabajos y cuando los volúmenes de explotación son bajos y se clasifican en:

- Plataformas semisumergibles

Durante los últimos años, ha sido éste el tipo favorito de construcción para ser operado en condiciones especialmente adversas. El objetivo que se persiguió en el diseño de las unidades semisumergibles fue el de reducir a un mínimo posible los efectos de oleaje en los trabajos de perforación.

Las grandes unidades pueden trabajar aún en presencia de olas hasta de 10 m de altura al ser operadas en el Mar del Norte, pudieron en algunos casos reducir a un 5% las interrupciones por el mal tiempo. Asimismo, existe tendencia a emplear cada vez más unidades de este tipo en zonas con pe

ligro de mal tiempo, ya sea para el tendido de tuberías, como grúas flotantes, o bien como plataformas de perforación y producción. Las unidades flotantes modernas se encuentran equipadas con motores diesel eléctricos para su autopropulsión, haciéndose así innecesario su remolque por otro medio.

- Plataformas o buques flotantes

Los primeros barcos de perforación resultaron de la adaptación de barcos mercantes de casco plano de la marina de guerra de los Estados Unidos. A pesar de que su gran superficie de contacto con el agua hacía estos barcos sumamente sensibles al oleaje, resultaban aprovechables y baratos en adquisición. Algunos de estos equipos siguen operándose hasta la fecha.

La variedad de barcos de perforación es muy grande, pero todos presentan las líneas clásicas e instalaciones propias de un barco. Ahora que, la mayor desventaja de los barcos de perforación sigue siendo su inmediata reacción ante el viento y el oleaje, a pesar de que se introdujo un sistema de anclaje que permite al buque colocarse en el ángulo más favorable con respecto al viento y al oleaje, es decir, rotar alrededor del eje de barrenación. Y aún así no les es posible efectuar trabajos de perforación en presencia de olas con alturas superiores a 4 ó 5 m, porque no ha sido posible reducir apreciablemente los desplazamientos verticales

del barco.

- Plataformas autoelevables

La unidad móvil autoelevable es un tipo de instalación cuya utilización se encuentra muy extendida; las primeras fueron construidas en 1954. Entre tanto, las construcciones originales se han modificado apreciablemente a fin de que puedan operar a profundidades mayores y bajo condiciones más difíciles de trabajo. Hoy en día, de las instalaciones móviles de perforación el mayor número corresponde a las unidades autoelevables.

La plataforma sobre la que se encuentra montado el equipo, es construida en forma de balsa y contiene varias cubiertas, dispuestas una encima de la otra y sobre ellas el equipo necesario para la perforación, equipo de proceso, etc. Las patas sobre las que se apoya la unidad y cuyo número llega a ser hasta de 12, están dispuestas en su perímetro.

Estas patas están hechas a base de cilindros huecos o armaduras de acero. Su longitud depende de la profundidad de operación prevista. Cuando la unidad se encuentra sobre el punto de operación, las patas son bajadas al fondo marino. Inmediatamente después, la plataforma es levantada sobre sus patas hasta una altura suficiente sobre el nivel del mar, para que el oleaje no pueda alcanzar la superestructura.

Las unidades autoelevables trabajan actualmente a profundidades de alrededor de 100 m, sin embargo, se está tratando de adaptarlas para que puedan operar a profundidades mayores. Aquí, el diseño de las patas cobra mucha mayor importancia, ya que cuanto mayor sea su longitud, tanto mayor serán las dificultades técnicas y por consecuencia el costo de construcción.

Una vez que la unidad autoelevable ha sido apoyada, puede ser operada con bastante independencia de las condiciones climatológicas que imperan en el sitio, como es el caso de las plataformas marinas fijas. No se tienen, como en el caso de las unidades semisumergibles y de los barcos, los problemas de emplazamiento y estabilización.

- Plataformas marinas fijas

Estas son instalaciones que se fijan al fondo del mar y son las indicadas cuando los volúmenes de explotación son importantes y la profundidad del agua no es muy grande.

Las plataformas marinas fijas se clasifican en:

- Plataforma marina tipo torre arriostrada o atirantada con cables

Este tipo de plataforma está indicada para usarse a profundidades de agua entre 305 y 584 m, ya que la cantidad de acero que se requeriría si se utilizara una plataforma tipo convencional, cae fuera de una factibilidad económica.

- Plataforma marina tipo flotante con piernas a tensión

Esta plataforma está indicada para aplicaciones entre 584 y 914 m de profundidad, debido a que la torre atirantada se convierte en demasiado masiva para usos prácticos.

- Plataforma marina de concreto tipo gravedad

Debido al enorme peso de estas estructuras es por sí solo suficiente para resistir al ataque de los elementos. Las fuerzas ascensionales producidas por su volumen son reducidas mediante lastrado.

Sin embargo, la escasez de sitios para la construcción de plataformas de gravedad a base de concreto, que se encuentren en lugares protegidos y que además tengan la profundidad necesaria para la construcción, representa una grave desventaja.

- Plataforma de acero tipo convencional

Este tipo de plataforma consta principalmente de tres partes:

- Subestructura
- Superestructura
- Pilotes

La configuración de la subestructura es la de una torre triangulada donde las piernas están unidas con miembros tubulares colocados horizontalmente y diagonalmente entre

las piernas, arreglados en forma triangular con la finalidad de obtener un mejor comportamiento estructural. La subestructura se protege con ánodos de sacrificio fijados en los miembros tubulares, y asimismo descansa en el fondo marino y se fija mediante el hincado de pilotes de tubería, cuya función es la de soportar y transmitir las cargas producidas sobre la superestructura por carga muerta, carga viva, viento, oleaje, corriente, marea, sismo, etc. al subsuelo marino.

La superestructura es donde se encuentran todas las instalaciones de proceso, servicios y habitación.

Es recomendable que en la selección del tipo de plataformas marinas se consideren exhaustivamente los siguientes elementos de decisión:

- a) Tamaño y potencialidad de la reserva.
- b) Estudios geofísicos y geotécnicos.
- c) Condiciones climatológicas del lugar.
- d) Posibilidad de conversión futura de la instalación.
- e) Tiempo de diseño y fabricación.
- f) Facilidades financieras.

Asimismo, se puede concluir que profundidades de hasta 152 m la plataforma tipo convencional es la aplicación más económica (caso de México, en el sureste del golfo de México).

- Tipos de plataformas marinas en México

México está iniciando su más ambiciosa campaña exploratoria y de explotación desde los descubrimientos petroleros de la Sonda de Campeche, en el golfo de Campeche. Asimismo, en torno a esa zona productora, PEMEX desarrolló rápidamente una considerable infraestructura de procesamiento, conducción y embarque de crudo y gas.

Actualmente se trabaja en los campos Abkatun, Akal "C", Akal "J", Nohoch, Ku y Pol; y la forma de explotación se realiza mediante un arreglo tipo para estos campos, el cual se muestra en la figura 4.6, en donde se instala una serie de plataformas periféricas que convergen al núcleo central de plataformas, llevando o trayendo flujo, según el sistema de ductos establecidos y los diversos tipos de plataformas primarias que están instaladas y que son:

- Plataformas de perforación
- Plataformas de producción temporal
- Plataformas de enlace
- Plataformas de compresión
- Plataformas habitacionales

Y como plataformas secundarias, o sea, las que servirán para un respaldo secundario, están:

- Plataformas de inyección de agua

- Plataformas de tratamiento de agua
- Plataformas de rebombeo

A continuación se describen brevemente las funciones principales de cada uno de estos tipos de plataformas:

**PLATAFORMA DE PERFORACION.** Su función es la de perforar y extraer el crudo de los pozos productores para enviarlo a la plataforma de producción. En esta plataforma se localizan los cabezales de los pozos.

**PLATAFORMA DE PRODUCCION TEMPORAL.** Tiene la finalidad de separar el crudo, el gas y el agua, mediante una batería de separadores trifásicos. El crudo separado se bombea a la costa; el gas se envía a la plataforma de compresión, y el agua se somete a un tratamiento para poder enviarla al mar.

**PLATAFORMA DE ENLACE.** Tiene las funciones de recibir y reunir las corrientes de crudo y de gas de los diferentes campos periféricos, para enviarlas a la costa para su aprovechamiento.

**PLATAFORMA HABITACIONAL.** Su función es la de dar los servicios de apoyo al personal que labora en las plataformas del complejo, y cuenta con los servicios de comedor, dormitorios, baños, cocina, biblioteca, helipuerto, etc.

**PLATAFORMA DE COMPRESION.** El objetivo principal de

esta plataforma consiste en comprimir y acondicionar el gas a fin de enviarlo a las instalaciones en tierra para su aprovechamiento.

PLATAFORMAS DE TRATAMIENTO E INYECCION DE AGUA. Tienen la función de acondicionar y bombear a alta presión el agua de mar que se inyectará a los yacimientos, con el fin de aumentar la recuperación de hidrocarburos y mantener una alta productividad en los pozos.

PLATAFORMAS DE REBOMBEO. Tienen la función de aumentar la capacidad de transmisión de crudo de un oleoducto ya instalado.

#### 4.2.2 Transportación del gas natural por tierra

Si pensamos en la transmisión de gas, inmediatamente nos imaginamos una tubería que conecta a una fuente de gas y el punto de suministro. Aún cuando se piense que es algo simple, representa desde el punto de vista técnico, el tener una garantía de seguridad y suministro continuo. La tubería deberá ser segura con respecto a los alrededores, y confiable con respecto a la continuidad del suministro.

Esto sólo se podrá lograr si existe una gran demanda que asegure la construcción, operación y mantenimiento de la tubería y sus accesorios.

A continuación se presentan algunos lineamientos generales para la planeación, diseño, construcción, operación y mantenimiento de una tubería.

#### 4.2.2.1 PLANEACION

En la fase de planeación deberán utilizarse como herramientas para una selección preliminar, los mapas, tanto de los caminos como del terreno por el cual va a pasar la tubería, para inmediatamente después hacer estudios más profundos en el terreno. Al hacerlo se deberán considerar los siguientes puntos:

- Posición de la tubería con relación a otras construcciones.
- Profundidad a la que se encuentra el recubrimiento de la tubería.
- El uso que se le va a dar a la tierra en un futuro.
- Tipo de suelo.
- Evitar las áreas pobladas.
- Minimizar daños a la ecología local.

Además de todos estos puntos, por supuesto, no debe perderse de vista la economía del proyecto.

Otro elemento esencial en la fase de planeación es la consideración de las propiedades del gas, las cuales influ-

yen directamente en la localización y en la construcción. Importante, al respecto, es la composición química, en particular:

- El punto de rocío,
- Contenido de hidrocarburos pesados, y
- Contenido de materias corrosivas tales como  $H_2S$  y  $CO_2$ .

Es importante conservar al gas libre de líquido en los rangos de temperatura y presión a los que debe operar la línea.

La presión es un punto importante, ya que influye en el diseño y determina el diámetro de acuerdo a los valores máximos y mínimos. En particular, si el gas es suministrado como uno de los componentes para un proceso químico que se realiza a alta presión, el suministrar ésta (30 - 40 barías) será ventajoso. Las ventajas para el proceso tienen que ser consideradas junto con las desventajas de la alta presión suministrada a la línea de transporte. Una vez que la presión de entrada ha sido fijada, habrá que mantenerla constante, es decir, con variaciones muy pequeñas, ya que es un requerimiento muy necesario que deberá ser observado muy estrictamente. Debido a que la presión en diferentes puntos de la línea de transmisión está sujeto a variaciones diarias y de

acuerdo a la estación, por lo que se recomienda se instale un controlador de presión en el destino final de consumo.

Una vez que la ruta de la tubería está definida, que la composición química del gas está bien determinada y el volumen del gas a transportar es conocido, los ingenieros pueden empezar el diseño de la tubería y sus accesorios.

#### 4.2.2.2 DISEÑO

La tubería es el principal elemento del sistema a diseñar. La mayor parte depende de la calidad de la tubería. Por lo tanto, existen estándares, en los cuales han sido propuestas las calidades del acero así como también los coeficientes de seguridad.

Aunque no oficialmente, estos estándares son usados en casi todas las ciudades del mundo. Dependiendo de la posición más o menos favorable de la tubería con relación a los alrededores se aplica un factor de seguridad extra en el espesor de las paredes.

Además de una correcta elección y una buena especificación, es necesaria la revisión de la tubería nueva para garantizar la calidad de ésta. Esta incluye además de la revisión de la calidad de la tubería, la revisión de las soldaduras de la costura, el espesor de la pared, ovalidad y terminado de los biselados. Cada tubería es probada hidrostática

mente con agua a alta presión durante un período muy corto.

Existen también especificaciones para el recubrimiento interno y externo de la tubería. Un espray epóxico es aplicado internamente para disminuir la rugosidad de la pared, la cual impide la eficiencia del flujo; externamente se aplica un recubrimiento de plástico, bituminoso o de alquitrán de hulla para prevenir la corrosión. El espesor de recubrimiento interno es, por regla general, de no más de 0.05 m. Para el recubrimiento externo existe una amplia variedad en espesores para los diferentes tipos:

- De 2-4 mm para alquitrán de hulla
- De 4-7 mm para bituminoso
- De 1-3 mm para plástico

Estrictos requerimientos son necesarios para la tubería así como también para los otros elementos de ésta, tales como válvulas y accesorios. En lo que respecta a las válvulas no sólo la hermeticidad es importante, sino también la rigidez del cuerpo y la magnitud de la torca cuando la válvula está abierta y cerrada bajo condiciones extremas.

#### 4.2.2.3 CONSTRUCCION

La mayoría de las compañías de gas hacen uso de contratistas para el tendido de tuberías. En esta fase la revisión es la tarea más importante del futuro administrador.

Por lo general, ésta es hecha por el mismo personal de la compañía. Por ejemplo, el procedimiento de soldadura requiere de una atención especial, el procedimiento a usar deberá ser aprobado y los soldadores deberán ser calificados para asegurar que las soldaduras se apeguen a lo que dictan los estándares.

La soldadura del tipo de acero aplicado (bajo contenido de carbón) en general, es de las que no presentan problemas.

Para la revisión de las soldaduras los métodos más comúnmente utilizados son el de rayos X y el de ultrasonido, con los cuales generalmente son probadas casi el 100% de las soldaduras.

Para soldaduras defectuosas existe un método de reparación que consiste en una soldadura dúctil sólida. Sin embargo, el tipo de reparación depende del tipo de defecto, existe una preferencia de cortar las soldaduras completamente y resoldar la tubería.

Una vez que la tubería ha sido soldada, aislada, colocada en la zanja y tapada, el siguiente paso consiste en probar la tubería a presión. Pruebas para resistencia y hermeticidad son generalmente hechas con agua, la presión máxima corresponde a valores entre 90 y 100% de la resistencia mínima especificada.

Es frecuente que sea necesario hacer diferentes pruebas de presión para secciones de tubería que tienen diferentes espesores o para construcciones especiales.

#### 4.2.2.4 OPERACION Y MANTENIMIENTO

Una vez hechas las pruebas, puede comenzar el suministro de gas en la tubería. Para evitar problemas (formación de hidratos) en el período inicial de suministro de gas, frecuentemente se deben tomar medidas especiales para remover los restos de agua que pudieran haber quedado en la tubería después de la prueba hidrostática. El lavado con metanol es un método muy usado para esto. Para mantener un buen suministro de gas, es necesario tener a la tubería en óptimas condiciones. Las revisiones periódicas así como también un mantenimiento regular son necesarias para una buena operación de la tubería. El grado de inspección dependerá principalmente de la densidad de las construcciones y de si están habitadas o no.

Para limitar las consecuencias hacia los alrededores de posibles daños, los actuadores automáticos de las válvulas son frecuentemente usados para inutilizar la sección de la tubería afectada.

El control de la corrosión es un elemento esencial. Para el control de la corrosión externa la protección catódica

ca es de importancia primaria. Si el gas a transportar es corrosivo es posible monitorear la velocidad de corrosión al insertar pruebas en la línea.

#### 4.3 GAS NATURAL LICUADO

La licuefacción del gas natural provee la concentración necesaria de este medio de energía para una transportación práctica, principalmente a través de los mares, y para una pronta disponibilidad, almacenamiento conveniente, particularmente en áreas de grandes demandas en épocas determinadas, por estar localizadas a considerables distancias de las fuentes naturales. La transmisión del gas natural a través de la tubería, ya sea en fase líquida o gaseosa resulta para un gran número de naciones consumidoras muy importante, debido a la utilidad que éste tiene tanto para uso doméstico, como para uso industrial.

##### 4.3.1 Procesos de licuefacción

Una de las consideraciones más importantes en el diseño de una planta de gas natural licuado es la selección del proceso de licuefacción. Aún cuando existen muchos ciclos de refrigeración que pueden ser utilizados, los tres tipos más comunmente usados en las plantas de gas natural licuado

hoy en día son:

- Cascada
- Refrigerante mixto
- Propano - Mezcla refrigerante

Actualmente, la mayoría de los procesos de licuefacción de gas natural son variaciones o modificaciones de estos tres tipos básicos. Las plantas de licuefacción son grandes y difíciles de instalar, ya que se encuentran supeditadas a limitaciones impuestas por la fabricación y las facilidades de transporte del equipo, como por ejemplo los considerados como principales, tales como intercambiadores de calor y compresores para refrigeración. Los proyectos para la producción de gas natural licuado en gran escala requieren la subdivisión y el ensamblamiento en paralelo de varias unidades conocidas como módulos de licuefacción.

A continuación se describen los tres procesos básicos de licuefacción.

#### 4.3.1.1 CASCADA

Un ciclo típico de cascada es una combinación de etapas de compresión de vapor-refrigeración, las cuales en su mayoría utilizan tres refrigerantes: metano, etileno y propano, circulando todos ellos en subciclos cerrados, tal como se muestra en la figura 4.3. Este ciclo requiere tres com-

presores separados para los refrigerantes mencionados. Con objeto de economizar, cada subciclo deberá dividirse en varias etapas. El propano es comprimido alrededor de 15 ó 20 psia en dos etapas y condensado con aire o agua. El etileno es comprimido en dos etapas y condensado en el evaporador de baja presión de propano. El propano y el etileno son usados para preenfriar y condensar la corriente de gas natural.

El metano es utilizado para subenfriar el gas natural licuado. Este refrigerante se condensa con etileno. El metano y el propano se pueden obtener del gas natural de entrada. El hecho de que el etileno no se encuentre disponible en una planta como fluido de producción, no representa una desventaja, ya que la experiencia ha demostrado que con un buen control de pérdidas mínimas de refrigerante, se podría sostener un reemplazo poco frecuente.

Un ciclo de cascada es por lo general, el más eficiente termodinámicamente, esto es, el de menor consumo de energía. Sin embargo, esto no significa que sea el mejor, o que requiera la menor inversión de capital o que tenga el menor costo de operación.

#### 4.3.1.2 REFRIGERANTE MIXTO

A principios de la década de los sesenta, fue desarrollado el proceso de refrigeración mixta con el propósito de

perfeccionar el de cascada. Este proceso es también del tipo de compresión de vapor, que utiliza aire o agua para condensar el refrigerante. Este proceso toma ventaja del hecho de que es posible obtener una temperatura baja con un refrigerante mixto; por lo tanto, queda eliminada la necesidad de muchos compresores y evaporadores. La simplicidad de este ciclo disminuye la cantidad de controles, tubería y equipo mecánico requerido y por lo tanto disminuye el costo de inversión y de mantenimiento.

El proceso de refrigerante mixto en cascada se encuentra en operación en algunas plantas, tal y como lo muestra el diagrama de la figura 4.4. Este proceso hace uso de una mezcla de hidrocarburo con nitrógeno de un rango bastante amplio de ebullición ( $N_2$  con  $C_5$ ) como refrigerante. Todos los componentes pueden ser obtenidos en equipos separadores a partir del gas natural de entrada.

Los ciclos de refrigeración mixta son por lo general menos eficientes termodinámicamente que los ciclos de cascada.

#### 4.3.1.3 PROPANO - MEZCLA REFRIGERANTE

Un tercer proceso hace uso de propano y una mezcla refrigerante en un ciclo combinado, como se muestra en el diagrama de la figura 4.5. En este proceso, la carga refrige-

rante se divide horizontalmente a cerca de  $-30^{\circ}\text{F}$  en una porción superior absorbida por propano y una porción inferior absorbida por la mezcla refrigerante. Así como en el proceso de refrigeración mixta, esta división da como resultado una reducción en el tamaño del equipo de licuefacción.

El diseño del proceso de propano-mezcla refrigerante no puede ser clasificado como el proceso de mezcla refrigerante citado anteriormente, debido a que este representa un ciclo dual refrigerante en cascada, en el cual el fluido de menor punto de ebullición es una mezcla refrigerante, ya que la combinación en cascada con propano hace posible reducir substancialmente el rango de temperatura de ebullición de la mezcla refrigerante, lo cual mejora la eficiencia termodinámica sobre la del proceso de refrigerante mixto en cascada. El ciclo de propano enfría el gas natural a  $-30^{\circ}\text{F}$  y lo desobrecalienta pasándolo directamente al agua de enfriamiento, la cual condensa parcialmente la mezcla refrigerante. El último cuida las necesidades de enfriamiento de  $-30^{\circ}\text{F}$  a  $-262^{\circ}\text{F}$  sin un paso de condensación parcial adicional (como se contempla en el proceso directo de refrigerante mixto en cascada), la cual mejora grandemente la conveniencia operacional y el control. En conclusión, el diseñador tiene tres ciclos básicos a elegir. Con ligeras variaciones o combinaciones de estos ciclos, tendrá una multitud de posibles ciclos a elegir.

De hecho, se puede decir que para la elección del proceso de licuefacción a utilizar, no sólo se debe tomar en cuenta la eficiencia termodinámica de éste, sino que también deberán tomarse en cuenta factores tales como la disponibilidad del equipo de proceso en la región en donde se va a instalar la planta, la de los refrigerantes a utilizar, la cercanía de las reservas del gas natural, etc.

Un buen análisis de todos estos puntos dará como resultado la elección del proceso que más se adapte a las necesidades del diseñador. Cabe mencionar, que debido al enorme costo que representa la construcción de los buques-tanque de metano, el cual se incrementa diariamente, ha dado lugar a estudios y proyectos para la transportación de gas natural en forma de metanol (o de combustible químico líquido) en barcos comunes. Hasta la fecha, ninguno de estos proyectos ha dado resultados satisfactorios, y por lo tanto no es posible plantear en detalle los problemas y costo de tales operaciones. Sin embargo, existen tres puntos que merecen que se les preste especial atención:

- El metanol se produce hasta el momento en pequeñas cantidades como un químico básico. Las cantidades requeridas para utilizar metanol como combustible químico líquido son muy grandes, ya que una planta típica tendría las dimensiones de al menos 25,000

ton/día correspondientes a una planta de licuefacción de 5 billones de m<sup>3</sup>/año.

- El metanol es un producto extremadamente tóxico y su manejo requiere cuidadosas precauciones.
- La conversión de gas natural a metanol presenta pérdidas en la energía del proceso de un 40% comparadas con las de 25% para el gas natural licuado.

Los expertos que han realizado estudios al respecto, han concluido que existe una ligera ventaja con respecto al costo, al utilizar combustible químico líquido que al utilizar gas natural licuado, cuando la distancia a la que se va a transportar excede a las 7000 millas marinas (13,000 Km).

#### 4.4 ALMACENAMIENTO EN TIERRA

Los primeros tanques de doble pared puestos sobre la tierra fueron reemplazados por algún tiempo por el uso de grandes "hoyos congelados" o almacenamiento "en tierra". El más exitoso de estos fue construido en tierra relativamente suave, la cual fue recongelada mediante la circulación del refrigerante en tuberías sumidas verticalmente a una profundidad de cerca de 35 m, en un círculo de diámetro cercano a los 40 m. Con este anillo de hielo la tierra puede entonces ser excavada a una profundidad de cerca de 30 m, y la bo

ca del hoyo resultante sellada con un domo preconstruido y aislado. Después de purgarlo con nitrógeno, el gas natural licuado fue rociado directamente en el hoyo. Después de dos o tres semanas el piso del hoyo ha sido enfriado suficientemente para empezar a almacenar gas natural licuado, entonces éste es progresivamente llenado durante un período de varios meses. El uso de refrigeración mecánica para refrigerar la tierra para ese entonces puede ya ser suspendida, ya que la baja temperatura del gas natural licuado crea una pared de hielo impermeable que se desarrolla alrededor del hoyo hasta que después de un período de cerca de dos años se estabiliza a un espesor del orden de 15 m. En esta etapa la tasa de evaporación se estabiliza en un valor de cerca del 1 al 2 % del contenido del tanque por día.

Otros hoyos fueron intentados en rocas, y era de esperarse que serían fáciles de construir (ya que las paredes son más sólidas) y tendrían bajas tasas de evaporación, debido a que la conductividad de la roca es generalmente más baja que la del suelo congelado. En la práctica esto no fue posible debido a que al llenarlo con gas natural licuado se fueron haciendo fisuras propagándose continuamente al exterior, y la tasa de evaporación nunca decayó a un valor aceptable.

Los hoyos congelados son atractivos en tierras esta-

bles y además presentan la ventaja de no obstruir, pero la tasa de evaporación aún para el mejor de ellos tiene un orden de magnitud más alto que para los tanques aislados convencionales, y su mantenimiento se dificulta debido a la capa de hielo en el suelo que lo rodea, por esta causa ha decaído su preferencia.

Recientemente se han construido tanques lejos de las áreas urbanas, los cuales están hechos de doble pared e instalados sobre la tierra, siendo el tanque interior de 9% de acero niquelado. Existe un riesgo de aplastamiento de las paredes del tanque interior debido a la compactación del aislamiento de perlita pulverizada como resultado de la baja temperatura. Como medida de precaución se inserta una sábana de lana con mineral entre la pared del tanque y el aislamiento pulverizado. El techo del tanque interior no está unido a las paredes, pero comprime la mayor parte del material aislante suspendido del techo del tanque exterior.

Para los tanques grandes (mayores de 70 m de diámetro y mayores de 20 m de altura), se recomiendan paredes de concreto pretensionadas, siendo el aislamiento interno sellado por una membrana metálica.

#### 4.4.1 Puntos de seguridad en el almacenamiento del gas natural

El récord de seguridad de la mayor parte de las gran-

des instalaciones para almacenamiento de gas natural licuado construidas en los últimos 10 años ha sido muy bueno; debido a que el único accidente serio que ocurrió en 1944, permitió visualizar las consecuencias de una deficiente seguridad, este accidente cobró 135 vidas y varios cientos de lesionados. En aquel tiempo un tanque cilíndrico con una capacidad de 4248 m<sup>3</sup> de gas natural licuado, se fracturó y escapó el líquido, parte del cual inundó un área cerrada y entró a las coladeras de los lugares circunvecinos donde había numerosas fuentes de ignición. Las flamas alcanzaron una altura de cerca de 800 m. Subsecuentes fuegos dañaron un área de más de un cuarto de milla desde el lugar donde se encontraba el tanque. En las cercanías estaban tres tanques esféricos de gas natural licuado, cerca de 20 minutos después del colapso del tanque cilíndrico, el calor de la conflagración ocasionó que uno de los tanques esféricos fallara.

Años después ocurrió otro tipo de accidente, con el cual se descubrió el fenómeno conocido como "rolado", que ahora se previene cuidadosamente. Este aparece cuando el tanque ha sido colocado parcialmente lleno durante un periodo considerable de tiempo, lo que provoca un ascenso en la temperatura en el volumen del líquido, debido al enriquecimiento en los hidrocarburos ligeros. Cuando una carga adicional de gas natural licuado fue bombeada a la base del tanque

que, éste se acumuló bajo la carga original en una capa estratificada. En este punto su densidad era más grande que la de la carga original, debido a su gran contenido en metano, por lo que la temperatura de la última carga era más baja. La conducción progresiva de calor entre las capas, ocasionó que las temperaturas se igualaran, y las densidades relativas de las capas se invirtieran. El líquido resultante "rolado" causó un mezclado rápido y una agitación de la generación de vapor. Afortunadamente el sistema de alivio de presión permitió que el vapor escapara antes de que el tanque estallara, pero el aumento de presión fue considerable. En la actualidad, los tanques se llenan completamente para evitar este riesgo.

De hecho se puede decir que el manejo del gas natural presenta cuatro peligros principalmente:

- El gas natural bajo presión es una causa potencial de explosión.
- El gas natural puede provocar muerte por asfixia, es decir, la suspensión del suministro de oxígeno.
- El gas natural por contener elementos tóxicos puede provocar muerte por envenenamiento.
- El gas natural es altamente combustible y puede causar incendios fácilmente.

## CAPITULO V

## PROCESAMIENTO DEL GAS NATURAL

Para lograr el aprovechamiento del gas natural, es necesario transportarlo a los centros de procesamiento, lo que hace indispensable su acondicionamiento con el fin de evitar problemas en su transportación como son el taponamiento de líneas por la formación de hidratos y el alto grado de corrosión que ocasionan algunos de los elementos constituyentes del gas.

Desde este punto de vista, este capítulo trata de enmarcar por un lado lo que se refiere a los métodos para estimar el contenido de agua y los diferentes medios para evitar la formación de hidratos sólidos y por otro lado dar una idea general de los diferentes procesos existentes actualmente de eliminación de compuestos indeseables como son el sulfuro de hidrógeno, bióxido de carbono, sulfuro de carbonilo, cianuro de hidrógeno, etc., constituyendo con esto lo que se conoce en el panorama industrial como endulzamiento del gas natural.

## 5.1 DESHIDRATAACION

Como se dijo anteriormente, el petróleo y el gas natural se formaron a partir de sedimentos marinos, quedando atrapados a grandes presiones y temperaturas; coexistiendo en algunas ocasiones en una sola fase. Sin embargo, al extraerlos y exponerlos a las condiciones atmosféricas, se separan quedando en su estado más estable; es decir, en gas natural, crudo y agua líquida. Pero quedarán trazas en cada una de estas fases de los elementos mencionados, ya sea porque a las condiciones de presión y temperatura coexistan en alguna de las fases o porque al salir, la velocidad del flujo arrastró cierta cantidad.

En consecuencia, prácticamente todo el gas natural extraído de los yacimientos, proveniente de los cabezales de producción requerirá la eliminación de agua y/o vapor de agua contenido en el gas, para evitar la formación de hidratos en las líneas de transmisión y prevenir también la corrosión en el flujo de gas ácido para así poder enviar el gas a plantas procesadoras del mismo por un sistema adecuado de tuberías.

Para lograr el objetivo de la eliminación del agua por algún proceso, es de suma importancia determinar, por un lado, la cantidad de agua contenida en el gas natural; para

esto es necesario tener en cuenta algunos aspectos referentes al comportamiento del sistema agua-hidrocarburos y a partir de esto, establecer los métodos por los cuales se logrará estimar dicho contenido de agua. Por otro lado, deben conocerse las características básicas de los hidratos, para poder predecir las condiciones a las cuales se formarán; y lo cual servirá para establecer los rangos de operación del manejo del gas natural para evitar que la formación de dichos hidratos cause problemas en su transporte y/o procesamiento.

Inicialmente se eliminaba el agua del flujo de gas, haciendo pasar este flujo por recipientes cerrados llamados separadores, los cuales eliminaban el gas del crudo y del agua y el agua del crudo. En su forma más simple un separador de gas-crudo-agua es un tanque cerrado en el cual la fuerza de gravedad separa el gas del crudo. Básicamente, tanto el gas como el agua se separan del crudo debido a su diferencia de densidades; sin embargo, conforme el flujo de gas pasaba a través de otros equipos para su transporte, su temperatura iba disminuyendo, ocasionando la condensación de agua que existía en el gas en forma de vapor. En consecuencia, la importancia de eliminar el agua a un mínimo permisible iba aumentando y esto daba la pauta para que se desarrollaran nuevos métodos entre los cuales se pueden citar: colocar calentadores a intervalos de distancia, inyectar un inhi

bidor o algún proceso de deshidratación.

Actualmente se han aprovechado los avances logrados en absorción, adsorción y refrigeración mecánica para llevar a cabo la deshidratación; es decir que el avance radica en encontrar materiales utilizados en cada una de las operaciones unitarias que permitan la obtención de mejores condiciones de operación, mayor disminución de la cantidad de agua en el flujo de gas, mayor facilidad para regenerarlos o en su defecto que el costo de reemplazo del material sea mínimo.

#### 5.1.1 Determinación del contenido de agua

La presencia de agua en el gas natural tiene poco efecto en el comportamiento de la fase de hidrocarburos gaseosos, pero involucra varios factores importantes; por lo que en cualquier condición del sistema gaseoso debe tomarse en cuenta la prevención de la formación de hidratos y, por consiguiente, la eliminación de agua.

El agua es esencialmente insoluble en los hidrocarburos como se observa en la figura 5-1. En consecuencia, el equilibrio se establece cuando la presión del agua en la fase gaseosa es igual a la presión de vapor del agua a la temperatura del sistema. En condiciones de gas ideal la ecuación 5.1.1 expresa la relación de equilibrio. Si la fase líquida es agua la ecuación anterior se reduce a la ecuación

## 5.1.2.

$$P y_i = p_i^{\circ} x_i \quad 5.1-1$$

$$P y_i = p_{\text{agua}}^{\circ} \quad 5.1-2$$

donde:

$P$  = presión absoluta del sistema

$y_i$  = fracción mol del agua en la fase gaseosa

$p_i^{\circ}$  = presión de vapor del agua a la temperatura del sistema

Para una temperatura y presión del sistema dados, se resuelve la ecuación 5.1-2 para  $y_i$ . Dado que el agua es un compuesto polar, el uso de la ecuación 5.1-2 se limita a presiones por debajo de 50 psia.

Por otra parte, el contenido de agua de saturación es una función de la composición del gas, pero se ha encontrado que los gases dulces tienen un contenido de agua que es función de la presión y temperatura principalmente. En este caso se utilizan las figuras 5-2 y 5-3 para predecir el contenido de agua de saturación.

El error en el uso de las figuras anteriores puede ser considerable cuando se manejan gases conteniendo cantidades significativas (mayores de 5% mol) de hidrocarburos pesados,  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{S}$ . Las figuras 5-4 y 5-5 muestran que el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{CO}_2$  poseen mayor capacidad para retener el agua que el

gas natural pobre en estos compuestos. En consecuencia, un estimado muy aproximado para encontrar el contenido de agua en un gas natural amargo puede calcularse de la ecuación (5.1-3), la cual predecirá un valor máximo.

$$W = y w_{hc} + Y_1 w_1 + Y_2 w_2 \quad 5.1-3$$

donde:

$W$  = contenido de agua en el gas

$w_{hc}$  = contenido de agua de parte de hidrocarburos del gas (figs. 5-2 y 5-3)

$w_1$  = contenido de agua del  $CO_2$  (fig. 5-5)

$w_2$  = contenido de agua del  $H_2S$  (fig. 5-4)

$y$  = fracción total de hidrocarburos en el gas

$Y_1$  = fracción mol del  $CO_2$

$Y_2$  = fracción mol del  $H_2S$

La ecuación no es rigurosa, pero se desarrolló para guiar la operación con gases conteniendo más del 20% mol de  $H_2S$ , y por tanto se recomienda solamente para este propósito a falta de datos experimentales. En caso de usarse, debe considerarse como un contenido de agua máximo.

Suresh-Sharma y Campbell<sup>2</sup> han desarrollado lo que parece ser a la fecha el más riguroso y exacto procedimiento para predecir el contenido de agua en el gas, el cual se resume a continuación:

1. Calcular la presión y la temperatura críticas de la mezcla gaseosa.
2. Calcular la presión y temperatura reducidas para la mezcla gaseosa.
3. Encontrar el valor de la constante K de la figura 5-6 o calcularla por la ecuación siguiente:

$$K = \left(\frac{P_w^o}{P}\right) \left(\frac{f_w^o/P_w^o}{f_w/P}\right) (P/P_w)^{0.0049} \quad 5.1-4$$

donde:

$P_w^o$  = presión de vapor del agua a la temperatura del sistema

$P$  = presión del sistema

$f_w^o$  = fugacidad del agua a  $P_w^o$  y  $T$

$f_w$  = fugacidad del agua a  $P$  y  $T$

4. Determinar la fugacidad del agua  $f_w$  de la figura 5-7 o calcularla de la figura 5-8, usando  $P_c$  y  $T_c$  del agua.
5. Determinar el valor de  $(f/P)$  (coeficiente de fugacidad) de la figura 5-8 utilizando los parámetros reducidos del sistema gaseoso.
6. Determinar el contenido de agua por la ecuación (5.1-5)

$$y = K(f_w/f)^Z \quad 5.1-5$$

donde:

$y$  = fracción mol del agua en el vapor

$z$  = factor de compresibilidad

El cálculo del contenido de agua por el método de Suresh Sharma y Campbell para varios sistemas gaseosos amargos y dulces ha tenido un error máximo de  $\pm 5\%$ ; aplicado en un rango de 80-160°F y presiones de varios miles de psias.

Otro método útil para indicar el contenido de agua de cualquier gas es en términos del punto de rocío; el cual se define como la temperatura a la cual debe enfriarse el gas para estar saturado con respecto al vapor de agua. Dado que la deshidratación se practica frecuentemente para evitar la precipitación del agua contenida en los gases cuando se enfrían, el punto de rocío es una medida más directa de la efectividad de deshidratación que el contenido de agua absoluto.

Ya que la presión de vapor del agua en soluciones de deshidratación (por ejemplo, tri, di y etilenglicol) varía normalmente con la temperatura de la misma manera que la presión de vapor del agua pura, la efectividad de una solución dada, puede evaluarse en términos de la diferencia entre el punto de rocío del gas deshidratado y la temperatura de rocío antes del proceso de deshidratación; es decir, en términos de disminución del contenido de agua en el gas después de ser deshidratado.

### 5.1.2 Formación de hidratos

Uno de los objetivos por el cual es necesario deshidratar el gas natural proveniente del yacimiento, como se dijo anteriormente, es evitar la formación de hidratos en las líneas de transmisión del mismo. Ya que, uno de los problemas que presenta la formación de hidratos en el flujo del gas es la posibilidad de taponar completamente válvulas y líneas de tubería, obstruyendo el flujo de las mismas (fig. 5-9). Otro problema similar es el taponamiento temporal de una línea o válvula con una presión elevada, ejercida sobre el taponamiento. Si el hidrato sólido se elimina por causa de esta presión ejercida, la tubería corre el riesgo de romperse, especialmente en las bridas. Por tanto, la formación de hidratos es un problema indeseable que debe evitarse tanto como sea posible.

Un hidrato es un sólido de estructura diferente a la del hielo, el cual es un sólido cristalino. Un hidrato es una forma de un compuesto químico llamado clatrato (término usado para denotar compuestos que pueden existir en forma estable sin ser en realidad una verdadera combinación química de las moléculas involucradas); es decir, es un enrejado de agua con una serie de espacios abiertos entre los intersticios. El hidrato puede permanecer como sólido estable, sólo si estos espacios se llenan con moléculas de gas tales como

metano, etano,  $H_2S$ ,  $CO_2$  y moléculas de tamaño semejante.

Los hidratos tienden a formar interfases agua-gas con la mayoría de las moléculas que se encuentran en solución en la fase del agua. En consecuencia, el  $H_2S$  y el  $CO_2$  aceleran la formación de hidratos, ya que son más solubles en el agua que los hidrocarburos. De aquí la importancia que representa el tratar el gas natural amargo por procesos, cuyo objetivo se enfoca precisamente en la eliminación del  $H_2S$  y el  $CO_2$  para proporcionar un gas dulce.

Una vez que se ha establecido lo que es un hidrato y la problemática que representa su formación en las líneas de transmisión del gas natural, es importante conocer las condiciones (presión y temperatura) a las cuales se formará dicho compuesto indeseable, lo que implica establecer procedimientos de cálculo para obtener esas condiciones y de esta forma establecer los rangos de operación para el manejo del gas natural.

Como primera aproximación, existen gráficas en donde se presentan datos que pueden utilizarse para estimar las condiciones a las cuales se formarán los hidratos. Por ejemplo, la figura 5-10 muestra la presión a la cual se formará el hidrato, conociendo la temperatura y la densidad relativa del gas.

En el caso de las figuras 5-11 a 5-15 se observa la expansión a la cual un gas natural puede someterse sin formación de hidratos, dependiendo de la densidad relativa del gas y de la temperatura.

Por otra parte, un método para predecir las condiciones de formación de un hidrato utiliza las constantes de equilibrio vapor-sólido. Este método se basa en las condiciones a las cuales los gases desprendidos durante la descomposición de los hidratos del gas natural aumentan su densidad y por lo tanto se asemejan a soluciones sólidas.

Estas constantes de equilibrio vapor-sólido, determinadas empíricamente se definen de la siguiente manera:

$$K_{v-s} = \frac{y}{x_s} \quad 5.1-6$$

donde:

$y$  = fracción mol del hidrocarburo en el gas en base  
seca

$x_s$  = fracción mol del hidrocarburo en el sólido en ba  
se seca

Las constantes de equilibrio vapor-sólido se muestran en las figuras 5-16 a 5-21. En presencia de hidrocarburos ligeros, como el n-butano a bajas concentraciones ( $\leq 5\%$  mol) las constantes de equilibrio pueden considerarse iguales a las del etano, ya que se sabe experimentalmente que el n-butano no forma hidrato consigo mismo, sino que participa en la formación de hidratos con gases más ligeros. Por otro lado, las constantes de los hidrocarburos más pesados que el n-butano se consideran infinitas, debido a que sus moléculas

son demasiado grandes para formar hidratos.

También se considera en las gráficas que las constantes de equilibrio son función de la temperatura y presión únicamente.

Una vez definidas las constantes de equilibrio y las consideraciones que de ellas se hacen, resta únicamente proponer el método en el cual se utilizan para encontrar las condiciones de formación del hidrato, que a continuación se expone.

• Método para calcular la presión de formación del hidrato

1. Obtener la fracción mol en el gas de cada uno de los componentes.
2. A una temperatura dada, suponer una presión.
3. Con las condiciones del punto anterior, se encuentran las constantes de equilibrio para cada uno de los componentes del gas natural.
4. De acuerdo a la definición de la constante de equilibrio calcular  $x_s$  para cada uno de los componentes en el gas natural.
5. Si  $\sum x_s = 1 \rightarrow P(\text{supuesta}) = P(\text{formación del hidrato})$ .
6. Si  $\sum x_s \neq 1$ , regresar al punto número 2.

Un caso importante para mencionarse aparte, es la presencia de  $H_2S$  en el gas, la cual no debe ignorarse en la de-

terminación de las condiciones de formación del hidrato, para lo cual la constante de equilibrio se muestra en la figura 5-21, siendo a concentraciones de 15 a 20% mol de  $H_2S$  en el gas. Cuando las concentraciones del gas son mayores o igual a 30% mol, los hidratos se formarán a la misma temperatura que el  $H_2S$  puro.

- Método para calcular la temperatura de formación del hidrato

El método anterior es útil para encontrar la presión, sin embargo, es tedioso el cálculo, además de disminuir la exactitud a presiones por encima de 1000 psia. En consecuencia, Trekell y Campbell han desarrollado curvas de adición simple para presiones de 1000 a 10,000 psia, las cuales se muestran en las figuras 5-22 a 5-30. Por lo tanto, el objetivo es desarrollar una gráfica de la temperatura de formación del hidrato contra la presión del sistema a partir de la composición del gas.

Este método muestra, por ejemplo, que el n-butano no es igual al etano a concentraciones mayores del 5% mol, mostrando que a presiones de 2000 psia el n-butano incrementa el punto de formación del hidrato ligeramente y a 3000 psia o más, disminuye el punto de formación del hidrato ligeramente, lo cual se atribuye a la deformación de la estructura de la red, la que cambia de forma.

El método propuesto es el siguiente:

1. Usando la carta de predicción de 1000 psia (fig. 5-22), determinar la temperatura de formación del hidrato sumando algebraicamente los desplazamientos de temperatura ( $\Delta T$ ). Utilizando el análisis de gas seco, sumar los valores de  $\Delta T$  encontrados en las abscisas a la temperatura del hidrato de metano dada en la figura.
2. Corregir la temperatura anterior por el efecto del pentano e hidrocarburos más pesados por medio de las figuras 5-29 y 5-30, utilizando el % en mol del pentano e hidrocarburos más pesados y la ecuación siguiente para obtener el incremento  $\Delta T$ .

$$\frac{(Y_{C_5} +) (100)}{1 - Y_{C_1} - Y_{C_5} +} \quad 5.1-7$$

3. Repetir los dos pasos anteriores para presiones mayores de 2000 psia hasta que se alcance la presión del punto de rocfo del hidrocarburo o el límite superior de 10,000 psia.
4. Graficar la temperatura calculada vs. presión y ajustar una curva con los puntos obtenidos.

Los datos experimentales para el  $H_2S$  y  $CO_2$  muestran poca influencia en la determinación de la temperatura de formación del hidrato para gases naturales conteniendo cantida-

des normales de hidrocarburos; despreciando por consiguiente la corrección hecha para los mismos.

Por último, queda mencionar las condiciones que favorecen la formación de hidratos.

Consideraciones primarias:

- a) El gas debe estar por debajo de su punto de rocío en presencia de agua.
- b) Baja temperatura.
- c) Presión alta.

Consideraciones secundarias:

- a) Velocidades del fluido elevadas.
- b) Pulsaciones de presión.
- c) Cualquier tipo de agitación.
- d) Introducción de un pequeño cristal del hidrato.

### 5.1.3 Métodos para prevenir la formación de hidratos

#### 5.1.3.1 METODO POR CALENTAMIENTO

En algunas situaciones es más barato calentar el flujo de gas por encima de la temperatura ambiente con calentadores, que utilizar otros métodos para controlar la formación de hidratos. La inversión inicial del equipo de calentamiento es menor que la de una unidad de deshidratación, siempre que el combustible para operar los calentadores esté

disponible; este método es relativamente simple y requiere poco mantenimiento.

Una desventaja de los calentadores es que no eliminan el vapor de agua, el cual origina la formación de hidratos y debe por tanto calentarse repetidamente en cada punto del sistema donde es posible la formación de hidratos. Otra desventaja es que en tuberías de gran longitud, la temperatura del gas disminuirá, teniendo posible condensación del agua la cual deberá eliminarse periódicamente.

Generalmente se utilizan dos tipos de calentadores: el calentador de fuego directo, el cual opera por calentamiento directo a la tubería con una flama dentro de un intercambiador cerrado. El calentamiento indirecto se lleva a cabo pasando la línea de gas a través de tanques conteniendo algún líquido de calentamiento, por ejemplo, agua o aceite; este tipo de calentador es el más empleado debido a que es más fácil tener en una instalación industrial alguna línea apropiada con una temperatura tal, que pueda emplearse para calentar la tubería del gas, que destinar un equipo de calentamiento directo, el cual requiere un combustible.

#### 5.1.3.2 METODO POR INYECCION DE INHIBIDORES

Inyectar un inhibidor en el gas ayuda a prevenir la formación de hidratos, por el abatimiento del punto de conge

lación del agua; actúa de la misma manera que cuando se añade un anticongelante al agua de un radiador de automóvil, para evitar que ésta se congele. Se puede utilizar para este fin glicol, metanol, amoniaco y salmuera; sin embargo, los más utilizados son los dos primeros.

La inhibición de la formación de hidratos se basa en el fenómeno de la disminución del punto de congelación de un disolvente por la adición de un soluto. Por consiguiente, la temperatura de congelación de una solución depende del equilibrio del solvente en la solución con el disolvente sólido puro.

Haciendo la deducción de una expresión matemática a partir de la condición de que el potencial químico del solvente en solución  $\mu(T,P,x)$  se iguala con el potencial químico del sólido puro (solvente sólido)  $\mu(T,P)$ , se llega a la siguiente ecuación:

$$\mu(T,P,x) = \mu(T,P) + \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \ln x}{\Delta H_{\text{fusión}}} \quad 5.1-8$$

donde se relaciona la temperatura de congelación de una solución ideal ( $T$ ) con la temperatura del disolvente puro ( $T_0$ ), el calor de fusión del disolvente y la fracción molar del disolvente en la solución ( $x$ ). Si la solución está diluida, la relación entre la temperatura de congelación y la composición de una solución puede simplificarse considerablemente a

la siguiente ecuación:

$$\theta_f = K_f m \quad 5.1-9$$

donde:

- $\theta_f$  = la disminución de la temperatura de congelación  
 $K_f$  = constante de la disminución de la temperatura de congelación o constante crioscópica  
 $m$  = molalidad del soluto en la solución

Si  $w_2$  gramos de un soluto de peso molecular  $M_2$ , se disuelve en  $w$  gramos de disolvente, la molalidad del soluto será  $m = 1000 w_2/w M_2$ ; el cual si se substituye en la ecuación (5.1-9) y se resuelve para  $w_2$ , se obtiene:

$$w_2 = \frac{M_2 \theta_f w}{1000 K_f} \quad 5.1-10$$

la cual expresa la cantidad de soluto que debe estar presente en una solución para conseguir una disminución en la temperatura de congelación del disolvente  $\theta_f$ .

La secuencia de cálculo para obtener la cantidad de metanol o glicol que debe inyectarse es como sigue:

1. Determinar la temperatura de formación del hidrato en el gas.
2. Elegir o establecer la mínima temperatura posible en el sistema.
3. Calcular la cantidad de agua líquida presente a la tempe

ratura establecida en el paso 2, utilizando el punto de rocío del agua a esa temperatura y una correlación del contenido de agua.

4. A partir de la ecuación (5.1-10), con  $K_f = 1.86^\circ\text{K-Kg/g-mol}$  (constante crioscópica del agua) y  $\theta_f$  igual a la temperatura del paso 1 menos la temperatura del paso 2, se calcula la cantidad de soluto en solución.
5. Si se utiliza metanol se debe corregir por la cantidad perdida en la fase vapor. Para esto puede utilizarse la figura 5-31, en donde a partir de la presión y la temperatura (del paso 2) se puede obtener el cociente de la cantidad de metanol entre el % en peso de metanol en el agua líquida (obtenida del paso 4).
6. La relación total de inyección es igual a la suma de la cantidad de metanol encontrada en el paso 4 más la cantidad encontrada en el paso 5.

NOTA: Si se utiliza algún glicol no se necesita corregir por vaporización, ya que tiene una presión de vapor demasiado baja. Experimentalmente se ha observado que las pérdidas de glicol por vaporización son del orden de 0.025 gal/MMscf, lo cual nos da una justificación para la consideración tomada inicialmente.

- Inyección de glicol

A temperaturas muy bajas la relación de inyección debe ser tal, que la mezcla de glicol-agua no se congele. Por consiguiente, se deben verificar los cálculos de manera que la concentración de glicol esté dentro de los límites siguientes:

Temperatura (°F)	% peso de glicol en la solución		
	EG	DEG	TEG
-10	40-93	48-91	49-92
-20	45-91	52-88	53-90
-30	49-88	56-85	57-88
-40	53-84	-	60-86
-50	56-81	-	-

El glicol debe inyectarse en el punto donde el gas húmedo alcance las condiciones necesarias para la formación de hidratos. Haciendo esta inyección en flujos de gas turbulentos, debido a que como se vaporiza muy poco, se mezcla poca cantidad de glicol con el gas pudiendo no funcionar efectivamente como inhibidor. Por lo tanto, inyectando el glicol en un flujo turbulento puede dispersarse y ponerse en contacto con el vapor de agua.

El glicol y el agua absorbida se separan del flujo de gas, junto con hidrocarburos líquidos. La solución glicol-agua e hidrocarburos líquidos emulsificarán cuando se agiten o cuando se vacíen de una presión mayor a una presión menor.

Sin embargo, debe tenerse mucho cuidado en el diseño del separador, para permitir la recuperación completa del glicol para regenerarse y recircularse.

Por último, el regenerador en el sistema de inyección de glicol debe operar para producir una solución de glicol regenerado que tenga un punto de congelamiento por debajo de la temperatura mínima a la que opere el sistema. Para esto pueden consultarse gráficas como la figura 5-32 que muestra los puntos de congelamiento de soluciones agua-glicol a varias concentraciones.

- Inyección de metanol

El metanol se utiliza también para prevenir la formación de hidratos; puede inyectarse continua o intermitentemente en el sistema de recolección del gas natural o líneas de transmisión. En operaciones de las plantas procesadoras de gas natural, se usa por lo general la inyección intermitente de metanol, donde la acumulación de hidratos es lenta.

Actualmente la inyección continua de metanol se ha utilizado en gran escala para eliminar los regeneradores y simplificar las operaciones en sitios lejanos como lo son las instalaciones costa afuera.

Hammerschmidt<sup>7</sup> encontró una ecuación, la cual expresa la mínima relación de inyección de metanol y la que puede

servir a la vez como contraste con el método expuesto inicialmente. La ecuación es la siguiente:

$$d = \frac{2335 W}{100 M - M W} \quad 5.1-11$$

donde:

d = descenso del punto de formación del hidrato °F

M = peso molecular del metanol inyectado

W = % en peso del metanol en la fase líquida

Por último, debe tenerse en cuenta que el metanol puede causar problemas en las subsecuentes plantas procesadoras; por lo que es importante tener conocimiento de si el flujo de alimentación contiene este inhibidor, para tomar las precauciones pertinentes.

#### 5.1.3.3 METODO DE ABSORCION POR LIQUIDOS HIGROSCOPICOS

La glicerina fue uno de los primeros líquidos usados para secar gas combustible y en 1929 Tupholme diseñó una planta utilizada para el gas de la ciudad. Las soluciones del cloruro de calcio fueron el primer líquido usado para gas natural a principios de los años 1930. El DEG (dietilenglicol) se usó por primera vez en el otoño de 1936, siendo probada su efectividad junto con soluciones parecidas como el TEG (trietilenglicol) en septiembre de 1957; a partir de esta fecha, se estimó que había al menos 5000 plantas de des

hidratación de gas natural en Canadá y Estados Unidos.

En 1966, el TEG llegó a ser la solución industrial estándar para la deshidratación del gas natural; sin embargo, se emplean otros glicoles donde existen los requerimientos a bajo costo. Por otra parte, las mezclas representan productos impuros de las operaciones de manufactura y son por consiguiente más baratos que el DEG, TEG y T<sub>4</sub>EG altamente puros, pero también son significativamente menos efectivos que los mismos compuestos puros. En resumen, el DEG, TEG, T<sub>4</sub>EG y las mezclas de glicoles han encontrado gran aplicación en la deshidratación del gas natural.

Cabe mencionar que el ácido sulfúrico es un excelente agente desecante, pero debido a su extrema corrosividad, su uso se limita a aplicaciones especiales y que muchos líquidos poseen propiedades desecantes, incluyendo soluciones de hidróxido de sodio o calcio y haluros de metales; sin embargo, estos materiales no son usados a escala industrial todavía.

Los datos de las propiedades físicas de los diferentes glicoles se dan en la tabla 5-1. Asimismo, se presenta una tabla en la cual se mencionan las ventajas y desventajas para algunos de los líquidos empleados para la deshidratación del gas natural por absorción (tabla 5-2).

- Descripción del proceso

La mayoría de las unidades de deshidratación que utilizan absorción, emplean TEG debido a que posee mejores características, aunque existen unidades empleando algún otro glicol. De cualquier forma, el proceso utilizado para deshidratar un gas natural es el mismo, sea cual fuere el desecante líquido utilizado, el cual se describe a continuación, teniendo como base el proceso mostrado en la figura 5-33, el cual incluye regeneración al vacío, ya que es típico de una gran instalación donde se requiere máxima deshidratación.

El gas húmedo (conteniendo agua) entra a un lavador, donde se eliminan grandes cantidades de agua, hidrocarburos o agua salada, las cuales, de no ser eliminadas, provocan pérdidas excesivas de glicol, reduciendo la eficiencia e incrementando el mantenimiento. Después entra a una columna de absorción en donde se pone en contacto el gas con una solución de glicol conteniendo de 1 a 5% en peso de agua (glicol pobre) a contracorriente. El agua que es absorbida, diluye el glicol y por tanto la solución diluida (glicol rico) debe reconcentrarse antes de volverse a usar en el absorbedor. El glicol rico pasa a un intercambiador glicol pobre-glicol rico, donde se calienta para entrar posteriormente a un tanque flash en donde se eliminan los hidrocarburos que pudo haber absorbido la solución. A continuación, la corriente

de glicol rico pasa a través de un filtro cuya función es eliminar la suciedad, herrumbre y materiales de reacción; debe instalarse con una corriente de desvío (by-pass) para facilitar su reemplazo.

En seguida el glicol rico se reconcentra por destilación en el regenerador, el cual puede ser calentado directa o indirectamente. Dado que existe una gran diferencia de puntos de ebullición entre el agua y el glicol utilizado, puede emplearse una columna relativamente corta. Por otro lado, debe alimentarse agua de reflujo en el domo de la columna para llevar a cabo la rectificación de los vapores y minimizar al mismo tiempo las pérdidas de glicol. En este diagrama de flujo, el vapor que abandona la columna debe condensarse casi en su totalidad para minimizar la carga en la bomba de vacío y una porción de este condensado se retorna a la columna como reflujo. Cabe señalar que con regeneradores a presión atmosférica, es común condensar sólo la cantidad de agua requerida para el reflujo.

El glicol reconcentrado (glicol pobre) pasa a un tanque acumulador, el cual alimenta a una bomba que impulsa el glicol a través de un intercambiador glicol pobre-glicol rico (donde se enfría) para alimentarlo al domo del absorbedor.

El grado de deshidratación que puede obtenerse con una solución de glicol es dependiente primeramente del agua

que es eliminada de la solución en el regenerador. Para reducir el contenido de agua de las soluciones a un valor sin utilizar temperaturas excesivamente elevadas, es común utilizar regeneración al vacfo como se mostró en la descripción del proceso. Una segunda alternativa es emplear un vapor de desorción inerte junto con el calor para regenerar la solución. El mismo gas natural desorbido se ha empleado para plantas de deshidratación.

En las unidades de gas natural se aumenta una columna de desorción de gas después del rehervidor. El rehervidor se opera para producir aproximadamente 99% de TEG. Esta solución se alimenta a la columna donde se pone en contacto a contracorriente con el gas de desorción inerte seco para lograr una concentración del 99.9% de TEG. Existen gráficas como la figura 5-4 que permiten estimar la cantidad de gas de desorción requerido para obtener una concentración dada de TEG regenerado.

- Velocidad de circulación del glicol

La velocidad de circulación del glicol dentro del absorbedor varía de 2 a 5 gal de glicol/lb de agua a ser eliminada. Sin embargo, la cantidad de glicol a circularse depende de la concentración de la solución de glicol pobre y el número de platos en el absorbedor. Para esto existen gráficas como las figuras 5-35, 5-36 y 5-37 que indican el efecto

de la velocidad de circulación del glicol sobre la depresión en el punto de rocío a diferente número de platos. Puede observarse que el efecto que causa la velocidad de circulación sobre la depresión en el punto de rocío disminuye después de cierto punto. Esto es importante desde el punto de vista económico de la unidad de glicol, ya que es proporcional a la velocidad de circulación del glicol; la mayoría de las unidades estándar utilizan una velocidad de circulación igual a la mencionada anteriormente.

- Problemas de operación

Los principales problemas de operación presentados durante la deshidratación del gas natural son los siguientes:

a) Espuma. Este problema posiblemente es el más común. El glicol tiende a espumarse en virtud de su viscosidad, esta tendencia es incrementada por los hidrocarburos (particularmente los aromáticos), la presencia de pequeñas partículas sólidas y contaminantes. Las pérdidas por espuma pueden minimizarse por eliminadores de niebla; en la mayoría de los casos se colocan dos en serie y en algunos casos un tercero representa alguna ventaja. Por otro lado, el lodo de perforación, corrosión de subproductos, productos de degradación del glicol facilitan la formación de una espuma estable y en consecuencia se recomienda el uso de filtros.

Por último, en casos extremos se requiere de un inhi-

bidor de espuma como lo es el trioctilfosfato, el cual se añade al glicol para mantener una concentración de 500 ppm. Sin embargo, debe tenerse precaución, dado que un exceso de inhibidor puede llegar a ayudar a la formación de espuma.

b) Corrosión. Los glicoles reaccionan con compuestos de azufre para formar productos indeseables de degradación, pudiéndose controlar con una buena filtración y recuperación del glicol. Otra medida que ayuda para la prevención de corrosión es mantener el pH de la solución de glicol entre 6 y 9 por medio de materiales apropiados como bases químicas. También pueden agregarse inhibidores de corrosión, los cuales cubren las superficies del material evitando así la corrosión.

c) Separación inadecuada antes del absorbedor. No se puede llevar a cabo una deshidratación eficiente si no se coloca un separador efectivo para el gas de entrada, ya que en caso de existir agua salada en el flujo provocará que se adhiera en diferentes partes de los equipos. Por tanto, un separador efectivo debe eliminar entre otros, lodo de perforación, inhibidores de corrosión, suciedad de la tubería, sólidos, etc.

d) Enfriamiento inadecuado del glicol pobre. El glicol pobre no debe tener una temperatura superior a 140°F; se

prefiere en un rango de 125 - 130°F en grandes unidades donde la espuma y/o las pérdidas son importantes. Por lo tanto, en varios procesos se adiciona un enfriador a la corriente de glicol pobre, aparte del intercambiador convencional glicol pobre-glicol rico, siendo esta medida una acertada inversión.

#### 5.1.3.4 ADSORCION POR DESECANTES SOLIDOS ACTIVADOS

Las unidades de adsorción son de suma importancia en el tratamiento del gas, debido a que forman la base para los procesos comerciales que eliminan vapor de agua, disolventes orgánicos y otras impurezas en fase vapor.

En la adsorción, los materiales se concentran en la superficie de un sólido como resultado de las fuerzas existentes en la misma superficie. Dado que la cantidad de material adsorbido está relacionado directamente con el área superficial disponible para la adsorción, los adsorbentes comerciales son generalmente materiales preparados para poseer una gran área superficial por unidad de peso ( $\text{ft}^2/\text{lb}$ ). Las partículas adsorbentes para el tratamiento del gas pueden ser de formas irregulares o formas definidas como tabletas o esferas. Estas partículas tienen la capacidad de concentrar selectivamente las impurezas del gas en su superficie, mientras que el gas purificado pasa a través del lecho.

La naturaleza de las fuerzas que mantienen ciertas moléculas en la superficie sólida no se entiende todavía perfectamente y por lo tanto se han propuesto numerosas teorías para explicar el fenómeno. La teoría más familiar es la descrita por Langmuir, quien propone que las fuerzas actuando en la adsorción son similares en naturaleza a las involucradas en una reacción química. Se considera que existen sitios de valencia residual sobre la superficie de los cristales sólidos. Cuando una molécula adsorbible de la fase gaseosa pasa a ocupar un sitio disponible, la molécula permanecerá sobre la superficie en lugar de permanecer en el gas.

Cuando se inicia la adsorción existe un gran número de sitios activos y el número de moléculas que se adhiere excede el número de moléculas que abandonan la superficie. Y conforme la superficie se cubre, la probabilidad de una molécula en el gas para encontrar un sitio desocupado disminuye, hasta que finalmente la velocidad de adherencia de las moléculas es igual a la velocidad de abandono de las mismas sobre la superficie, lo cual representa la condición de equilibrio.

De acuerdo con la teoría de Langmuir, el material adsorbido se mantiene sobre la superficie formando una única capa, aunque se reconoce que estas moléculas adsorbidas pueden tener campos de fuerzas cambiando de tal manera que pue-

dan atraer más moléculas para formar una segunda y tercera capa. El mecanismo de adsorción postulado por Langmuir requiere que la cantidad en el equilibrio de un compuesto adsorbido de un gas aumente con el incremento de la presión del gas, pero a una velocidad continuamente decreciente, por lo que las isothermas de equilibrio de esta forma son similares a las isothermas de Langmuir.

Las fuerzas que mantienen las moléculas adsorbidas sobre la superficie pueden ser bastante débiles, parecidas a aquellas que causan que las moléculas se unan para formar la fase líquida o demasiado fuertes como para que el material adsorbido no pueda eliminarse sin llevar a cabo un cambio químico. Aparentemente las fuerzas débiles o de Van Der Waals son las responsables de la mayor parte del fenómeno de adsorción, lo cual explica por qué en general los compuestos que poseen una presión de vapor baja se adsorben en mayor cantidad que los gases relativamente no condensables.

El tipo químico de adsorción denominado también quimisorción, es de menor importancia en los procesos de adsorción industrial. Siendo un ejemplo de quimisorción, la adsorción de oxígeno sobre el carbón a temperaturas por encima de 0°C. Y cuando se intenta desorber el oxígeno por elevación de la temperatura, se libera en forma de óxido de carbón.

Cuando un componente en fase vapor se concentra sobre el sólido por adherencia en su superficie, aunque la superficie consista en el interior de microporos, el fenómeno se denomina adsorción. De otra forma, cuando ocurre penetración en la estructura sólida o semisólida y produce una solución sólida, el fenómeno se denomina absorción.

Aunque la adsorción puede practicarse con varias composiciones de sólidos, la gran mayoría de adsorbentes de deshidratación se basan en alguna forma de sílica, alúmina (incluyendo bauxita) o ciertos silicatos (los llamados tamices moleculares).

El gas debe pasarse a través de un lecho de material adsorbente a una velocidad constante, con caída de presión y otros requerimientos y bajo condiciones que permitan la transferencia del material requerido.

El lecho llegará a estar cargado con la impureza y se deberá descargar para eliminarse, reutilizarse o regenerarse en el mismo lugar. Se utiliza calor o un vapor de desorción cuando la regeneración se lleva a cabo en el mismo lugar.

La mayoría de las operaciones de adsorción utilizan lechos fijos; sin embargo, también se han desarrollado procesos en donde se utilizan lechos fluidizados o movibles, los cuales son de interés para plantas operando a baja presión y

gran capacidad. Otra innovación a los procesos es el uso de la reducción en la presión del sistema para eliminar el material adsorbido del lecho durante el ciclo de regeneración. Este proceso, llamado adsorción con cambio de presión, se aplica solamente a operaciones en donde la adsorción se lleva a cabo a altas presiones.

Por otra parte, existe un gran número de materiales sólidos que eliminan el vapor de agua del gas; algunos lo hacen por reacción química, otros por la formación de compuestos hidratados y un tercer grupo por adsorción como se describió anteriormente, el cual es de gran importancia para procesos comerciales de deshidratación de gas. Los adsorbentes comúnmente usados para la deshidratación son:

- a) Sílica gel
- b) Gránulos de sílica
- c) Alúmina activada
- d) Esferas de gel aluminio
- e) Bauxita activada
- f) Tamices moleculares

Las propiedades físicas importantes para cada uno de los desecantes típicos se enlistan en la tabla 5-3 y en la figura 5-38 se presentan datos de la capacidad de adsorción de agua en el equilibrio para diferentes adsorbentes sólidos

en función de su humedad relativa. A continuación se dan algunos puntos de interés que se deben conocer de cada tipo de adsorbente; para de esta manera tener un panorama de las limitaciones y beneficios que proporcionan.

a) Sílica gel

La sílica gel está disponible comercialmente como material en polvo o granular de varios rangos de tamaño. Las partículas individuales tienen una apariencia vidriosa parecida al cuarzo triturado. El material puede presentarse por la fórmula  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; se produce por la reacción que se lleva a cabo con silicato de sodio y ácido sulfúrico, coagulando la mezcla en hidrogel, lavando esta mezcla para eliminar el sulfato de sodio y secando el hidrogel para producir el adsorbente comercial. El producto final es altamente poroso, con poros de diámetro promedio de  $4 \times 10^{-7}$  cm.

Un análisis químico en base seca de la sílica-gel comercial puede observarse en la tabla 5-4. La presión parcial de equilibrio del vapor de agua sobre sílica-gel conteniendo varias concentraciones de agua adsorbida se muestra en la figura 5-39. Esta figura está basada en los datos reportados de Taylor-Hubard, extrapolados para cubrir el rango faltante por medio de la relación de Freundlich:

$$W = K C^n$$

5.1-12

donde:

W = concentración del agua en la sílica-gel

C = concentración o presión parcial del agua en la fase gaseosa

K, n = constantes

En esta figura el contenido de agua residual de sílica-gel se incluye en el peso del desecante. Esta cantidad de agua, la cual representa el 6% del peso del adsorbente, puede eliminarse por calentamiento a 1750°F por 30 minutos, pero no puede eliminarse a temperaturas convencionales de regeneración.

b) Esferas en base sílica (Mobil Sorbead)

El mobil sorbead es un material silicoso, sólido y químicamente inerte en forma de esferas uniformes de diámetro promedio de 0.14 in. Las partículas son duras y transparentes, aunque tienen un alto porcentaje de porosidad interna. La superficie de adsorción del mobil sorbead es alrededor de 3 millones de  $\text{ft}^2/\text{lb}$ . Su capacidad de adsorción en base a una libra de material es esencialmente idéntica a la sílica gel convencional; sin embargo, debido a su mayor peso por pie cúbico tiene mayor capacidad por unidad de volumen.

Debido a su forma esferoidal y su resistencia mecánica

ca, Mobil Sorbead es más resistente a la abrasión por agitación que la sílica-gel convencional. Sin embargo, es susceptible a quebrarse si se pone en contacto con agua líquida. Para evitar su deterioro se recomienda un desecante buffer para la porción del lecho cercano a la entrada del gas; éste puede ser cualquier desecante sólido que no sea susceptible al agua líquida.

c) Alúmina activada

La alúmina activada es esencialmente una forma de óxido de aluminio amorfa, porosa y parcialmente hidratada conteniendo pequeñas cantidades de otros materiales. Un análisis típico de la alúmina activada se presenta en la tabla 5-5. Las partículas de alúmina activada tienen una densidad global de  $52 \text{ lb/ft}^3$ . Y se sabe además que el volumen ocupado por los poros en una partícula de alúmina es cerca del 51%, lo cual indica el grado de porosidad.

d) Esferas de gel-alúmina (alúmina activada  
ALCOA H-151)

Este material fue desarrollado por Aluminium Company of America para obtener un material con mayor capacidad de adsorción. La fabricación de alúmina tipo gel involucra el mezclado de una solución de aluminato de sodio con una solución de bicarbonato de sodio y acompañada por filtración, lavado, secado y activación de la masa gelatinosa. La versión

original del nuevo material fue tener una mayor capacidad de adsorción para el agua comparada con la alúmina activada; sin embargo, no resultó en forma granular debido a la ruptura de sus partículas y para enfrentar, a la vez de perfeccionar, la apariencia y funcionamiento del producto se desarrolló un método para formar esferas de alúmina tipo gel, el cual se ofrece actualmente en esferas de diámetro 1/4 y 1/8 in. Los datos de capacidad de adsorción de agua para la alúmina activada H-151 se presentan en la figura 5-38, junto con datos de otros adsorbentes. Como puede verse, la capacidad de equilibrio de la alúmina tipo gel es intermedia entre la alúmina activada y la sílica-gel.

e) Bauxita activada

La bauxita activada usada para la deshidratación se presenta generalmente como gránulos duros de color café-rojizo. Este material se hace por calentamiento bajo condiciones controladas de la bauxita natural para vaporizar el agua de la alúmina hidratada, ya que el principal componente del mineral de bauxita es el trihidrato de aluminio. Después de la activación, la bauxita activada típica (Florite) tiene la composición dada en la tabla 5-6. La principal ventaja de la bauxita activada es su bajo costo comparado con los desecantes sintéticos; tiene además la ventaja de resistir la ruptura en presencia de agua líquida y a pesar de su bajo

costo es capaz de producir puntos de rocío extremadamente bajos. Su principal desventaja es su menor capacidad de adsorción de agua que los otros desecantes.

f) Tamices moleculares

Aunque los adsorbentes de tamices moleculares se conocen desde hace varios años, este tipo de material no llegó a ser de importancia comercial hasta la introducción de tamices moleculares sintéticos por Union Carbide Corporation en 1954. Los tamices moleculares difieren de los adsorbentes convencionales primeramente por su capacidad para adsorber pequeñas moléculas y excluir otras de mayor tamaño, de manera que puede llevarse a cabo la separación basada en la diferencia de tamaño a nivel molecular. Poseen una propiedad adicional, que es la relativa alta capacidad de adsorción a bajas concentraciones de material a ser adsorbido y tienen además una gran afinidad por compuestos de tipo polar. Los tamices moleculares comerciales son aluminosilicatos cristalinos de calcio, sodio y potasio, los cuales se activan por calentamiento. Los cristales tienen una estructura cúbica que no se deforma por el calor, de manera que la activación proporciona una red geométrica de cavidades conectadas mediante poros. Los poros son de dimensiones moleculares, en el rango de 12 a 50 billonésimas de una pulgada de diámetro y es lo que causa la acción de tamizado de estos materiales.

Las propiedades de cinco tipos de tamices moleculares ofrecidos por la Union Carbide Corporation se enlistan en la tabla 5-7. Todos estos tamices son excelentes desecantes para gas; sin embargo, como se indica en la tabla, bajo ciertas condiciones específicas se prefieren ciertos tipos de tamices por sus propiedades especiales. Por ejemplo, los tipos AW-300 y AW-500 se utilizan para deshidratación, requiriendo resistencia a componentes ácidos contenidos en el fluido a tratarse.

Una de las principales aplicaciones de los tamices moleculares es el secado del gas natural antes del procesamiento criogénico, donde se requieren bajos puntos de rocío; también se utiliza para la extracción criogénica de helio y la recuperación de etano a partir del gas natural.

Aunque los tamices moleculares son más caros que otros adsorbentes, ofrecen las siguientes ventajas:

- Proporcionan una buena capacidad con gases de baja humedad relativa
- Son aplicables a gases de temperatura elevada
- Pueden utilizarse para adsorber agua selectivamente
- Pueden utilizarse para eliminar impurezas seleccionadas

- Pueden utilizarse para secado adiabático
- Proporcionan puntos de rocío extremadamente bajos
- No son dañados por el agua líquida

La capacidad de adsorción de agua en el equilibrio a 25°C del tamiz molecular tipo 5A se presenta en la figura 5-38 junto con las curvas de otros adsorbentes. El efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción en el equilibrio del tamiz molecular tipo 5A, alúmina activada y sílica gel pueden observarse en la figura 5-40 para una presión parcial del agua de 10 mm. Estos datos muestran, por ejemplo, que a 200°F el tamiz molecular posee una capacidad de adsorción de agua de 15% en peso, mientras que los otros adsorbentes presentan una capacidad despreciable a esa temperatura.

La extremada eficiencia de secado del tamiz molecular los hace útiles en lechos adaptados en conjunto con desecantes de sílica gel o alúmina. En este tipo de instalación, un lecho se coloca por debajo del adsorbente convencional para eliminar las últimas trazas de humedad del flujo de gas; dejando que el primer lecho adsorba la mayor cantidad de humedad, produciendo de esta manera menores puntos de rocío del gas.

- Proceso de deshidratación con desecante sólido
- En su forma más simple, una planta para eliminar el

vapor de agua de gases por adsorción consiste de dos tanques llenos de desecante granular, junto con suficiente equipo auxiliar de manera que un lecho desecante puede regenerarse mientras el otro se utiliza para llevar a cabo la deshidratación. La regeneración se completa, pasando gas caliente a través del lecho. Cuando el primer lecho se gasta, el segundo completamente regenerado lleva a cabo la deshidratación cambiando el flujo principal de gas húmedo mediante un sistema de válvulas apropiado. El ciclo completo se repite periódicamente de manera que el proceso es en efecto continuo en referencia a la deshidratación del gas.

Un diagrama de flujo típico para una planta de deshidratación de gas natural a elevada presión se muestra en la figura 5-41. La operación básica de la unidad de deshidratación con adsorbente sólido es la torre que se encuentra en servicio durante el ciclo de operación.

El gas húmedo entra a la torre por la parte superior y fluye hacia abajo a través del desecante sólido cuando se lleva a cabo el ciclo de adsorción; inmediatamente al entrar a la torre el vapor de agua se adsorbe primero en una capa del lecho cerca de la entrada y el gas deshidratado pasa a través del resto del lecho en donde se lleva a cabo un secado adicional. Conforme esta capa de adsorbente se va saturando con vapor de agua a las condiciones del gas alimenta-

do, la zona de adsorción avanza hacia abajo. Cuando esta on da de adsorción llega a la salida, el contenido de agua del gas producto se incrementa rápidamente, significando que se ha alcanzado el llamado "break-point" para tales condiciones de operación.

La adsorción del agua trae en consecuencia la generación de calor en la zona de adsorción activa. Este calor se libera dentro de las partículas adsorbentes, como resultado de la condensación del agua y del mojado del adsorbente. Si no existe un serpentín de enfriamiento en el lecho, el calor se transfiere al flujo de gas en la zona de adsorción activa. Al abandonar esta zona, el gas caliente se encuentra con el adsorbente frío y por lo tanto se lleva a cabo la transferencia de calor en sentido inverso, lo que ocasiona el calentamiento del lecho por debajo de la zona de adsorción y el flujo de gas es re-enfriado, emergiendo a la vez del lecho ligeramente más caliente que a la entrada. La onda de alta temperatura registrada en el lecho avanza conforme avanza la on da de adsorción, de manera que la temperatura del gas de salida comienza a elevarse antes de que ocurra el "break point" de deshidratación.

Por otro lado, el calor generado en adsorbedores adiabáticos no solamente incrementa la temperatura del lecho y del gas sino que también disminuye la capacidad de operación

como resultado del efecto de la temperatura sobre el equilibrio. Cuando se colocan serpentines de enfriamiento dentro del lecho adsorbente para eliminar el calor generado, se obtiene una operación isotérmica, con un incremento en la capacidad; sin embargo, el costo de este tipo de construcción rara vez se justifica, siendo más práctico diseñar un lecho de grandes dimensiones y operaciones adiabáticas.

Por último, el incremento en la velocidad del gas disminuye la capacidad del lecho desecante; pero si éste se hace más profundo para compensar la velocidad del gas, puede incrementarse la capacidad.

Una vez que se alcanza el "break-point", se finaliza con la etapa de deshidratación y la torre queda lista para llevar a cabo su etapa de regeneración.

La regeneración (o activación) de los desecantes se basa en el hecho de que las capacidades de todos ellos disminuyen con el incremento de la temperatura. Usualmente se emplea un gas de desorción para arrastrar el vapor de agua liberada del lecho y para reducir la presión parcial del vapor de agua en el gas al mínimo posible durante la regeneración. En el arreglo mostrado, el gas de regeneración se toma del flujo de gas húmedo antes de una válvula reductora de presión para permitir su flujo a través del calentador,

la torre, el enfriador y el separador para regresarlo dentro del flujo de gas húmedo del cual fue extraído. En el calentador se eleva la temperatura del gas de desorción a  $450^{\circ}\text{F}$  por medio de vapor; a esta temperatura, el agua está completamente en estado gaseoso y posee energía suficiente para suministrar el calor latente de vaporización del agua adsorbida y elevar la temperatura del lecho mismo. La dirección de flujo del gas de regeneración es en sentido inverso al del gas húmedo de manera que el gas de regeneración entra por la parte inferior del lecho. La regeneración termina cuando la temperatura del gas de salida aumenta hasta cerca de la temperatura del gas de entrada lo cual hace que el vapor alimentado al calentador se corte y el flujo de gas frío de regeneración extraído de la corriente principal se utilice ahora para enfriar el lecho regenerado; en este sentido, la dirección del flujo del gas es descendente para que cualquier cantidad de agua depositada por el gas de enfriamiento quede retenida en la parte superior del lecho para evitar que el gas producto pueda arrastrarla. El gas de regeneración conteniendo el agua adsorbida en el lecho se pasa por un enfriador-condensador en donde se disminuye la temperatura para provocar que la mayor cantidad de agua recogida se elimine en el separador siguiente, para después incorporar esta corriente extraída a la corriente principal del gas húmedo.

En la tabla 5-8 se observa la posición de las válvulas cuando se lleva a cabo la parte del proceso de regeneración del lecho y enfriamiento del mismo, para aclarar lo explicado anteriormente.

Por último, cabe señalar que debe permitirse el tiempo suficiente para que se complete la regeneración y enfriamiento de una torre, mientras la otra se encuentra en servicio; sin embargo, el requerimiento de tiempo para dicha regeneración puede variarse mediante el ajuste en la cantidad y temperatura del flujo de gas de regeneración. En general, el ciclo de regeneración se establece en base a los esquemas laborales de operación, resultando de 8, 12, 16 y 24 horas.

Por otra parte, debe tenerse en cuenta que la vida efectiva de los desecantes varía de acuerdo a su uso. Bajo condiciones de operación cuidadosas, puede durar hasta cuatro años, pero los inhibidores de corrosión, glicoles, aceites de lubricación y otros contaminantes ocasionan que la vida útil del desecante sea menor. Estos contaminantes se adhieren a la superficie del desecante y no puede eliminarse durante el ciclo de regeneración. El sulfuro de hidrógeno puede envenenar los gránulos y reducir su efectividad. Además, en presencia de oxígeno, puede este mismo desecante actuar como catalizador, oxidando el sulfuro de hidrógeno a

azufre elemental el cual se deposita en las partículas; pudiendo presentar taponamiento en el condensador debido a que algo de este azufre se vaporiza durante la etapa de regeneración. Por consiguiente, se recomienda utilizar tamices moleculares especiales, resistentes al ácido para flujos de gas conteniendo altas concentraciones de  $H_2S$  y  $CO_2$ .

Cuando se utiliza bauxita (conteniendo óxido de hierro) como desecante de un flujo de gas, el cual contiene  $H_2S$ , el óxido de hierro reacciona con el sulfuro de hidrógeno para formar el sulfuro de fierro, cambiando éste las características de la bauxita, desactivándola y desintegrándola.

#### 5.1.3.5 METODO POR DISMINUCION EN EL PUNTO DE ROCIO

En los inicios de la industria petrolera, la producción de pozos se descargaba directamente en tanques, que no eran separadores. La separación de gas del petróleo y de éste del agua se llevaba a cabo en estos tanques, pero se requería de demasiado tiempo, a la vez que resultaba peligroso, ya que se acarreaban grandes cantidades de condensados en forma de niebla junto con el gas para descargarlo en la atmósfera cuando el gas se ventea. Por consiguiente, se desarrollaron los separadores para reducir el peligro de fuego y conservar al mismo tiempo los condensados y el gas.

Una manera de lograr la separación de los condensados,

es llevar a cabo la separación a baja temperatura, la cual se utiliza para manejar la producción de gas de los pozos a alta presión para producir condensados muy ligeros. El proceso utiliza el efecto de expandir un gas de alta presión a través de un estrangulador especial para obtener un enfriamiento del mismo gas. Posiblemente este método sea el más eficiente para manejar gases de alta presión con condensados en el cabezal, ya que funciona por debajo de la temperatura de formación de hidratos.

El flujo de producción abandona el cabezal del pozo y pasa a través de un calentador, dependiendo de la temperatura de la corriente. Si el flujo de producción posee suficiente temperatura para fundir cualquier hidrato que pueda formarse en el interior del separador no se necesita el calentador mencionado. El flujo pasa después a través de un serpentín (fig. 5-42) localizado en la parte inferior del separador y el cual se encuentra sumergido en los condensados del gas. El flujo de producción abandona el serpentín y pasa a través de un intercambiador de calor gas-gas, donde se enfría ligeramente. Después pasa a un tanque separador (knock-out-drum) de alta presión en donde se elimina el agua líquida del flujo y se descarga.

Una vez que deja el separador anterior, el flujo de alta presión se dirige a un estrangulador ajustable. Des-

pués de salir del estrangulador se expande dentro del separador de baja temperatura, encima de los condensados del mismo gas. La expansión causa el efecto de enfriamiento que es necesario para disminuir la temperatura en la cámara de separación.

El flujo de gas seco sale del separador y fluye hacia el intercambiador de calor gas-gas, donde se calienta por el flujo de gas de alta presión que abandona el serpentín y el cual todavía mantiene su temperatura algo elevada. Por último, el gas seco pasa del intercambiador de calor al sistema de tuberías del gas, controlado por una válvula de tres vías, la cual responde a la variación de la temperatura del flujo de gas de alta presión que sale del separador de alta presión.

Tanto el condensado como el agua se acumulan en la parte inferior del separador y fluyen posteriormente hacia un recipiente de baja presión, en donde por un lado se elimina el agua por un sistema de control de nivel y por otro se separan los condensados, los cuales se envían a almacenamiento o estabilización y los gases se ventean o se envían a un sistema de tuberías de baja presión.

Existe una alternativa del proceso anterior (fig. 5-43) donde se utiliza la inyección de un inhibidor para la formación de hidratos. Esta alternativa sigue el mismo prin

cipio de enfriamiento por expansión del gas, excepto en que se elimina el serpentín del separador de baja temperatura y se requiere de un regenerador para separar el agua del inhibidor, el cual se reutiliza. En consecuencia, por una parte se requiere también de energía calorífica para operar el regenerador y por otra se tiene la desventaja de las constantes pérdidas del inhibidor localizadas en el regenerador, en el flujo de gas y en el condensado. En algunas instalaciones se inyecta el glicol en el cabezal del pozo o antes del separador de baja temperatura a la entrada. Sin embargo, es este volumen puede reducirse si se utiliza un tanque separador antes del sistema de inyección de glicol, pero también debe tomarse en cuenta que no en todas las instalaciones puede adaptarse este separador.

#### 5.1.3.6 METODO POR REFRIGERACION-COMPRESION

Otra manera de lograr la separación de condensados del gas natural, es utilizar la refrigeración mecánica, la cual tiene como objetivo disminuir la temperatura del gas natural a un punto en donde ciertas sustancias condensan, mediante el empleo de un líquido refrigerante.

En la sección de refrigeración de la figura 5-44 se muestra el ciclo de refrigeración básico, el cual se emplea para compresión de vapor en una etapa. Los cuatro componentes básicos en el sistema son el compresor, el condensador,

la válvula de expansión y el evaporador (o enfriador).

Conforme el refrigerante líquido fluye a través del evaporador, absorbe calor que le cede el fluido que va a enfriarse provocando la vaporización del líquido refrigerante. El vapor de baja presión se comprime, como paso siguiente, a un punto donde el vapor sobrecalentado pueda condensarse por medios de enfriamiento convencionales (agua). Posteriormente, el vapor fluye a un condensador donde el gas se licúa. En seguida el refrigerante licuado pasa a una válvula de expansión donde se reduce su presión y temperatura a las condiciones de operación del evaporador, terminando de esta manera el ciclo de refrigeración.

Como puede observarse en la figura, el gas natural recibe la inyección de un inhibidor antes de entrar a un intercambiador de calor gas-gas donde se enfría ligeramente, para pasar inmediatamente después al enfriador, donde se pone en contacto con el líquido refrigerante, causando una disminución en su temperatura y provocando por consiguiente la condensación de agua e hidrocarburos ligeros. Posteriormente, el gas pasa a un separador de glicol-condensados-gas; los condensados se envían a estabilización u otra etapa de separación y la solución de glicol-agua (glicol rico) pasa a la sección de regeneración del inhibidor, en tanto que el mismo gas sirve para enfriar la corriente de gas natural en la en-

trada y de ahí se envía al sistema de tuberías apropiado.

#### 5.1.4 Comparación de métodos de deshidratación

Como se ha visto anteriormente, existen varios procesos comerciales para eliminar el vapor de agua de las corrientes gaseosas, los cuales se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Adsorción con desecantes sólidos
- Absorción por líquidos higroscópicos
- Compresión y refrigeración

Los dos primeros métodos tienen aplicación a gran escala, mientras que el tercero, debido a la gran cantidad de equipo que utiliza, resulta costoso y es por eso que sólo es usado en pequeña escala.

- Adsorción con desecantes sólidos

Entre las principales ventajas de estos procesos se encuentran:

- a) La capacidad de lograr altos grados de deshidratación (puntos de rocío de  $-75^{\circ}\text{C}$ ).
- b) La simplicidad en el diseño y operación de las unidades.
- c) La relativa ausencia de problemas de corrosión y

formación de espuma.

Entre los principales inconvenientes, se encuentran:

- a) Alto costo inicial.
- b) Posibilidad de envenenamiento por arrastre de condensados en el gas a deshidratar, debido a que los adsorbentes mencionados, a excepción de los tamices moleculares, tienden a adsorber los hidrocarburos pesados, los cuales son difíciles de remover durante la regeneración.
- c) La caída de presión generalmente es alta comparada con los sistemas de absorción por líquidos higroscópicos.
- d) Los requerimientos de energía son relativamente altos y se requiere enfriamiento.

Asimismo, estos desecantes sólidos pueden ser regenerados o reactivados en el sitio donde se utilizan, de manera que puedan ser usados para varios ciclos de adsorción y regeneración. Para que el flujo de gas sea continuo se requieren al menos dos lechos de adsorbente operadas por ciclos donde durante un intervalo de tiempo uno de los lechos funciona como adsorbedor mientras que el otro se encuentra en regeneración. Al final del ciclo se invierten las funciones, y así sucesivamente.

- Absorción por líquidos higroscópicos

Los líquidos más ampliamente usados para la deshidratación del gas natural son los llamados glicoles; los factores que han conducido al constante uso de estos son:

- a) Alta higroscopicidad.
- b) Excelente estabilidad a la descomposición química y térmica.
- c) Bajas presiones de vapor.
- d) Disponibilidad y costo moderado.

Dentro de estos líquidos, la absorción con dietilenglicol presenta como ventaja sobre el trietilenglicol un menor costo, sin embargo, para efectos de depresión del punto de rocío, las pérdidas por arrastre y por vaporización son mayores que con el trietilenglicol y se requiere instalar un sistema de regeneración con vacío o arrastre con gas inerte para lograr la reconcentración necesaria.

En resumen, de entre todos los procesos vistos, los que resultan más atractivos para su empleo como deshidratadores del gas natural son:

- a) Los tamices moleculares
- b) La absorción con glicoles

Aún cuando cualquiera de los dos funciona, el último de estos ofrece una menor caída de presión, con el consecuen

te ahorro de energía al pasar el gas al sistema de compresión, por otro lado, el consumo de energía calorífica del proceso es menor y no se requiere ningún equipo de enfriamiento, sin embargo, existe una desventaja relativa en la utilización del proceso de trietilenglicol y consiste en propiciar una mayor tendencia a la corrosión.

La principal ventaja del proceso con tamices moleculares, es el alto grado de deshidratación, lo cual en algunos casos se puede considerar innecesario, debido a que muchas veces las condiciones de humedad a las que se debe encontrar el gas para su envío por gasoducto o por buques-tanque no son tan rigurosas. Ahora bien, ¿cuál es el mejor de todos estos procesos? Esta es una pregunta que generalmente hará aquella persona que esté interesada en deshidratar un gas que pueda ocasionar problemas como los ya contemplados.

Se puede decir que la respuesta estará dada al considerar los siguientes puntos:

- a) Composición del gas a deshidratar.
- b) Cantidad de agua contenida en el gas.
- c) Porcentaje de agua a eliminar.
- d) Volumen de gas a deshidratar.
- e) Localización del lugar en donde se va a deshidratar el gas.
- f) Condiciones atmosféricas de los lugares que vaya a

recorrer el gasoducto o los buques-tanque.

- g) Disponibilidad y costo del material o equipo deshidratador.
- h) Inversión inicial.
- i) Necesidad de mantenimiento.

A continuación se hace un breve análisis de los puntos mencionados.

a) La composición del gas que se va a deshidratar indicará qué clase de compuestos se tienen en la mezcla, y de acuerdo a lo visto anteriormente, cuáles pueden formar hidratos que obstruyan la tubería, o aquellos que puedan formar soluciones corrosivas. Un análisis de esta naturaleza proporcionará los datos necesarios para calcular la temperatura a la cual deberá estar el gas y qué clase de instrumentación y equipo dará las condiciones deseadas.

b) y c) Es muy importante determinar la cantidad de agua contenida en el gas y el porcentaje que se eliminará de ésta, debido a que como ya se mencionó anteriormente, no siempre se requerirá la eliminación total del agua; esto se entenderá mejor con el siguiente ejemplo:

Se tiene un gas natural conteniendo un porcentaje de agua del 0.3% en mol; debido a su composición se puede transportar hasta su destino con un contenido máximo de agua del 0.01% en mol, sin que esto propicie la formación de hidratos,

ni de solución corrosivas.

Una manera de obtener el gas a la composición especificada puede ser la de tomar una parte de la corriente de entrada del gas y deshidratarla totalmente, mientras que el resto de la corriente de entrada es enviada por una corriente de derivación sin deshidratarla, uniéndose posteriormente a la corriente deshidratada, obteniéndose así una mezcla con un porcentaje de agua igual al requerido para su transportación.

Este método proporcionará un ahorro tanto en la energía necesaria para hacer pasar únicamente una parte de la corriente de gas, así como también un ahorro en la cantidad de agente deshidratador.

Otro método podría ser la utilización de un agente que proporcione un grado de deshidratación igual al deseado, como podría ser un agente desecante sólido como los ya citados.

d) La cantidad de gas a deshidratar va a ser una parte muy importante dentro de la elección del método de deshidratación, debido a que de acuerdo al flujo de gas que se va a manejar se tendrá que elegir aquel proceso que proporcione el grado de deshidratación deseado, manejando un flujo constante.

e) La localización del lugar a donde se va a deshidratar el gas se puede clasificar en dos tipos:

EN TIERRA. Se debe recordar que el colocar un equipo en tierra no representa mayor problema en lo que se refiere a espacio y disponibilidad de servicios, tales como equipo de enfriamiento y calentamiento, ya que se puede decir que hasta cierto punto estos son ilimitados.

EN MAR. Se puede decir que las condiciones antes mencionadas se reducen grandemente, siendo en algunas ocasiones críticas debido a que en una plataforma, que en este caso deberá ser de compresión, el espacio con el que se cuenta es limitado, así como lo son también el peso del equipo a utilizar y los servicios que se pudieran requerir.

Es por esto que la ubicación del equipo de deshidratación del gas es un factor que pesará mucho en la elección del proceso y aún cuando el elegido proporcione las condiciones de deshidratación óptimas, la elección la dará aquel equipo que mejor se adapte a las necesidades del lugar en donde se va a colocar.

f) Las condiciones atmosféricas de los lugares que va a recorrer el gasoducto o el buque-tanque determinarán los peligros que pudieran presentarse de rehidratación o de condensación, en caso de llevar un cierto porcentaje de agua,

debido a los cambios de presión y temperatura principalmente.

g) La disponibilidad y el costo del material o equipo deshidratador pueden ser en algunos casos los puntos que determinen la utilización de un método, debido a que dependerá del presupuesto que se tenga para la compra del equipo requerido y por otro lado intervendrá el tipo de disponibilidad que se tenga en el área donde se le va a utilizar, es decir, si se fabrica en el país, o hay que importarlo, si la patente del proceso es nacional o también hay que importarla, etc.

h) La inversión inicial junto con las necesidades de deshidratación determinarán el tipo de equipo requerido y si éste cae dentro de las necesidades y posibilidades del comprador.

i) Las necesidades de mantenimiento de un equipo forman una parte importante de los criterios de selección, debido a que dependiendo del tipo de proceso será el espacio requerido para la limpieza tanto interna como externa del equipo, cambio de sus partes, periodo de tiempo entre cada limpieza, etc.

## 5.2 ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

El propósito original en el endulzamiento del gas na-

tural fue eliminar componentes indeseables, como lo son los compuestos de azufre y bióxido de carbono, para obtener un gas de alta calidad comercial, utilizándolo como combustible.

Hoy en día la razón de tratar el gas natural por un lado, es la alta facilidad de corrosión que presentan el bióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno, principalmente cuando se encuentran en presencia de vapor de agua, atacando de esta manera las líneas, accesorios y equipos destinados a su manejo.

Por otro lado, es la necesidad de controlar la emisión de bióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno a la atmósfera, evitando el desorden ecológico y la posible creación de una atmósfera altamente tóxica que cada uno origina respectivamente.

Y finalmente, como consecuencia del punto anterior, se hizo necesaria la búsqueda de diferentes alternativas que proporcionaran el aprovechamiento de estos dos constituyentes, entre otros, del gas natural, a la vez que resultaran comercialmente atractivas. Actualmente se ha despertado gran interés en obtener a partir del gas natural elementos como el azufre, el helio, el etano y el bióxido de carbono para una gran diversidad de usos industriales.

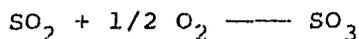
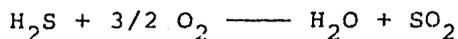
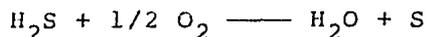
En la tabla 5-9 pueden apreciarse las diferentes formas existentes para eliminar el sulfuro de hidrógeno y bióxido de carbono; sin embargo, no debe pasar desapercibida la presencia de sulfuro de carbonilo (COS), disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), ácido cianhídrico (HCN), mercaptanos (R-SH) y demás compuestos que pueden bajo ciertas condiciones influir en la operación del endulzamiento del gas natural.

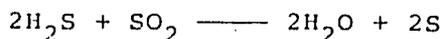
### 5.2.1 Procesos por oxidación

#### 5.2.1.1 PROCESOS EN SECO PARA ELIMINAR COMPONENTES DE AZUFRE

El proceso en seco de oxidación a azufre es un proceso selectivo de los compuestos de azufre y otros agentes oxidables y no tienen efecto sobre las impurezas que no sufren oxidación a las condiciones de operación. Este tipo de proceso se emplea en gran escala en el tratamiento del gas natural, especialmente en casos donde el contenido de azufre es bajo y se requiere una pureza elevada.

Químicamente, la eliminación de compuestos de azufre del gas por medio de oxidación es bastante simple y puede simbolizarse por las siguientes reacciones:





Sin embargo, las velocidades de estas reacciones son lentas a temperatura ambiente para utilizarse como proceso de desulfurización práctico, pero puede aumentarse esta velocidad por el incremento de la temperatura, de preferencia en presencia de un catalizador o por el empleo de un transportador de oxígeno intermedio, que reaccione fácilmente con los compuestos de azufre a temperatura ambiente.

- Proceso de óxido de fierro

Este proceso es uno de los más viejos, empleados para eliminar del gas compuestos de azufre indeseables. A mediados del siglo XIX, se introdujo en Inglaterra el proceso de óxido de fierro para reemplazar un proceso de purificación húmedo utilizando hidróxido de calcio como agente activo.

La primera instalación utilizó la forma más simple del proceso de caja-seca (dry-box). En esta forma del proceso, el sulfuro de hidrógeno se elimina completamente por la reacción con el óxido férrico hidratado, formando el sulfuro férrico. La exposición de éste con el oxígeno del aire ocasiona la oxidación del sulfuro férrico a azufre elemental y óxido férrico, el cual es reutilizado subsecuentemente. Este ciclo puede repetirse varias veces hasta que el azufre elemental cubre la mayor parte de la superficie del óxido y

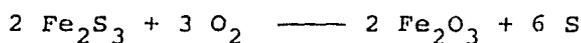
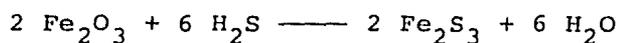
llena la mayoría de los intersticios entre las partículas del mismo, causando la pérdida de actividad del material de purificación y el aumento en la caída de presión en el lecho. Después se debe eliminar el azufre formado para iniciar el ciclo.

Más tarde se determinó que resultaba un proceso mucho más económico y simple cuando se regeneraba "in situ" por medio de la adición de aire u oxígeno a la corriente de gas antes de iniciar el proceso. Otro método "in situ" para la regeneración, consiste en circular un gas que contiene oxígeno, después que el material de óxido ha sido ensuciado con el gas a tratar. La primera ventaja de estos procesos es el gran ahorro en la mano de obra para descargar y cargar los purificadores y la obtención de mayor cantidad de azufre antes de que sea necesaria la eliminación del óxido.

Los procesos de purificación por medio de óxido de fierro tienen gran aplicación en el tratamiento de gases, cuando se requiere eliminación completa del sulfuro de hidrógeno. Otra consideración que favorece el uso de este proceso es la baja caída de presión permisible en el paso de purificación. Y finalmente, el gas contiene en algunas ocasiones impurezas, las cuales reaccionan irreversiblemente con las soluciones utilizadas en los procesos de purificación líquidos, haciendo por tanto esos métodos incosteables.

Por otro lado, una vez que se completa la carga, el azufre puede recuperarse ya sea quemándolo y utilizándolo subsecuentemente como bióxido de azufre en la fabricación del ácido sulfúrico o extrayéndolo por medio de un disolvente selectivo como el disulfuro de carbono, percloroetileno, tolueno, etc., y recuperarlo posteriormente por cristalización o por destilación del disolvente.

El proceso químico que se verifica en este tipo de proceso puede representarse por las siguientes ecuaciones:



Estas ecuaciones representan un mecanismo simplificado, que dependiendo de las condiciones de operación, pueden llevarse a cabo un gran número de reacciones laterales. Las variables que influyen en el mecanismo de reacción son la temperatura, el contenido de agua y el pH del material de purificación.

Existen varias formas de óxido férrico, pero sólo dos son útiles como materiales de purificación, los cuales son: el  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Estas dos formas reaccionan fácilmente con el sulfuro férrico, el cual se reoxida a una

forma activa de óxido férrico. El ciclo se lleva a efecto a temperaturas de 100°F en medio alcalino. A temperaturas arriba de 120°F y en medio neutro o ácido, el sulfuro férrico pierde agua y se obtiene una mezcla de  $\text{FeS}_2$  y  $\text{Fe}_8\text{S}_9$ , los cuales no pueden reconvertirse a óxido férrico hidratado, si no que se oxidan lentamente a sulfato ferroso y polisulfuros; los que no son útiles en la eliminación del  $\text{H}_2\text{S}$ .

Los óxidos de fierro empleados como materiales de purificación de gas se clasifican en óxidos no-mezclados y mezclados. Los óxidos no-mezclados consisten esencialmente de óxido férrico hidratado puro, conteniendo agua y en algunos casos materiales fibrosos existentes en el mineral de fierro natural. Los óxidos mezclados, de otra manera son preparados artificialmente, soportando el óxido finamente dividido en medios como viruta de madera o material granulado, de manera que se obtenga una gran área superficial. La ventaja de este tipo de óxido es que la densidad global, el contenido de óxido férrico, la humedad y el pH de los materiales pueden controlarse mejor que los óxidos no-mezclados. Adicionalmente, los óxidos mezclados tienen menor tendencia a apelmazarse, permitiendo el libre paso del gas y puede obtenerse mayor carga final de azufre.

Descripción del proceso. En la figura 5-45 se observa un diagrama de flujo básico para los procesos de purificaca

ción con Óxido de fierro. Actualmente existen varias modificaciones, las cuales pueden dividirse en las siguientes categorías:

- a) Purificadores de caja convencionales
- b) Purificadores de caja profunda
- c) Torres purificadoras
- d) Procesos continuos
- e) Procesos a presión elevada

a) Purificadores de caja convencionales. Este tipo de purificadores consiste de grandes cajas rectangulares construidas de fierro fundido, acero o concreto con platos removibles. Estas cajas pueden colocarse a nivel de piso, parcialmente hundidas o sobre patas.

Una de las principales consideraciones en el diseño de estas instalaciones debe incluir el área adicional necesaria para manejar el Óxido parcialmente gastado. Resulta obvia la ventaja que representa utilizar las cajas sobre patas, ahorrando espacio y acondicionamiento de terreno.

Una planta consiste de una o más series de cuatro o seis cajas con la tubería arreglada de tal forma que el gas entre en cada una de las cajas simultáneamente. Generalmente se acondicionan para que el gas pueda fluir por arriba, por abajo o por el centro de la caja. Cada caja contiene

una o varias capas de óxido soportado en rejillas de madera o acero con una profundidad de las cajas de 2 ft/capa.

b) Purificadores de caja profunda. Este tipo es similar en el diseño al tipo anterior, excepto en que la profundidad de la capa de óxido es considerablemente mayor que en el equipo convencional. Se utiliza en general una profundidad de 4 a 6 ft; teniendo la ventaja de tener mayor capacidad para una planta de área específica.

Debido a que se tiene una mayor caída de presión en lechos profundos, estas cajas se operan frecuentemente bajo el principio de flujo separado; una porción del gas de entrada fluyendo hacia arriba y la otra porción fluyendo hacia abajo.

Este tipo de purificador se utiliza en plantas donde no se requiere descarga frecuente y en operaciones a presión elevada, donde la caída de presión no sea un factor crítico.

c) Torres purificadoras. Las torres Thyssen-Lenze constituyen un adelanto en las cajas de purificación convencionales; primeramente por la mayor disposición del espacio requerido y la reducción del gasto de mano de obra. Puede apreciarse una torre de este tipo en la figura 5-46, la cual está construida de acero al carbón y consta de más de 14 canastas removibles, cada una de las cuales tiene dos capas de

Óxido soportadas en rejillas de madera. Las canastas se construyen de tal manera que se forma un tubo cuando se colocan en la torre, por donde entra el gas; cada sección del tubo posee aberturas rectangulares a través de las cuales entra el gas entre el espacio de las dos capas de óxido de cada canasta. Después de estar en contacto con el óxido, el gas fluye a través de un espacio anular dejado entre las canastas y la pared de la torre para dirigirse a la salida.

Una modificación a estas torres purificadoras consiste de tanques rectangulares que contienen canastas con una capa de óxido, donde el gas fluye paralelamente en la misma dirección a través de todas las canastas.

Como se mencionó anteriormente, la ventaja de las torres purificadoras es la reducción del área requerida para la instalación, comparada con el área necesitada en las cajas convencionales y la simplificación en el manejo del óxido; ya que las canastas pueden cargarse y descargarse por medio de una grúa viajera y aparatos que permitan reducir la mano de obra en el manejo del óxido.

d) Procesos continuos. Después de la segunda guerra mundial se emprendió en Europa un trabajo sobre procesos de óxido de fierro continuos para reducir el tamaño de las plantas de purificación de gas en seco y aumentar la eficiencia en el uso del óxido de fierro.

Una instalación típica a nivel planta piloto de este tipo de proceso (fig. 5-47) consiste de dos torres con diámetro de 2 ft, conteniendo una sección empacada de 8 ft. El material de purificación (generalmente granulado) se alimenta intermitentemente por la parte superior de la torre y después de ser usado parcialmente, se retira por el fondo de la misma, debido a las características físicas del material, por gravedad.

Una instalación a escala industrial, consiste de tres torres conectadas en serie (fig. 5-48); la adición y descarga del óxido se lleva a cabo en forma intermitente y el flujo de gas puede ser a contracorriente del flujo del óxido, si el gas contiene cantidades relativamente pequeñas (60 a 250 granos/100 ft<sup>3</sup>) de H<sub>2</sub>S y algo de oxígeno. En este caso el óxido es regenerado "in situ" y oxidado completamente por exposición al aire después que se descarga de la torre. El flujo en paralelo se emplea en las primeras dos torres y flujo a contracorriente en la última torre si el gas contiene concentraciones arriba de 1000 granos por cada 100 ft<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>S y libre de oxígeno.

El flujo de óxido puede seguirse en el esquema; la regeneración entre las torres no es necesaria si se completa la oxidación "in situ". El azufre puede extraerse del óxido de fierro por medio del percloroetileno y se recircula a la

segunda torre. Puede mencionarse además que el 80% del óxido en el sistema es material extraído y que el material nuevo se añade sólo para reemplazar las pérdidas por tamizado en las diferentes etapas.

La principal ventaja de este proceso es el ahorro en el costo del manejo del óxido debido a la facilidad de carga y descarga del mismo. Y la principal desventaja es que de la carga de azufre, sólo puede obtenerse el 30% pudiendo no resultar económico.

e) Purificadores a presión elevada. Este proceso es una adaptación del proceso de purificación de caja convencional para la eliminación de sulfuro de hidrógeno de gases a presión elevada. Esta operación en algunos casos resulta comparativa con procesos de purificación líquidos.

En general se utilizan grupos de uno a cuatro tanques cilíndricos conteniendo 10 ft de profundidad del lecho con virutas de madera impregnadas con óxido de fierro. Al igual que en los procesos mencionados anteriormente, el proceso resulta más eficiente cuando el gas contiene suficiente oxígeno para efectuar la regeneración del óxido.

- Problemas de operación

Las dificultades operativas encontradas en los purificadores de óxido son debido a la pérdida de actividad del ma

terial de purificación y al endurecimiento y contaminación del mismo. Estas dificultades prevalecen en instalaciones donde se tratan gases que contienen concentraciones elevadas de sulfuro de hidrógeno.

La contaminación y taponamiento del lecho de óxido de fierro puede prevenirse por máxima eliminación de alquitrán del gas antes de la purificación. Una manera de eliminar esta impureza es disminuyendo la temperatura tanto como sea posible y pasando posteriormente la corriente de gas a través de precipitadores electrostáticos.

El cianuro de hidrógeno reacciona irreversiblemente con el óxido de fierro causando pérdida del material de purificación, por lo que es necesario eliminar también esta impureza. Una manera de hacerlo es colocando una caja agotadora antes de la planta de purificación, eliminando el cianuro de hidrógeno por la reacción con el sulfuro de fierro para obtener azul de Prusia.

• Proceso de carbón activado

Este proceso desarrollado en los años veinte por I. G. Farbenindustrie, tiene la ventaja de la acción catalítica del carbón activado en la oxidación del  $H_2S$  a azufre elemental a temperatura ordinaria. El azufre depositado en el carbón activado se recobra por medio de extracción con solventes adecuados (sulfuro de amonio), reutilizando el carbón ac

tivado hasta que el desgaste de las partículas sea excesivo. Además, este proceso de carbón activado tiene la ventaja de proporcionar azufre de elevada pureza con una operación simple. Sin embargo, una desventaja es el hecho de que el carbón se desactiva rápidamente por la deposición de alquitrán y materiales poliméricos en su superficie, haciéndose necesario el tratamiento para eliminar estos contaminantes antes de la purificación del gas. Debido a esta limitante, este proceso no se ha aplicado a escala comercial, a pesar de que se diseñó originalmente para la eliminación del  $H_2S$ .

Descripción del proceso. Como puede observarse en la figura 5-49, el gas amargo, al cual se le ha eliminado alquitrán y amoníaco en una etapa previa de purificación, se pasa al lecho de carbón 1, adicionando después aire y amoníaco en pequeñas cantidades. Resulta evidente que cuando aparecen pequeñas cantidades de  $H_2S$  en el gas tratado, el lecho se encuentra saturado y el flujo de gas se cambia hacia el lecho 2, en tanto el lecho 1 se regenera.

La regeneración se lleva a cabo por extracción de azufre en etapas sucesivas por medio de una solución de sulfuro de amonio al 15%, seguido por vaporización del lecho para eliminar el sulfuro de amonio residual. Primero, la solución se bombea al lecho saturado desde el tanque T-1 hasta que la capa de carbón se cubre completamente con la solución.

Se deja unos cuantos minutos para permitir que el azufre se disuelva y posteriormente la solución se drena de nuevo al tanque T-1. Repitiendo este tratamiento con las soluciones de los tanques T-2, T-3 y T-4. El carbón que contiene la solución de sulfuro de amonio, se trata con vapor saturado a 212°F, dejando listo el lecho para reutilizarse. El vapor de tratamiento, el cual contiene amoníaco, H<sub>2</sub>S y agua se condensa y el condensado se acumula en el tanque T-5 en tanto se bombea al tanque T-4.

Después de que el proceso de extracción se ha repetido varias veces, la solución en el tanque T-1 se satura (conteniendo azufre de 1.7 a 2.5 lb/gal de líquido) y por lo tanto, se bombea a otro tanque T-6, pasando después al evaporador. Aquí la solución se calienta por medio de vapor, descomponiendo los polisulfuros. Los vapores conteniendo H<sub>2</sub>S, amoníaco y agua se condensan, el azufre sólido junto con algo de agua se elimina por el fondo del evaporador. El agua se separa finalmente del azufre por medio de una centrifuga.

• Proceso Sulfreen

Este proceso se desarrolló conjuntamente por Lurgi de Alemania Occidental y SNAP de Francia, con el propósito específico de reducir los compuestos de azufre en los gases de cola de las plantas de recuperación de azufre tipo Claus. Esencialmente, este proceso es una extensión del proceso

Claus (discutido más adelante), en el cual la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y bióxido de azufre se lleva a cabo a una temperatura menor que la que se emplea normalmente en el proceso Claus.

El catalizador utilizado en este proceso se preparó originalmente con carbón activado y, aunque es altamente eficiente, requiere de una temperatura más elevada durante la regeneración para vaporizar el azufre adsorbido; actualmente se ha desarrollado un catalizador de alúmina, parecido al que se emplea en las unidades Claus y el cual se utiliza en la mayoría de las plantas Sulfreen. Tiene la ventaja de permitir que la regeneración se lleve a cabo a temperaturas bajas y en consecuencia reduce el consumo de combustible, haciendo posible construir la planta entera de acero al carbón.

Aunque el proceso Sulfreen es un proceso cíclico, es decir, alterna la adsorción y desorción del azufre formado, puede obtenerse una operación continua por medio de varios reactores.

Descripción del proceso. El diagrama de flujo de la figura 5-50 muestra un arreglo de seis reactores, cuatro en paralelo para adsorción, uno de desorción y uno de enfriamiento. Este diagrama es el representativo del proceso que utiliza carbón activado como catalizador, así como elevadas temperaturas de regeneración. Actualmente, en las plantas

donde se utilice un catalizador de alúmina, el número de reactores es menor y se reemplaza la torre lavadora de azufre por un condensador de azufre.

Cuando un reactor se satura de azufre, se reemplaza por un reactor regenerado. El azufre adsorbido por el carbón se desorbe por medio de una corriente de gas inerte caliente de recirculación.

Este gas de regeneración se enfría primero en un condensador, obteniéndose vapor y azufre líquido. El gas pasa además a una torre donde se enfría de nuevo por medio de una corriente de azufre líquido, condensando azufre adicional.

El gas saliendo de la torre de lavado se divide en dos corrientes, una fluye al calentador y de ahí al reactor que se va a desorber y la otra se utiliza para enfriar el reactor, una vez que se ha desorbido.

Una variación en el diagrama de flujo es introducir un gas reductor dentro del ciclo de regeneración, una vez que el lecho catalítico se ha desorbido completamente, para reducir los sulfatos formados sobre el catalizador y de esta manera aumentar la actividad del catalizador.

Hasta 1976 se reportaron 16 unidades Sulfreen estando ya sea en operación, diseño o construcción. También se ha reportado que es posible recuperar el 99% de azufre, depen-

diendo de si puede mantenerse una relación estequiométrica de dos moles de  $H_2S$  por uno de  $SO_2$  en el gas que se va a tratar.

- Proceso Claus

El proceso Claus no es un proceso de purificación de gas en el sentido estricto de la palabra, sino que su principal objetivo es recobrar azufre a partir de corrientes de gases ácidos que contienen concentraciones elevadas de sulfuro de hidrógeno. Los flujos que poseen esta característica son los gases ácidos desorbidos de líquidos regenerados. Los gases efluentes de la planta tipo Claus no tienen valor, por lo que se ventean a la atmósfera, después de incinerar los compuestos de azufre para obtener bióxido de azufre.

Dentro del panorama de la tecnología de purificación de gases, el proceso Claus guarda un lugar preponderante en toda instalación donde se lleve a cabo la desulfurización de gases; ya que la descarga de grandes cantidades de compuestos de azufre a la atmósfera se encuentra regulada para evitar la contaminación del aire. Adicionalmente, el proceso Claus proporciona como producto, azufre de buena calidad, obteniéndose de esta manera un elemento químico de gran valor industrial.

El proceso Claus se descubrió en 1883, ha sufrido varias modificaciones que resultan sólo de interés histórico.

Actualmente, los procesos existentes en el mercado son similares en cuanto al concepto básico y sólo difieren en el diseño y arreglo del equipo.

Descripción del proceso. Existen dos formas básicas del proceso denominadas de combustión parcial y de flujo separado. En el proceso de combustión parcial, el cual se muestra en la figura 5-51, el flujo de gas ácido y una cantidad estequiométrica de aire para quemar una tercera parte del sulfuro de hidrógeno a bióxido de azufre se alimentan a un quemador para llevar a cabo la reacción de horno. A una temperatura de 2000° a 3000°F se forma azufre elemental, el cual se condensa después de enfriar los gases. Los gases de reacción que abandonan el condensador de azufre se recalientan y fluyen al primer convertidor catalítico donde se produce azufre por la reacción del sulfuro de hidrógeno con el bióxido de azufre. Esta reacción es necesaria para mantener la temperatura del gas de reacción por encima del punto de rocío del azufre, evitando de esta manera la condensación de azufre y la desactivación del catalizador. Los gases que abandonan el primer convertidor catalítico se enfrían otra vez para condensar azufre adicional. El proceso de recalentado, reacción catalítica y condensación de azufre puede repetirse una, dos o tres veces. Conforme avanza la conversión en las etapas catalíticas, obteniéndose más azufre, el

punto de rocío del azufre disminuye, permitiendo una operación a menores temperaturas. Después de abandonar el último condensador de azufre, los gases de agotamiento que contienen todavía cantidades significativas de compuestos de azufre y una pequeña cantidad de vapor de azufre son incinerados para convertirlos a bióxido de azufre o tratados en procesos separados para obtener azufre adicional.

Este proceso de combustión parcial se utiliza cuando la corriente de gas presenta concentraciones elevadas de sulfuro de hidrógeno (arriba de 50% mol). Dependiendo de esta variable puede obtenerse una conversión de 94 a 95% con dos etapas catalíticas y de 96 a 97% con tres etapas catalíticas. Una cuarta etapa catalítica normalmente no es económica, ya que se obtiene una conversión menor del 1% en esta etapa.

El proceso de flujo separado se utiliza cuando la concentración de sulfuro de hidrógeno contenido en la corriente es baja y por lo tanto no puede mantenerse la combustión estable si se alimenta al horno la corriente entera de gas. En este proceso se alimenta a éste una tercera parte de la corriente de gas ácido y todo el contenido de sulfuro de hidrógeno se quema a bióxido de azufre con una cantidad estequiométrica de aire. Los gases calientes se enfrían y se combinan con las dos terceras partes restantes antes de en-

to. La solución regenerada se recicla para llevar a cabo la absorción adicional del sulfuro de hidrógeno. Cuando la solución contiene de 30 a 40% de tiosulfato, se le realiza un tratamiento final con  $\text{SO}_2$  y calor y los politionatos se convierten a sulfato de amonio,  $\text{SO}_2$  y azufre elemental. El tiosulfato remanente que permanece sin reaccionar en la solución, reacciona con el politionato, descomponiéndose en sulfato de amonio y azufre elemental.

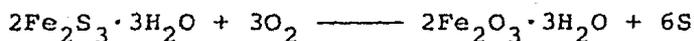
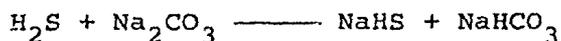
Muchas de las dificultades que se encuentran en estos procesos se deben en primera instancia a las numerosas reacciones químicas involucradas, las cuales no sólo dependen de las concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{NH}_3$ , siendo también el control de la temperatura, debido a la complejidad en las relaciones de solubilidad de las sales presentes en el sistema.

- Suspensiones de óxido de hierro

La utilización de la reacción entre el óxido de hierro y el sulfuro de hidrógeno, seguida por la conversión del sulfuro de hierro a óxido de hierro y azufre elemental fue un paso lógico en el desarrollo de los procesos empleando líquidos en ciclos regenerativos. En consecuencia, se desarrollaron varios procesos utilizando óxido de hierro suspendido en soluciones alcalinas acuosas en Europa y Estados Unidos, comenzando con el trabajo de Burkheiser justo antes de la primera guerra mundial. Durante los años veinte, Koppers

Company de Pittsburgh Pennsylvania, introdujo el proceso Ferrox, descubriéndose al mismo tiempo un proceso casi idéntico al anterior descubierto por Glud. Y la más reciente modificación del proceso Ferrox se desarrolló en Inglaterra, conociéndose como el proceso Manchester.

El desarrollo químico de todos estos procesos se basa en la reacción del  $H_2S$  con un compuesto alcalino, ya sea carbonato de sodio o amonio, seguida por la reacción del hidrosulfuro con el óxido de fierro. Efectuando la regeneración, convirtiendo el sulfuro de fierro a azufre elemental y óxido de fierro por medio de aereación. Las ecuaciones siguientes representan la secuencia de la reacción:



Además de estas reacciones principales, ocurren varias reacciones laterales dependiendo de las condiciones de operación y de la composición del gas que va a tratarse, siendo los productos en algunos casos indeseables como el tiocianato de sodio.

#### a) Proceso Burkheiser

Este proceso se desarrolló en Alemania casi al mismo tiempo del trabajo elaborado por Feld. La diferencia entre

los dos procesos es que en el proceso Feld se absorben simultáneamente  $H_2S$  y amoníaco, mientras que en este proceso se eliminan en dos etapas consecutivas.

El sulfuro de hidrógeno y el cianuro de hidrógeno se absorben en una solución conteniendo amoníaco, óxido de hierro y azufre elemental. La solución cargada que abandona el absorbedor se introduce a un tanque disolvedor de azufre, donde el azufre suspendido se convierte a polisulfuro de amonio por la acción del amoníaco acuoso y el sulfuro de hidrógeno. Subsecuentemente, el sulfuro de hierro formado se elimina de la solución por medio de filtración y se regenera por contacto con el oxígeno atmosférico. El óxido de hierro y azufre elemental que se forman se suspenden en una solución acuosa de amonio, la cual se recicla para llevar a cabo absorción adicional del sulfuro de hidrógeno. El filtrado que contiene polisulfuro de amonio, cianuro de amonio, tiocianato de amonio y amoníaco, se calienta hasta  $200^{\circ}F$  y el polisulfuro de amonio se descompone en amoníaco, sulfuro de hidrógeno y azufre elemental. El amoníaco y el sulfuro de hidrógeno se absorben por medio de una porción de la solución que sale del tanque disolvedor de azufre y se emplea para convertir el azufre elemental a polisulfuro de acuerdo a lo indicado anteriormente. El azufre se separa del filtrado y la solución residual que contiene cianuros y tiocianatos

se trata con una suspensión de hidróxido de calcio, para precipitar el cianuro y tiocianato de calcio formados.

La ventaja de este proceso es que sólo se obtiene como productos finales de la purificación del gas azufre elemental y amoníaco.

#### b) Proceso Ferrox

Aunque el proceso propuesto por Burkheiser no se aceptó en forma general, se desarrollaron independientemente en Europa y Estados Unidos, procesos empleando suspensiones de óxidos de metal en soluciones alcalinas. Además del fierro, el níquel también resultó un buen agente activo para la eliminación del sulfuro de hidrógeno; sin embargo, éste forma sales solubles con el cianuro de hidrógeno las cuales no pueden regenerarse. Debido a esto y al elevado precio del níquel nunca se usó en gran escala.

El proceso Ferrox fue descubierto por Sperr de la Koppers Company en Pittsburgh Pennsylvania y aún existen en operación algunas instalaciones utilizando este proceso; pero la mayoría de las plantas de este tipo se han substituido por instalaciones que emplean otros procesos.

Este proceso es un mejoramiento al proceso de oxidación en seco, ya que ocupan solamente una parte del espacio que ocupan estas instalaciones con volúmenes equivalentes de

gas, el costo de mano de obra se reduce apreciablemente y es menor el costo inicial de la instalación. La principal desventaja es que no puede obtenerse la eliminación completa de  $H_2S$  tan fácilmente como en los purificadores de caja.

Por otro lado, también puede considerarse un mejoramiento al proceso Seaboard discutido más adelante, ya que puede obtenerse una eliminación más completa de  $H_2S$ , en tanto que al mismo tiempo sólo se elimina una pequeña cantidad de bióxido de carbono.

Descripción del proceso. Como puede observarse en la figura 5-52, una solución conteniendo 3% de carbonato de sodio y 0.5% de hidróxido férrico se bombea al domo del absorbedor, donde se pone en contacto a contracorriente con la corriente de gas que va a tratarse. La solución conteniendo el sulfuro de hidrógeno fluye del fondo del absorbedor a un tionizador o regenerador, en donde se forma azufre elemental por el contacto de la solución con el aire. El azufre acumulado sobre la superficie del líquido en forma de espuma, entra a un tanque y de ahí a un filtro donde se elimina el exceso de líquido. La solución regenerada se bombea del tionizador al absorbedor, pasando antes por un intercambiador donde se calienta, completándose de esta manera el ciclo. El líquido extraído de la filtración se descarga, evitándose así la presencia de sales indeseables.

Uno de los problemas existentes en la operación es que el hidróxido férrico y el carbonato de sodio son retenidos en el filtro, por lo que es necesario estar agregando continuamente estos compuestos químicos. También otro inconveniente en la operación es la extremada corrosividad causada por la solución tratada en equipo de acero al carbón.

c) Proceso Gluud

Este proceso se desarrolló en Alemania independientemente del proceso Ferrox americano. Aunque las reacciones involucradas en el proceso son las mismas que se describieron en el proceso Ferrox, la diferencia existente es que este proceso utiliza una solución diluida de carbonato de amonio en lugar de la solución de carbonato de sodio empleada en el proceso Ferrox. Por otro lado, el proceso Gluud emplea un tionizador bastante alto, lo cual permite una mayor utilización del oxígeno introducido; sin embargo, también existe la necesidad de impulsar el aire a mayor presión.

d) Proceso Manchester

Posterior al proceso Ferrox, se desarrolló en Inglaterra un proceso bajo patente utilizado en varias instalaciones manejando gas británico en primera instancia. La primera diferencia existente entre el proceso Ferrox y el proceso Manchester es el uso de tratamiento multietapas, alimentando la solución a cada etapa de lavado; además de incluir un tan

que de retardo entre los absorbedores y los regeneradores para asegurar que la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el óxido de fierro fuera completa.

- Soluciones de tioarsenato

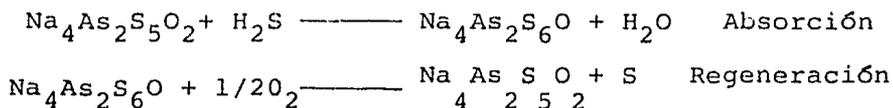
- a) Proceso Thylox

Este proceso se descubrió a fines de los veinte, por Golmar y Jacobsen y se comercializó por la Koppers Company Inc. Fue utilizado por muchos años para la purificación de gases de quemado, pero en años recientes, debido al uso del gas natural en gran escala y el desarrollo de procesos más eficientes para la desulfurización de gases, el proceso Thylox ha perdido importancia y posibilidad de proyección.

Inicialmente el proceso Thylox era capaz de eliminar de 80 a 90% de sulfuro de hidrógeno, pero debido a las continuas innovaciones es posible purificar los gases con un alto grado de pureza, como sucede con el llamado proceso Thylox Modificado.

El proceso Thylox emplea una solución ligeramente alcalina o neutra, conteniendo como agente activo tioarsenato de sodio o amonio, convirtiendo el sulfuro de hidrógeno a azufre elemental que contiene menos del 0.5% de arsénico, pudiéndose utilizar como materia prima en la manufactura de varios productos químicos.

Las reacciones principales involucran el reemplazo de un átomo de oxígeno por un átomo de azufre en la molécula del tioarsenato durante la absorción y ocurriendo el caso inverso en la regeneración. Esta situación puede simbolizarse por las siguientes ecuaciones:



La solución se prepara disolviendo trióxido arsénico y carbonato de sodio en agua con una proporción de 1:2, obteniéndose una solución que contiene carbonato y bicarbonato de sodio, arsenito de sodio y ácido arsenioso, los cuales reaccionan con el sulfuro de hidrógeno y oxígeno para obtener el tioarsenato de sodio  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_5\text{O}_2$ .

Descripción del proceso. Como puede observarse en la figura 5-53, el gas entra al absorbedor por el fondo, poniéndose en contacto a contracorriente con la solución absorbida que entra por el domo de la misma, eliminándose casi en su totalidad el sulfuro de hidrógeno y cianuro de hidrógeno. La solución cargada se bombea del absorbedor al fondo del tiorizador, pasando antes por un intercambiador de calor donde eleva su temperatura a casi 110°F; en éste se regenera por una corriente de aire en paralelo, liberando el azufre contenido y actuando como agente de flotación para el azufre,

el cual se deposita en la superficie de la solución en forma de espuma. El nivel del líquido en el tiorizador se mantiene por debajo del vertedero por el cual fluye la espuma de azufre a un tanque de depósito de azufre; en tanto que el líquido regenerado fluye por gravedad hacia el domo del absorbedor. El azufre almacenado se filtra para procesarlo posteriormente y el filtrado se recircula parcial o totalmente a la corriente de la solución cargada, sirviendo esto como un sistema de purga. Normalmente se retira del sistema una porción de esta última solución para evitar la acumulación de tiosulfatos y tiocianatos; al mismo tiempo que el arsénico puede recuperarse en forma de sulfuro de arsénico por filtración, disolviéndolo posteriormente en una solución de carbonato de sodio para regresarlo al sistema.

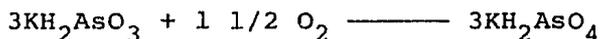
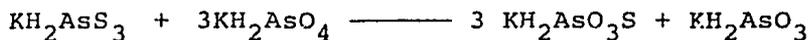
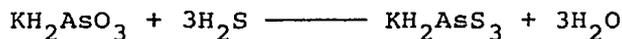
Por otro lado, el llamado proceso Thylox Modificado es un proceso no-regenerativo, recomendado cuando se requiere un gas de elevada pureza y éste contiene poca cantidad de sulfuro de hidrógeno. Como se observa en la figura 5-54, se prepara la solución Thylox en un tanque de mezclado y de ahí se bombea al absorbedor donde se pone en contacto con el gas a tratar. La solución cargada se retira por el fondo del absorbedor para entrar a un tanque neutralizador donde se adiciona ácido para precipitar el sulfuro férrico. Después de que se asientan los lodos, se descarga el agua y el sedimen-

to se trata para recuperar el arsénico.

b) Proceso Giammarco-Vetrocoke

Este proceso fue descubierto por Giammarco, quien utilizó soluciones de carbonato de potasio o sodio conteniendo compuestos de arsénico para llevar a cabo la absorción de sulfuro de hidrógeno. Al igual que otros procesos de este tipo, el proceso Giammarco-Vetrocoke se utilizó primeramente en la desulfurización de gases de quemado y de síntesis; sin embargo, más tarde se llegó a emplear para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno contenido en el gas natural. Se puede producir con este proceso un gas conteniendo menos de 1 ppm de sulfuro de hidrógeno, aún cuando la temperatura de absorción se encuentre por encima de 300°F y contenga concentraciones considerables de bióxido de carbono.

El mecanismo de reacción global para el ciclo absorción-regeneración puede expresarse por las siguientes ecuaciones:



La absorción del  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso puede representarse por la primera ecuación, la cual se favorece si se agrega

un exceso de arsenito. El segundo paso indica la reacción del tioarsenito con el arsenato, formando el monotioarsenato. En el tercer paso se descompone el monotioarsenato en arsenito y azufre elemental por medio de la disminución del pH de la solución, ya sea en una operación separada o simultáneamente con la oxidación del arsenito a arsenato. En el primer caso se trata la solución con una corriente de  $\text{CO}_2$ , para convertir todo el carbonato a bicarbonato, bajando de esta forma el pH y precipitando el azufre elemental. Este procedimiento se usa cuando la solución absorbidora tiene un pH alto; con soluciones de pH bajo, el incremento en la acidez se logra sólo por la formación de arsenato durante la oxidación, permitiendo la precipitación del azufre elemental. En el último paso se muestra la reoxidación del arsénico trivalente a arsénico pentavalente por el contacto con oxígeno del aire.

Descripción del proceso. La figura 5-55 describe la forma básica del proceso, donde la acidificación de la solución y la oxidación del arsénico trivalente a pentavalente se lleva a cabo simultáneamente en el regenerador. El gas entra por el fondo del absorbedor para ponerse en contacto a contracorriente con la solución, eliminándose casi totalmente el  $\text{H}_2\text{S}$  y algunas otras impurezas como el cianuro de hidrógeno. La solución rica fluye hacia un tanque denominado di-

gestor, donde se completa la conversión de tioarsenito a monotioarsenato. De aquí fluye al regenerador donde el arsénico trivalente se oxida a arsénico pentavalente por el contacto con el aire recirculándose al absorbedor. El azufre elemental formado en el regenerador se elimina por flotación; es decir que la espuma conteniendo 10% de azufre se envía del regenerador a un filtro. El filtrado se recircula al proceso, en tanto que los sólidos retenidos se lavan con agua, la cual se elimina.

Después de lavar la torta, el azufre contiene alrededor de 0.3% de arsénico (como arsenito o tioarsenato) en base seca. Si se desea, el azufre puede extraerse con un disolvente adecuado.

- Soluciones de compuestos orgánicos  
(Proceso Stretford)

A principios de 1921 se reconoció en Inglaterra la posibilidad de usar compuestos orgánicos como catalizadores o transportadores de oxígeno, oxidando el sulfuro de hidrógeno a azufre elemental, reemplazando así lo caro y difícil de manejar las cajas de óxido de fierro utilizadas en la purificación de gas. Actualmente, las operaciones comerciales emplean soluciones alcalinas conteniendo sales de compuestos del tipo quinona, solubles en agua, las que son capaces de convertir rápidamente iones de hidrosulfuro a azufre elemental por cambio de una forma oxidada a una forma reducida. A

la vez, estos compuestos pueden reoxidarse fácilmente por contacto con el aire permitiendo el empleo de un proceso cíclico.

Específicamente, el proceso Stretford desarrollado conjuntamente por North Western Gas Board y Clayton Aniline Company Limited, se dirigió inicialmente hacia la eliminación del sulfuro de hidrógeno contenido en el gas del carbón; sin embargo, también resultó apropiado para la desulfurización de otro tipo de gases como gas de síntesis, gas natural, etc.

El proceso utiliza una solución acuosa de carbonato y bicarbonato de sodio en una proporción de 1:3, obteniendo con esto un pH entre 8.5 a 9.5 y sales de ácido antraquinona disulfónico (ADA). El mecanismo involucrado incluye los siguientes pasos:

1. Absorción de  $H_2S$  en el álcali.
2. Reducción de ADA por adición de un ión hidrosulfuro a un grupo carbonilo.
3. Liberación de azufre elemental a partir del ADA reducido por interacción con el oxígeno disuelto en la solución.
4. Reoxidación del ADA reducido por medio del aire.
5. Reoxigenación de la solución alcalina para obtener oxígeno disuelto.

Ya que el proceso depende del oxígeno disuelto para la conversión del ión hidrosulfuro a azufre elemental, se hace necesaria la adición de aditivos como vanadatos alcalinos con el fin de incrementar la capacidad de absorción de la solución y la velocidad de conversión del hidrosulfuro a azufre elemental, consiguiendo que la velocidad de circulación de la solución y en consecuencia el consumo de energía sean menores, así como evitar el uso de grandes tanques de reacción.

Además de las reacciones principales, existen bajo ciertas condiciones reacciones laterales, entre las cuales, las que involucran al cianuro de hidrógeno presente en el gas alimentado y la conversión de hidrosulfuro a tiosulfato son las más serias. Una porción del cianuro de hidrógeno absorbido en la solución alcalina reacciona con el azufre elemental formando tiocianatos, los que se acumulan en las soluciones forzando a descargarlos continuamente. Por lo tanto, es conveniente eliminar el cianuro de hidrógeno del gas alimentado antes del tratamiento con una planta Stretford, ya sea prelavándolo o por conversión catalítica a amoníaco y nitrógeno.

Por lo que se refiere al tiocianato, su formación depende de la conversión del hidrosulfuro a azufre antes de su contacto con el oxígeno, del pH de la solución y de la tempe

ratura de operación.

Puede acumularse hasta un 20% en peso de tiosulfato en la solución; después de alcanzarlo, una porción del flujo se elimina del sistema para tratarlo o descargarlo definitivamente.

Descripción del proceso. En la figura 5-56 se muestra un diagrama de flujo del proceso Stretford. El gas amargo entra en contacto a contracorriente con la solución en el absorbedor, donde se disminuye el contenido de sulfuro de hidrógeno a 1 ppm. La solución fluye hacia un tanque de reacción donde se completa la conversión de hidrosulfuro a azufre elemental; éste puede localizarse en la parte inferior del absorbedor o como un tanque separado. La solución fluye después al tanque de oxidación donde se regenera la solución por íntimo contacto con el oxígeno, introducido en la corriente de aire generalmente en paralelo, obteniendo la separación de azufre de la solución en forma de espuma; ésta se separa por flotación y se elimina por la parte superior conteniendo aproximadamente 10% de sólidos. La solución regenerada es recirculada al absorbedor.

En un tanque se colecta el azufre, procesándolo posteriormente en filtros o centrifugas con el propósito de separar la solución remanente en la espuma. Generalmente es necesario lavar el azufre recuperado con agua para recobrar

los compuestos químicos, produciendo azufre de relativa pureza. También puede procesarse el azufre en autoclaves para producir azufre fundido de mayor pureza que los simples lavados y filtraciones.

#### 5.2.2 Por absorción en soluciones de sales alcalinas

Una condición inicial para el uso de soluciones de absorción en los procesos regenerativos para la eliminación de  $H_2S$  y  $CO_2$  es que cualquier compuesto formado por la reacción entre el gas y la solución debe disociarse rápidamente, por lo que el uso de álcalis fuertes queda excluido, no obstante, las sales de estos compuestos con ácidos débiles ofrecen resultados satisfactorios y en consecuencia se han desarrollado varios procesos basados en estas sales. Típicamente los procesos emplean una solución acuosa de una sal conteniendo sodio o potasio como catión, con un anión seleccionado de manera que la solución resultante tenga un pH en el rango de 9 a 11 y a la vez sea una solución buffer. La solución, siendo de naturaleza alcalina, absorberá el  $H_2S$  y  $CO_2$  y otros gases ácidos y debido a la acción amortiguadora el pH no cambiará rápidamente conforme se absorban los gases ácidos.

Los procesos que utilizan este tipo de soluciones se pueden dividir en dos grupos, uno en el cual la absorción de gases ácidos se lleva a cabo a temperatura ambiente, general

mente entre 70 y 100°F y el otro en donde la absorción se lleva a cabo a temperaturas elevadas aproximadamente a la temperatura a la cual se regenera la solución.

#### 5.2.2.1 ABSORCION A TEMPERATURA AMBIENTE

- Proceso Seaboard

Este proceso se basa en la absorción de sulfuro de hidrógeno por una solución diluida de carbonato de sodio y regeneración por medio de aire. Aunque este proceso se ha reemplazado por nuevos desarrollos, se considera de interés porque fue el primer proceso utilizado comercialmente en gran escala para la eliminación de  $H_2S$  con regeneración de la solución absorbente. El proceso se introdujo por medio de Koppers Company Inc. en 1920; sus principales ventajas son su extrema simplicidad y economía y sus inconvenientes son la ocurrencia de reacciones laterales causadas por la regeneración con aire contaminado.

Descripción del proceso. En la figura 5-57 puede observarse el diagrama de flujo típico de este proceso. La solución circulante contiene normalmente de 3.0 a 3.5% en peso de carbonato de sodio y la cual se utiliza para lavar el gas en una torre absorbidora o contracorriente, regenerándola en una columna desorbedora por medio de aire de baja presión a contracorriente. La principal reacción química que se reali

za para la absorción de  $H_2S$  es la siguiente:



La velocidad de flujo de la solución, de acuerdo a la experiencia reportada es entre 60 y 150 gal/1000 ft<sup>3</sup> de gas, dependiendo de las concentraciones de  $H_2S$  y  $CO_2$  en el gas. En cuanto a la velocidad de flujo de aire para regenerar la solución, es entre 1.5 y 3.0 veces la velocidad de flujo del gas, dependiendo en este caso del grado de eliminación del  $H_2S$  que se desee.

Como se observa, el diagrama de flujo es bastante simple y, en algunos casos, se ha construido una sola torre, donde la mitad de ésta se utiliza para absorción y la otra mitad para desorción. Dado que se requieren grandes cantidades de aire para la regeneración de la solución, es importante que la columna de desorción sea diseñada para una pequeña caída de presión, minimizando los requerimientos de energía.

El uso de aire como medio de desorción tiene la ventaja de promover la oxidación del sulfuro de hidrógeno absorbido a tiosulfato. Como el tiosulfato de sodio no es regenerable por simple desorción, la acumulación de esta sal ocasiona la pérdida de la actividad de la solución y se hace necesario reemplazar una porción de la solución periódicamente.

Por otro lado, el cianuro de hidrógeno contenido en

la corriente de aire utilizada para desorción, se oxida de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción obtiene como producto el NaSCN (tiocianato de sodio), el cual en la mayoría de los casos ocasiona problemas serios para su eliminación, desde el punto de vista de la contaminación del agua y la alteración de la vida ecológica.

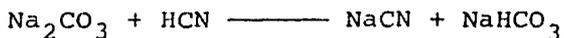
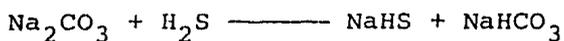
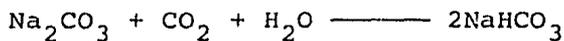
- Proceso de carbonato al vacío

El uso de destilación al vacío para regeneración de la solución de carbonato alcalino utilizada en la absorción del  $\text{H}_2\text{S}$  fue desarrollado por Koppers Company Inc. recientemente. Este proceso surgió como una extensión del proceso Seaboard, el cual como se dijo anteriormente utiliza aire para la reactivación de la solución y ofrece la ventaja sobre este proceso de recobrar el  $\text{H}_2\text{S}$  en una forma utilizable. Por otro lado, se encontró que el utilizar vacío en la regeneración, reduce el consumo de vapor en aproximadamente una sexta parte del que se requiere cuando se lleva a cabo esta operación a presión atmosférica. La primera instalación del proceso de carbonato al vacío se construyó en Alemania en 1938 y utilizó una solución de carbonato de potasio; en cambio, en los Estados Unidos, las plantas construidas, en gene

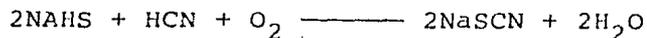
ral utilizan una solución de carbonato de sodio.

Descripción del proceso. Como puede observarse en el diagrama de flujo (fig. 5-58), el gas impuro se pone en contacto con una solución diluida de carbonato de sodio a contracorriente en una torre empacada, la cual obviamente entra por el domo y una vez enriquecida (de gases ácidos) pasa a una torre de desorción por el domo de ésta, en donde es regenerada por destilación al vacío. La solución regenerada entonces se bombea del fondo del desorbedor a un enfriador y regresa al absorbedor. Los gases saliendo del desorbedor, los cuales contienen  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $CO_2$  y vapor de agua, pasan a través de un condensador y un sistema de bombeo al vacío. El calor requerido para la regeneración lo suministra un vapor de baja presión, el cual a su vez es generado por un hervidor en la base del desorbedor.

Las principales reacciones que ocurren en este tipo de procesos son las siguientes:



Las reacciones laterales que pueden ocurrir si la solución entra en contacto con el aire son:



La cantidad de NaSCN y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  es variable dependiendo básicamente de la cantidad de oxígeno presente en el sistema y la edad de la solución.

Cuando la corriente de gas contiene tanto  $\text{H}_2\text{S}$  como  $\text{CO}_2$ , se absorberá en mayor porcentaje el  $\text{H}_2\text{S}$  debido a la diferencia en las velocidades de reacción. Sin embargo, la cantidad de  $\text{CO}_2$  absorbido no se desorberá completamente y la concentración de bicarbonato en la solución se irá acumulando gradualmente hasta que se llegue a una condición estable, donde la cantidad de  $\text{CO}_2$  absorbida (la cual decrece con el incremento en la concentración de  $\text{NaHCO}_3$ ) es igual a la cantidad desorbida. El efecto neto de incrementar la concentración de  $\text{CO}_2$  en el gas (con la misma concentración de  $\text{H}_2\text{S}$ ) será incrementar el contenido de  $\text{NaHCO}_3$  de la solución circulante, por lo que reducirá su capacidad absorbente y aumentará el requerimiento de la solución absorbedora en el sistema para lograr la pureza deseada.

Por último, pueden mencionarse algunos de los problemas que pueden presentarse durante la operación de este tipo de proceso. En primer lugar, si el gas contiene naftaleno, puede absorberse (durante la etapa de regeneración), por lo

que será acarreado en los gases ácidos hacia el condensador en donde al enfriarse, el naftaleno condensará como sólido pudiendo taponear éste u otros equipos.

Por otro lado, el amoníaco acarreado en el flujo de gases ácidos puede condensarse junto con el agua después de salir del regenerador, incrementando la solubilidad del  $H_2S$  y como este condensado se regresa al sistema, la eficiencia de eliminación del  $H_2S$  en el proceso se reducirá.

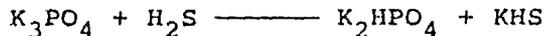
Otro problema común en procesos de purificación de gases utilizando líquidos es el manejo de flujos de desecho contaminados en relación a las disposiciones del control de la contaminación del medio ambiente. En este caso, el principal contaminante es el cianuro de hidrógeno (HCN), el cual es soluble en la mayoría de los solventes y reactivo con las sustancias químicas utilizadas como agente activo. Los productos de reacción como cianuros y tiocianatos deben de tratarse antes de que la corriente que los contenga se deseche.

- Proceso de fosfato tripotásico

La Shell Development Company introdujo el uso de una solución de fosfato tripotásico para la absorción de  $H_2S$  y aunque el proceso ha sido desplazado de una manera considerable por los procesos de etanolamina para la purificación de gas natural, ofrece algunas ventajas en aplicaciones especiales entre las que pueden mencionarse la baja volatilidad del

componente activo en la solución, la insolubilidad en hidrocarburos líquidos y en la falta de reactividad con COS y otras impurezas contenidas en el gas. Por lo tanto, este proceso resulta apropiado para operaciones a temperaturas elevadas y tratamiento de hidrocarburos líquidos. Adicionalmente, el proceso de fosfato tripotásico en comparación con otros procesos de sales alcalinas ofrece cierta selectividad por el H<sub>2</sub>S en presencia de CO<sub>2</sub>, lo cual representa una ventaja económica sobre los sistemas de mono y dietanolamina cuando se desea eliminar el H<sub>2</sub>S con una mínima extracción de CO<sub>2</sub> si el gas contiene una relación CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S de 4:1.

Descripción del proceso. La absorción de sulfuro de hidrógeno por medio de fosfato tripotásico puede representarse por la siguiente ecuación:



El diagrama de flujo es similar al descrito en los procesos de etanolamina y en caso de que se requiera un alto grado de purificación de la corriente gaseosa, puede emplearse un proceso de doble flujo como el que se muestra en la figura 5-59. Si la corriente no contiene CO<sub>2</sub>, puede emplearse una solución de 40 a 50% en peso de fosfato tripotásico, pero en caso contrario se utiliza una solución al 35% para evitar la precipitación del bicarbonato.

En el ciclo de flujo separado, ya en la torre desorbadora, una porción de la solución se pasa por una segunda zona de desorción y se agrega un condensado acuoso a esta porción después de finalizar la desorción; este flujo completamente regenerado (y más diluido) se alimenta por el domo del absorbedor para ofrecer un gas limpio. El hecho de obtener un gas altamente puro, se debe a que se utiliza una solución diluida, ya que para una relación dada  $H_2S-K_2PO_4$ , la presión de vapor del  $H_2S$  es menor sobre soluciones conteniendo menos fosfato de potasio.

- Proceso de fenolato de sodio ( $NaOC_6H_5$ )

Dado que este proceso de fenolato de sodio resulta de interés desde el punto de vista histórico, ya que desde el punto de vista práctico ha sido reemplazado por otros procesos, no se detalla la operación. Sin embargo, puede citarse que este proceso fue desarrollado por Koppers Company Inc., empleando una solución ligeramente concentrada de fenolato de sodio en un diagrama de flujo convencional. El problema básico que se presenta en este proceso es la baja eficiencia de eliminación del  $H_2S$  y el elevado consumo de vapor y ataque corrosivo.

- Proceso Alkacid

Este proceso fue desarrollado por I. G. Farbenindustrie en Alemania, puede clasificarse en tres procesos separa

dos dependiendo de la solución de absorción empleada. Sin embargo, las tres variaciones del proceso utilizan una solución de la sal de una base inorgánica fuerte y un ácido orgánico débil no volátil y un ciclo de regeneración convencional por medio de calor como el empleado en los procesos de fenolato, fosfato tripotásico y etanolaminas.

Las soluciones en este proceso Alkacid se denominan como: solución alkacid "M", solución alkacid "dik" y solución alkacid "S", y cada una de ellas tienen un campo de aplicación específico. La solución "M" contiene alanina de sodio y se utiliza para absorber tanto  $H_2S$  como  $CO_2$ , ya sea que se encuentren solos o en forma conjunta. La solución "dik" contiene la sal de potasio del dietil o dimetilglicina y se emplea para eliminar selectivamente el sulfuro de hidrógeno de gases conteniendo  $CO_2$  y pequeñas cantidades de disulfuro de carbono y cianuro de hidrógeno. Y la solución "S", la cual contiene fenolato de sodio se desarrolló para gases conteniendo cantidades apreciables de otras impurezas como son:  $HCN$ ,  $NH_3$ , disulfuro de carbón, mercaptanos, etc.

De acuerdo con experimentos realizados a escala de planta piloto, la solución "dik" mostró la más elevada selectividad y capacidad seguido de la metildietanolamina y de la dietanolamina, con respecto al  $H_2S$ .

Otro resultado interesante fue que el requerimiento

de vapor utilizado durante la regeneración de la solución fue menor para la solución "dik" que para las dos etanolaminas.

Por último, cabe señalar que las soluciones alcaídas son relativamente no corrosivas y por tanto no se requieren materiales especiales de construcción en los equipos, excepto en algunas partes sujetas a intenso uso; no obstante, las patentes que se han obtenido son en base de métodos para evitar la corrosión como son el uso de aluminio y aleaciones especiales para las bombas y líneas manejando la solución caliente, el regenerador y el rehervidor.

#### 5.2.2.2 ABSORCIÓN A TEMPERATURA ELEVADA

- Proceso de carbonato de potasio caliente (Proceso Benfield)

Este proceso fue desarrollado inicialmente por U. S. Bureau of Mines en Bruceton, Pennsylvania, como parte de un programa sobre la síntesis de combustible líquido a partir de carbón. La investigación realizada sobre la eliminación de  $\text{CO}_2$  fue conducida con el objetivo de reducir el costo de la purificación de gas de síntesis por medio del diseño de un proceso que tomara en cuenta las máximas ventajas de las condiciones de la síntesis del gas.

En años recientes el proceso de carbonato de potasio caliente se ha desarrollado además por Benson-Field, quienes

participaron en el trabajo original de U. S. Bureau of Mines logrando varios perfeccionamientos, entre los cuales pueden mencionarse el desarrollo de aditivos activos para la solución de carbonato de potasio, reduciendo de esta manera los costos de capital y de operación y quizá el más importante, la obtención de mayor pureza del gas tratado. El proceso se practica actualmente en 281 plantas localizadas en todo el mundo para la eliminación de bióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno de la síntesis de amoníaco, del hidrógeno crudo, del gas natural, etc. Este avance en el proceso se licenció bajo el nombre de "Proceso Benfield" por la Benfield Corporation de Pittsburgh, Pennsylvania.

No obstante la aplicabilidad del carbonato de potasio para la eliminación de  $\text{CO}_2$  se ha conocido por varios años; en 1904 se otorgó una patente alemana que describía un proceso para la absorción de  $\text{CO}_2$  en una solución caliente de carbonato de potasio, llevando a cabo la regeneración de la solución por reducción en la presión sin calentamiento adicional. En 1924 Williamson y Mathews estudiaron la velocidad de absorción del  $\text{CO}_2$  en soluciones de carbonato de potasio y encontraron que aumentando la temperatura de absorción de  $25^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$  aumentaba considerablemente la velocidad de absorción. Sin embargo, el trabajo de U. S. Bureau of Mines constituye la principal contribución al logro de este proce-

so debido a que pudo desarrollar un proceso comercial económico. En consecuencia, se otorgó una patente cubriendo un aspecto de este trabajo a Benson y Field en Gran Bretaña, la cual describe el uso de una solución de carbonato de potasio como absorbente a una temperatura cerca de su temperatura de ebullición y regeneración de ésta por flasheo y vapor de desorción. Como resultado de la elevada temperatura en el absorbedor, el vapor que requiere cualquier otro proceso regenerativo para calentar la solución a la temperatura de desorción no se necesita en este sistema de carbonato de potasio caliente. Además, se elimina la necesidad de equipo de intercambio de calor considerado entre el absorbedor y el desorbedor; así como también se incrementa la solubilidad del bicarbonato de potasio, lo que permite operaciones con una solución de elevada concentración.

Descripción del proceso. Como puede observarse en el diagrama de flujo (fig. 5-60), una porción de la solución pobre proveniente del regenerador se enfría y alimenta por el domo al absorbedor, mientras que la mayor parte de ésta se introduce caliente en un punto localizado por debajo del domo, perfeccionando de esta manera la pureza del producto, debido a la disminución de la presión de vapor de equilibrio del  $\text{CO}_2$  sobre la última porción de la solución que entra en contacto con el gas. Un esquema más complicado denominado

de dos etapas se ha utilizado cuando se requiere una eliminación completa de  $\text{CO}_2$ . En esta modificación se extrae una corriente de la columna de desorción, de manera que sólo esta porción de la solución pase del fondo del desorbedor al rehervidor. Dado que esta porción de la solución se regenera con el suministro total de vapor para la columna de desorción; ésta se regenera casi completamente, reduciendo el contenido de  $\text{CO}_2$  en el gas a un valor muy bajo. Posteriormente la corriente principal se alimenta al absorbedor en un punto medio, en tanto que la porción regenerada completamente se hace por el domo de la misma. Por último, queda mencionar el arreglo convencional, en donde la corriente principal de la solución pobre se alimenta completamente al absorbedor por el domo, para eliminar tanto  $\text{H}_2\text{S}$  como  $\text{CO}_2$ .

Hoy en día se han desarrollado varias modificaciones a partir de las tres formas básicas de flujo mencionados anteriormente, con el objeto de obtener una mayor economía en materia de energía.

Las pruebas en planta piloto indican que el sulfuro de hidrógeno se absorbe mucho más rápido que el bióxido de carbono en soluciones de carbonato de potasio caliente, por lo que puede esperarse que este proceso sea selectivo parcialmente con respecto al sulfuro de hidrógeno. También pudo observarse que la disminución de la temperatura de absor

ción producirá un decremento en la velocidad de absorción del bióxido de carbono, sin afectar la velocidad de absorción del sulfuro de hidrógeno lo que provoca un aumento en la selectividad con respecto a este último.

Por otro lado, los contaminantes presentes en el gas alimentado en bajas concentraciones como son el sulfuro de carbonilo, el disulfuro de carbón, mercaptanos, tiofeno, cianuro de hidrógeno, amoníaco y bióxido de azufre también son absorbidos por la solución caliente de carbonato de potasio en diferentes grados y dependiendo de la naturaleza de cada una de estas impurezas, reaccionarán formando diferentes compuestos, que irán acumulándose en la solución, ocasionando problemas en la operación del proceso.

Inicialmente, la U. S. Bureau of Mines encontró severa corrosión donde se presentó elevada conversión a bicarbonato o donde por reducción de la presión del sistema se libera tanto  $\text{CO}_2$  como vapor de agua, encontrándose asimismo que la adición de dicromato de potasio serviría como inhibidor. No obstante, debe tomarse en cuenta que compuestos del azufre reducen rápidamente el ión cromato, por lo que puede resultar desfavorable desde el punto de vista económico si estas impurezas se encuentran en cantidades elevadas. Además, la reacción de reducción que se presenta, ocasiona la formación de precipitados insolubles que son a la vez los que ori

ginan la erosión del equipo y otras dificultades en la operación.

- Proceso Catacarb

Este proceso fue descubierto por Eickmeyer y licenciado por Eickmeyer y Asociados de Prairie Village, Kansas; es una modificación del proceso de carbonato de potasio caliente. La solución empleada en el proceso Catacarb contiene una sal de potasio y un aditivo (mantenido en secreto), el cual cataliza la absorción y desorción de gases ácidos, incorporando también al aditivo un componente inhibidor de corrosión no tóxico y no venenoso.

Aunque este proceso fue utilizado inicialmente para eliminar el bióxido de carbono del gas de síntesis de amoníaco, resulta apropiado para la eliminación de  $H_2S$  y  $CO_2$  contenido en el gas natural. Actualmente se encuentran en operación 39 plantas en todo el mundo y 11 más en construcción; de manera que podrán eliminar en conjunto las 50 plantas 763 MMSCFD de gas ácido, teniendo una alimentación de 4350 MMSCFD.

Descripción del proceso. La planta de tratamiento emplea un sistema de dos etapas con un rehervidor de fuego directo, como puede observarse en la figura 5-61. El gas amargo contiene generalmente entre 2.2 a 2.3% de  $H_2S$  y de 6.8 a 7.3% de  $CO_2$ , dependiendo del pozo productor. La presión en

la torre de absorción fue 950 psig y una temperatura de 210°F en la sección inferior de la torre y de 90°F en la sección superior. El gas dulce que abandona el absorbedor se pasa a un tanque y de ahí a un deshidratador utilizando glicol como desecante, antes de entrar a la línea para venta o tratamiento subsecuente.

La solución rica proveniente del absorbedor se controla por nivel, pasando posteriormente a un tanque (flash) y un filtro de cartucho, para llegar a una torre desorbedora por el domo de ésta, donde la solución se regenera por contacto a contracorriente con vapor de agua en dos etapas, obteniéndose dos soluciones, una semipobre y otra pobre. La solución semipobre se retira de un plato y se envía a un tanque, del cual se bombea sin enfriar a un punto intermedio del absorbedor. La solución que se derrama del plato de extracción, se regenera casi completamente, debido a la elevada relación vapor de agua/solución y se rehíerve a fuego directo antes de pasar a través de un aereador y un tanque, bombéandola después a un enfriador y de ahí al domo del absorbedor.

Los gases ácidos desorbidos, saliendo por el domo del desorbedor pasan por un condensador, un tanque de reflujo y de ahí a un quemador. El condensado del reflujo se recircula al desorbedor y dado que existe pérdida de agua con los

gases ácidos, debe inyectarse agua al sistema por el rehervidor.

Las principales ventajas del proceso Catacarb son la elevada pureza del gas tratado en comparación con las soluciones ordinarias de carbonato de potasio caliente, y la considerable disminución del consumo de energía, el cual se encuentra entre el rango de 34,000 y 60,000 Btu/mol de gas ácido extraído.

- Proceso Giammarco-Vetrocoke

El uso de soluciones de arsenito de sodio o potasio para la absorción de  $\text{CO}_2$  a presión y temperatura elevadas, fue descubierto por Giammarco y licenciado por Giammarco-Vetrocoke de Marghera Italia. Anteriormente había surgido un proceso desarrollado también por Giammarco, el cual utilizó pequeñas cantidades de un aditivo orgánico en las soluciones convencionales de carbonato caliente; sin embargo, este proceso se reemplazó rápidamente por procesos mucho más eficientes empleando arsenitos.

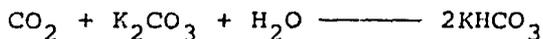
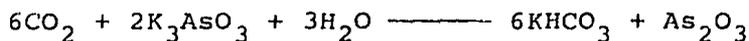
El proceso Giammarco-Vetrocoke para la eliminación de sulfuro de hidrógeno, el cual se basa en el uso de soluciones acuosas de arsenito y arsenato alcalinos, se describirán posteriormente, ya que de acuerdo a su característica química, puede clasificarse como un proceso de oxidación.

Por otro lado, se ha observado que la adición de proporciones estequiométricas de trióxido de arsénico a las soluciones acuosas de carbonato de sodio y potasio incrementan la velocidad de absorción y desorción del bióxido de carbono, comparado con las soluciones de carbonato convencionales, lo que ocasiona un ahorro considerable del calor de regeneración, reducción en el dimensionamiento del equipo y obtención de mayor pureza en el gas tratado.

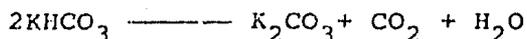
Este proceso a pesar de ser apropiado para el tratamiento de gas de síntesis, gas natural y de existir en operación varias plantas en todo el mundo, su aceptación en algunos lugares es restringida, debido probablemente al cuidado que debe ponerse en el manejo de las soluciones de arsenito, el cual resulta sumamente tóxico.

Las reacciones químicas que ocurren durante la absorción y desorción de  $\text{CO}_2$  pueden simbolizarse por las ecuaciones siguientes:

#### Absorción



#### Desorción



Adicionalmente, los resultados experimentales de este tipo de soluciones indicó que cuando se adiciona trióxido de arsénico, se incrementa la velocidad de hidratación del bióxido de carbono a ácido carbónico en el paso de absorción y que también cambia el pH a ácido en la etapa de regeneración, ocasionando una mayor expulsión del bióxido de carbono. El efecto neto de estos dos fenómenos es el de proporcionar una solución con mayor capacidad y de disminuir el contenido de  $\text{CO}_2$  en el gas tratado.

Descripción del proceso. El diagrama de flujo para el proceso Giammarco-Vetrocoke puede observarse en la figura 5-62 y en la 5-63. El primero ilustra la versión del proceso en donde se utiliza vapor para la etapa de regeneración de la solución; este proceso se utilizó inicialmente para la eliminación de  $\text{CO}_2$  del gas de síntesis o de hidrógeno crudo cuando el gas se encuentra caliente y el vapor se encuentra disponible en cantidad suficiente para que no resulte costoso. El flujo es similar a lo mencionado anteriormente; el gas caliente se lava a contracorriente con la solución en el absorbedor, ya sea empacada o de platos. La solución rica fluye primero a un tanque (flash) donde se elimina una porción del bióxido de carbono por reducción de la presión. La solución desorbida parcialmente se calienta en seguida en un intercambiador de calor, por medio de la solución pobre, an-

tes de entrar al regenerador donde el bióxido de carbono remanente se desorbe por medio del vapor ascendente en la columna. El regenerador también puede ser una columna empacada con un rehervidor para suministrar la energía necesaria en esta etapa. El bióxido de carbono abandonando el domo del regenerador se enfría; el agua condensada se recolecta en un tanque de reflujo y se recircula al regenerador, mientras que el bióxido de carbono frío se ventea a la atmósfera.

La solución regenerada que abandona el fondo del regenerador se enfría primero en el intercambiador de solución rica-solución desorbida parcialmente y después se enfría adicionalmente antes de regresar al absorbedor.

En el segundo diagrama, la solución rica que abandona el absorbedor se calienta con vapor antes de pasarse por un tanque (flash) donde se desorbe parte de  $\text{CO}_2$  que contiene. La solución desorbida parcialmente fluye después al domo del regenerador, donde se llevará a cabo la desorción final por medio de un flujo a contracorriente de aire saturado con agua precalentada. La mezcla de  $\text{CO}_2$  y aire que abandona el regenerador se lava con agua fría en el deshumidificador para recuperar calor y condensar el agua contenida en el flujo de gas. La mezcla fría de aire y  $\text{CO}_2$  se ventea a la atmósfera, en tanto que el agua fluye del deshumidificador al presaturador de gas.

Con respecto a los procesos de carbonato de potasio caliente y de etanolamina, el proceso Giammarco-Vetrocoke mostró ventajas económicas sobre estos con respecto a la inversión de capital y costos de operación; sin embargo, no se tomaron en cuenta recientes desarrollos de los mismos y, por lo tanto, esta comparación es de valor limitado. Asimismo, los datos reportados de la operación del proceso indicaron que no se presentó corrosión y que no se descargó material tóxico a la atmósfera cuando la regeneración se llevó a cabo con aire.

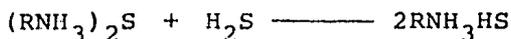
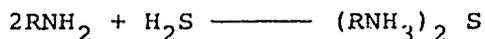
### 5.2.3 Por absorción en soluciones de alcanolaminas

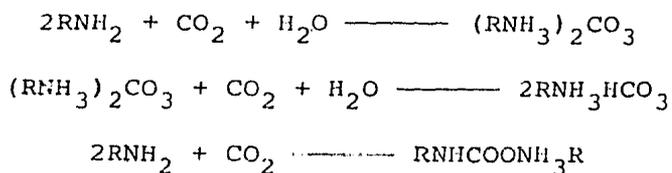
El desarrollo de alcanolaminas como absorbente de gases ácidos se acreditó en 1930 a R. R. Bottoms bajo patente cubriendo esta aplicación. La primera alcanolamina utilizada comercialmente en las plantas de tratamiento de gas fue la trietanolamina (TEA). A partir de esto, varios compuestos pertenecientes a la familia de las alcanolaminas se propusieron como posibles absorbentes de gas ácido, trayendo en consecuencia que existan a la fecha una gran cantidad de datos que aportan una valiosa información para la mejor selección en un requerimiento específico.

Las dos aminas más importantes en los procesos comerciales para la purificación de gas son la monoetanolamina

(MEA) y la dietanolamina (DEA). La TEA ha sido reemplazada por las anteriores debido a su baja capacidad, baja reactividad y poca estabilidad. Además, la diisopropanolamina (DIPA) se ha utilizado en el proceso SCOT, en el proceso Sulfinol y en el proceso ADIP; la metildietanolamina se utiliza como absorbente selectivo de  $H_2S$  en presencia de  $CO_2$ , pero su uso comercial se ha limitado. Otro compuesto, algo diferente a los ya mencionados es la diglicolamina que fue propuesta por Blohm-Riesenfeld, y que conjunta la estabilidad y reactividad de la monoetanolamina con la baja presión de vapor e higroscopicidad de la dietilenglicol para poder utilizar soluciones más concentradas que la monoetanolamina.

Las fórmulas moleculares de cada una de las aminas mencionadas se pueden observar en la figura 5-64. En general, cada fórmula cuenta con al menos un grupo hidroxilo y un grupo amina; el grupo hidroxilo reduce la presión de vapor e incrementa la solubilidad en el agua, mientras que el grupo amina puede aportar la alcalinidad necesaria a las soluciones acuosas para causar la absorción de gases ácidos. Las principales reacciones que se llevan a cabo cuando una solución de amina primaria se utiliza para absorber  $CO_2$  y  $H_2S$  se representan en las siguientes ecuaciones:





Aunque estos productos son compuestos químicos definidos, poseen una presión de vapor considerable bajo condiciones normales, de manera que las composiciones de la solución en equilibrio varían con la presión parcial de los gases ácidos presentes. Cuanto mayor aumente la presión de vapor de estos compuestos con la temperatura, mayor será la posibilidad de eliminar los gases absorbidos de la solución utilizada mediante el suministro de energía.

Descripción del proceso. El diagrama de flujo básico para todo proceso de absorción de gas ácido por medio de alcanolamina se muestra en la figura 5-65. El gas amargo entra por el fondo del absorbedor, ascendiendo y poniéndose en contacto a contracorriente con un flujo de solución absorbente. El gas dulce sale por el domo, en tanto la solución sale por el fondo del mismo, pasando después a un intercambiador donde se pone en contacto con la solución pobre proveniente del desorbedor, disminuyendo la temperatura de esta corriente e incrementando al mismo tiempo su temperatura. De ahí entra a una columna de desorción cerca del domo, en donde se utiliza el calor que suministra el vapor de agua pa

ra eliminar los gases ácidos absorbidos por diferencia en los puntos de ebullición. Cabe señalar que en unidades operando a presiones elevadas, se acostumbra flashear la solución rica, antes de entrar al desorbedor, para eliminar los hidrocarburos disueltos en la solución. La solución pobre, después de enfriarse ligeramente en el intercambiador de solución rica-solución pobre, se enfría además en otro intercambiador con agua o aire, para finalmente alimentarla por el domo del absorbedor y completar el ciclo.

Los gases ácidos que se eliminan de la solución en el desorbedor, se enfrían para condensar la mayor parte del vapor de agua. Este condensado (u otra fuente de agua) se retroalimenta continuamente al sistema para evitar que la solución de amina esté concentrándose progresivamente. Por lo general, el agua retroalimentada o una porción de ésta, se introduce a la columna de desorción en un punto, el cual se encuentre por encima del punto donde se alimenta la solución rica para forzar a los vapores de amina acarreados por el flujo ascendente de gases ácidos hacia la solución líquida.

Una de las modificaciones más simples del diagrama mostrado anteriormente es la inclusión de platos de lavado (utilizando agua) en la parte superior del absorbedor, para reducir las pérdidas de amina acarreada en el gas purificado.

Si se utiliza el condensado de gas ácido para lavar, no se requiere un plato extractor, ya que en algún punto debe introducirse este condensado al sistema. Debe señalarse que este condensado está saturado con gas ácido a las condiciones del condensador y que este gas ácido a su vez será introducido al flujo de gas. Si el volumen de gas es muy grande, comparado con la cantidad de agua de lavado, no trae consecuencias. Sin embargo, si la cantidad de gas ácido es excesiva, puede incluirse además en el proceso un desorbedor para el agua. En su forma más sencilla, esta unidad consiste de una columna empacada, en donde el agua se alimenta por el domo, en tanto el vapor de proceso se alimenta por el fondo para suministrar el calor necesario para desorber los gases ácidos.

En algunos casos el condensado del flujo ácido disponible es insuficiente para suministrar el agua de reflujo tanto al desorbedor de la alcanolamina como el absorbedor; en este caso, es necesario utilizar agua de alguna otra fuente para lavar el gas purificado y adicionar un plato de extracción para evitar la acumulación de agua en el sistema.

Esta modificación se utiliza en sistemas empleando monoetanolamina, especialmente si se opera a baja presión, debido a la elevada presión de vapor de este absorbente. Las otras aminas, por el contrario poseen una presión de vapor

tal que hace innecesario el uso de agua de lavado, excepto en casos donde el gas purificado se emplee en procesos catalíticos y el catalizador sea sensible a trazas de vapores de aminas.

Otra modificación al diagrama de flujo básico es el mostrado en la figura 5-66, el cual se propone para reducir el requerimiento de vapor en sistemas utilizando soluciones acuosas de aminas. Este esquema de flujo separado se ha aplicado a varios procesos de purificación de gas y fue descubierto en 1934 por Shoeld. En esta variación, la solución rica proveniente del fondo del absorbedor se separa en dos flujos, uno alimentado al desorbedor por el domo y el otro en un punto medio. La corriente del domo fluye hacia abajo a contracorriente con los vapores ascendentes del rehervidor y se extrae en un punto localizado arriba de la entrada de la segunda porción del flujo de la solución rica. El líquido extraído no está completamente desorbido, pero se recircula al absorbedor para eliminar la mayor parte de los gases ácidos en la porción inferior de la columna. La porción de solución introducida a la mitad de la columna de desorción es desorbida de los gases ácidos casi en su totalidad. Esta solución se recircula a su vez a la parte superior del absorbedor donde reduce el contenido de gas ácido del gas producido al nivel deseado. En este sistema la cantidad de vapor

ascendiendo por la columna de desorción es menor que en el sistema convencional.

Una desventaja de esta modificación al proceso es el hecho de incrementar apreciablemente el costo inicial de la planta, ya que la columna de desorción es más alta y compleja, se requieren dos sistemas de tuberías con sus respectivas bombas, intercambiadores, etc.

Otra parte importante en la eliminación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  es la selección de la solución para llevar a cabo la absorción y la cual está determinada por las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentra el gas, su composición con respecto a los constituyentes mayores y menores y los requerimientos de pureza del gas tratado. Aunque actualmente no existe una solución ideal que proporcione las condiciones óptimas de operación, sí existe suficiente cantidad de datos y experiencia en la operación con varias alcanolaminas que permiten una selección razonada de la solución, abarcando un gran rango de condiciones. Una comparación preliminar de alcanolaminas usadas para la purificación del gas, se basa en las propiedades físicas y costo aproximado (tabla 5-10).

Las soluciones acuosas de monoetanolamina que fueron utilizadas durante varios años para la eliminación de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  del gas natural, están siendo substituidas por otros sis

temas más eficientes, particularmente para el tratamiento de gas natural a presiones elevadas. Sin embargo, este absorbente se sigue prefiriendo para flujos de gas conteniendo concentraciones relativamente bajas de  $H_2S$  y  $CO_2$  y que no contengan contaminantes como sulfuro de carbonilo (COS) y di sulfuro de carbono ( $CS_2$ ). Además, resulta apropiado cuando el gas se trata a bajas presiones y se requiere máxima eliminación de  $H_2S$  y  $CO_2$ . El bajo peso molecular de la monoetanolamina, origina la gran capacidad de la solución a concentraciones moderadas; su elevada alcalinidad y la relativa facilidad con la cual puede recuperarse de soluciones contaminadas son ventajas que en muchos casos representan más que sus inherentes desventajas, entre las cuales, la más seria es la formación de productos de reacción irreversibles con el COS y el  $CS_2$ , resultando una gran pérdida química si el gas contiene cantidades significantes de estos compuestos. Además, la solución de monoetanolamina es más corrosiva que las soluciones de otras aminas, especialmente si la concentración de amina excede el 20% y la solución se encuentra cargada con gases ácidos.

Esta característica limita la capacidad de las soluciones de monoetanolamina en casos donde las elevadas presiones parciales de los gases ácidos, contribuirán en mayor proporción a cargar la solución absorbente. Finalmente, la

elevada presión de vapor de la monoetanolamina causa pérdidas significantes por vaporización, en particular a bajas presiones de operación; esta dificultad sin embargo puede resolverse como se mencionó anteriormente, por un tratamiento de lavado del gas purificado.

Las mezclas de monoetanolamina con di o trietilenglicol, descritas inicialmente por Hutchinson, se han utilizado para llevar a cabo simultáneamente la eliminación de gases ácidos y la deshidratación del gas natural, lo cual representa una de sus principales características a la vez que consume menor cantidad de vapor comparado con sistemas acuosos. Además, las soluciones de glicolamina pueden desorberse casi completamente de  $H_2S$  y  $CO_2$ , lo cual proporciona a la solución gran capacidad para producir un gas tratado de alta pureza. Pero también el proceso de glicolamina presenta un gran número de inconvenientes, entre los cuales posiblemente el más importante es que para ser un agente desecante efectivo, el contenido de agua debe ser menor del 5%, lo cual requiere una elevada temperatura en el rehervidor. A esta temperatura ocurre una severa corrosión en el intercambiador amina-amina, en la columna de desorción y bajo ciertas condiciones en el rehervidor. La única solución práctica para enfrentar el problema de corrosión es la utilización de aleaciones ferrosas resistentes a la corrosión o el empleo de ma

teriales no metálicos. Otra característica indeseable del proceso glicolamina es la elevada pérdida por vaporización, en especial de la amina. Esta pérdida puede ser reducida por una sección de lavado con glicol del gas purificado, pero no es una operación simple como resulta ser el lavado con agua utilizado en sistemas acuosos. Finalmente, los hidrocarburos, en especial los aromáticos, son más solubles en glicolamina que en soluciones acuosas de amina. Esta característica es de gran importancia si el gas ácido va a ser procesado además en una planta de azufre tipo Claus, debido a que la presencia de hidrocarburos de alto peso molecular tiende a desactivar el catalizador, produciendo azufre descolorido.

Las soluciones acuosas de dietanolamina se han utilizado por muchos años para el tratamiento de gases conteniendo cantidades elevadas de COS y CS<sub>2</sub>, además del H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. Debido a que las aminas secundarias son mucho menos reactivas con el COS y CS<sub>2</sub> que las aminas primarias, produciendo compuestos secundarios, son la elección natural para flujos de gas conteniendo estas impurezas. Cabe señalar que la baja presión de vapor de la etanolamina, la hace apropiada en operaciones de baja presión, siendo despreciables las pérdidas por vaporización. Sin embargo, la principal desventaja de las soluciones de dietanolamina es el hecho de que al re-

generar la solución puede necesitar destilación al vacío.

La aplicación de soluciones de dietanolamina al tratamiento de gas natural fue descubierta por Berthier. Este proceso, el cual se conoce por Proceso S.N.P.A.-D.E.A., fue desarrollado en Francia por la Société Nationale des Petroles d'Aquitaine. Esta sociedad comprobó que la solución acuosa de dietanolamina ligeramente concentrada (de 25 a 30% en peso) es capaz de absorber los gases ácidos en una proporción por encima de la estequiométrica; es decir, de 1.0 a 1.3 moles de DEA por mol de gas ácido, permitiendo que la presión parcial de los gases ácidos en el gas alimentado sea considerablemente elevada. Si la solución regenerada se desorbe perfectamente, cuando se regresa al absorbedor y la presión es elevada, puede producirse un gas purificado que satisfaga las especificaciones de la tubería. Una ventaja adicional del proceso S.N.P.A.-D.E.A. es que los productos de descomposición formados se eliminan fácilmente por filtración a través de carbón activado.

El uso de soluciones acuosas de diglicolamina fue comercializado conjuntamente por Fluor Corporation, El Paso Natural Gas Company y Jefferson Chemical Company Inc. El proceso empleando este disolvente fue nombrado Proceso Fluor-Economine, el cual es en muchos aspectos similar al proceso utilizando monoetanolamina, excepto en que su menor presión

de vapor permite utilizarlo en concentraciones elevadas, típicamente de 40 a 60%, lo que ocasiona una considerable disminución en la velocidad de circulación y en el consumo de vapor, comparado con soluciones de monoetanolamina. Las desventajas de la solución de diglicolamina son su elevado costo, su alta corrosividad en acero al carbón y pérdida química, debido probablemente a la formación de productos no regenerables resultantes de las reacciones con  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  y  $\text{CS}_2$ . Por último, la regeneración de la solución contaminada de diglicolamina, requiere destilación al vacío.

La diisopropanolamina (DIPA) está utilizándose actualmente en el proceso Adip y el proceso Sulfinol, ambos bajo licencia de Shell International Petroleum Company. El proceso Adip emplea soluciones acuosas de diisopropanolamina en concentraciones de 30 a 40%. Se ha aceptado ampliamente en Europa para el tratamiento de gases, conteniendo además de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$ , el  $\text{COS}$ . Según datos presentados se dice que la eliminación de  $\text{COS}$  se realiza sin causar efectos nocivos a la solución, siendo además no corrosiva y requiriendo menos vapor para su regeneración.

El trabajo en planta piloto con soluciones acuosas de metildietanolamina y trietanolamina, indicó que se obtiene absorción selectiva para el  $\text{H}_2\text{S}$  en comparación con el  $\text{CO}_2$ . en especial a bajas presiones de operación. Sin embargo, es

ta selectividad decrece conforme se incrementa el grado de eliminación; también se ha mostrado que las aminas terciarias, en especial la metildietanolamina, absorben selectivamente al  $H_2S$  bajo condiciones apropiadas de operación en tiempos cortos de contacto.

Finalmente, la elección de la concentración de amina puede ser arbitraria, generalmente basada en la experiencia de operación. El rango típico de las concentraciones de monoetanolamina en soluciones acuosas o de glicol es entre 12 y 25%; las soluciones de dietanolamina de 25 a 30% cuando se trata de purificación de gas natural y las soluciones de diglicolamina entre 40 y 60%.

Problemas de operación. Una de las razones por la cual los procesos que utilizan alcanolaminas han desplazado en gran medida a los procesos de óxido de fierro y carbonato de sodio utilizados en la purificación de gas natural es la carencia de dificultades en la operación. Sin embargo, varios factores pueden ocasionar gastos indebidos y dificultades en la operación de unidades de alcanolaminas, entre las cuales pueden citarse, desde el punto de vista costos, la corrosión y las pérdidas de amina. Y las dificultades de operación que causan limitaciones en la capacidad de una planta para la purificación del gas son la espuma y el taponamiento del equipo.

- Corrosión

El problema más serio de operación encontrado en las plantas de purificación de gas es la corrosión, a la cual se le ha prestado gran atención. Se han propuesto varias teorías para explicar el mecanismo de corrosión y se han patentado métodos para eliminar o aliviar la corrosión. Basado en esta información, el fenómeno de corrosión presentado en un gran número de plantas, operando bajo un amplio rango de condiciones, puede explicarse razonablemente y pueden establecerse ciertos lineamientos para minimizar la corrosión.

Se ha observado que la extensión y tipo de corrosión depende de factores tales como la presencia de contaminantes en la solución de amina, la carga de gas ácido en la solución, la temperatura y presión prevalecientes en varias partes de la planta, la velocidad con la cual fluye la solución, etc. Sin embargo, los principales agentes corrosivos son los mismos gases ácidos. Esta premisa se basa en la observación de que la corrosión aumenta cuando se incrementa la concentración de los gases ácidos en la solución, especialmente en plantas utilizando monoetanolamina.

Se sabe que el  $\text{CO}_2$  causa severa corrosión, particularmente a temperaturas elevadas y en presencia de agua. Se cree que el mecanismo involucrado, consiste de la reacción de fierro metálico con ácido carbónico, lo cual origina la

formación de bicarbonato de fierro soluble. El calentamiento adicional a la solución puede liberar el  $\text{CO}_2$  y provocar la precipitación del fierro como carbonato insoluble. Además, el fierro puede eliminarse de la solución por hidrólisis a carbonato básico u óxido hidratado, por oxidación adicional a un compuesto férrico soluble o por precipitación como sulfuro (por el  $\text{H}_2\text{S}$ ). Lo obscuro de la solución presentado en los absorbedores conteniendo  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  puede deberse a la última reacción. Con la resaturación con  $\text{CO}_2$  y calentamiento subsecuente de la solución, puede disolverse más fierro y repetir el ciclo corrosivo. Este mecanismo se presenta preferentemente en equipos fabricados de acero al carbón y en especial en puntos donde se presenta elevada temperatura y alta concentración de gas ácido.

El sulfuro de hidrógeno ataca al acero como un ácido, con la formación posterior de sulfuro ferroso insoluble. Este compuesto forma una capa sobre la superficie del metal, la cual no se adhiere firmemente y en consecuencia ofrece poca protección para la corrosión siguiente.

No existen correlaciones confiables que relacionen el ataque corrosivo con mezclas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ; sin embargo, se han observado ciertos comportamientos generalizados. En primera instancia parece que en plantas manejando principalmente  $\text{CO}_2$ , pueden reducir la corrosión cantidades muy pequeñas

de  $H_2S$ . Por otro lado, también se ha observado un severo ataque corrosivo con diferentes relaciones de  $H_2S-CO_2$ , que bajo ciertas condiciones originan sinergismo; es decir que cada gas ácido incrementa el ataque corrosivo del otro.

En orden de importancia los agentes corrosivos resultantes de la degradación de los disolventes siguen a los gases ácidos, los cuales se forman a partir de reacciones irreversibles entre los disolventes y constituyentes del gas alimentado, por ejemplo, el ácido fórmico formado a partir de la monoetanolamina y las poliaminas, las cuales demostraron un marcado efecto en la corrosión.

Por último, también puede presentarse corrosión debido a la erosión de sólidos suspendidos en el flujo de gas o por difusión de gases ácidos a través del material sólido causando lo que se llama corrosión por esfuerzo.

La corrosión puede reducirse o eliminarse por diferentes medios incluyendo ciertas prácticas en el diseño y operación de plantas de tratamiento, algunos de los cuales son: selección de materiales resistentes a la corrosión, eliminación continua o periódica de agentes que promueven la corrosión y sólidos suspendidos en la solución y adición de inhibidores de corrosión. Generalmente una combinación de diferentes procedimientos origina la solución más satisfactoria y económica.

Se recomiendan las siguientes prácticas en la operación para minimizar el ataque corrosivo:

- a) La temperatura de la solución en el rehervidor y la temperatura del vapor deben mantenerse tan bajas como sea posible.
- b) El uso de medios tales como aceite para eliminar la elevada temperatura en el rehervidor, debe mantener la temperatura superficial del metal tan baja como sea posible.
- c) La regeneración de la solución a presiones elevadas, en conjunto con temperaturas también elevadas, ocasionan una severa corrosión en los tubos del rehervidor; por tanto, se considera una buena medida mantener la presión de operación del rehervidor y de la columna de desorción tan baja como sea posible.
- d) Es recomendable excluir el oxígeno del sistema para mantener una atmósfera de gas inerte sobre la solución en cualquier punto donde pudiera exponerse a la atmósfera.
- e) Eliminación continua de sólidos suspendidos (por filtración) y productos de degradación de la solución de amina (por destilación de una corriente lateral o por filtración en carbón activado).
- f) En algunos casos puede adicionarse sosa cáustica a la solución de amina.

g) Puede utilizarse inhibidores de corrosión como aminas de alto peso molecular y sales de metales pesados como vanadatos. El comportamiento de los inhibidores puede variar dependiendo de varios factores en la operación; por consiguiente, es necesario experimentar con varios inhibidores hasta encontrar el apropiado.

- Formación de espuma

La formación de espuma se debe generalmente a la contaminación de la solución por hidrocarburos ligeros condensados, por sólidos suspendidos finamente divididos (como sulfuro de fierro), por productos de degradación de la solución de amina o por agentes activos que acarrea el flujo de alimentación.

La contaminación de hidrocarburos ligeros del gas alimentado puede evitarse, manteniendo la temperatura de la solución de amina sobre 10 a 15 grados por encima de la temperatura de la corriente de alimentación, asegurando con esto que no ocurra cambio de fase.

Los sólidos suspendidos pueden eliminarse por filtración continua de un flujo lateral. A pesar de que se han utilizado varios tipos de filtros, el filtro de precapa ha proporcionado mejores resultados. Cuando la espuma es causada por compuestos orgánicos de alto peso molecular disueltos o emulsificados, se eliminan pasando la solución a tra-

vés de un lecho de carbón activado.

Por último, la formación de espuma puede controlarse por adición de inhibidores de espuma, como son los compuestos de silicón y alcoholes de alto punto de ebullición.

- Pérdidas químicas

Las pérdidas del disolvente representan un problema difícil de tratar en plantas de purificación de gas; estas pérdidas pueden ocasionarse por acarreo de la solución en el flujo de gas dulce, por vaporización o por degradación química de la amina. Las pérdidas del disolvente por acarreo o vaporización deben combatirse exhaustivamente, no sólo por el costo que representa su pérdida sino también por la contaminación que causa el flujo de gas purificado en las paredes de la tubería y en casos donde este gas se destine a procesos catalíticos, ocasionando el envenenamiento del catalizador.

Las pérdidas por acarreo son causadas por un ineficiente extractor de niebla; este problema puede atacarse simplemente, teniendo cuidado en el diseño o selección del extractor de niebla mencionado.

Aunque la presión de vapor de las aminas es relativamente baja, las pérdidas por vaporización son considerables ya que se pasan a través de la solución volúmenes enormes de

gas. Una manera de evitarlo consiste en lavar el gas purificado en una sección de la columna de absorción con agua o glicol. Otra manera de recobrar la amina vaporizada es por adsorción de ésta en bauxita o sólidos similares y regeneración subsecuente del adsorbente saturado por calentamiento y vapor.

Probablemente la pérdida de solución más seria es por degradación química de la amina. En general, la amina es térmicamente estable a la temperatura de operación del paso de regeneración. Las soluciones de etanolamina están sujetas a degradación oxidante por varios mecanismos, por ejemplo, el oxígeno puede reaccionar con  $H_2S$  eliminado del gas alimentado para formar azufre, el cual con calentamiento, reacciona con la amina y forma ditiocarbamatos, tioureas y demás productos de degradación que no pueden regenerarse a amina por simple calentamiento.

Además, los gases sujetos a tratamiento por soluciones de etanolaminas pueden contener gran variedad de impurezas, las que reaccionan irreversiblemente con las aminas. Estos compuestos incluyen ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, acético y butírico, compuestos de azufre como oxisulfuros de carbón y disulfuro de carbono; ácido clorhídrico y cianuro de hidrógeno. Las aminas forman sales térmicamente estables con estos compuestos y la forma de eliminar

los es disociarlos por la adición de bases fuertes, destilando posteriormente para la recuperación de la amina.

Por último, en ciertas operaciones, especialmente cuando la presión de operación es elevada, se acarrearán cantidades significativas de gases no ácidos del absorbedor a la sección de regeneración; esto resulta indeseable cuando los gases ácidos eliminados van a utilizarse para la obtención de hielo seco y azufre elemental. Por consiguiente, estos gases deben separarse de la solución, después de que abandonan el absorbedor y antes de entrar al desorbedor.

#### 5.2.4 Comparación de métodos de endulzamiento

Como ya se ha visto, en la actualidad se cuenta con diversos procesos para eliminar los gases ácidos de la corriente de gas natural, pero casi todos operan de la misma forma, ya sea mediante la absorción física y/o química de dichos gases o por medio de productos químicos en solución acuosa. El resto basa su operación en la adsorción física de los gases ácidos en sólidos. A continuación y a manera de sumario, se presenta una comparación de los diferentes tipos de procesos de los ya tratados.

Los procesos por oxidación son selectivos de los compuestos de azufre, no teniendo efecto sobre impurezas que no sufren oxidación a las condiciones de operación. Se emplea

en gran escala especialmente en casos donde el contenido de azufre es bajo y se requiere una pureza elevada. Inicialmente se presentaron los procesos en seco, pero se encontraron varios inconvenientes entre los cuales se encuentran requerimientos de grandes áreas, que incluyen el reactor y el área para su mantenimiento, desactivación del sólido por impurezas (alquitrán, materiales poliméricos y otros compuestos de azufre), necesidad de incluir varios reactores para obtener una operación continua.

Esta desventaja presentada por los procesos en seco provocó un interés por la búsqueda de métodos más eficientes que redujeran el espacio y el costo de mano de obra, aumentando al mismo tiempo el valor del azufre producido, desarrollando de esta manera los procesos de oxidación en fase líquida con ciclo regenerativo. Sin embargo, estos procesos también presentan algunas inconveniencias, como son: la existencia de mayor grado de corrosión y la presencia de diversas reacciones laterales irreversibles que contaminan la solución absorbente.

Por otro lado, la necesidad de crear procesos de mayor simplicidad y economía dio pie al desarrollo de procesos empleando ciclo regenerativo de la solución absorbente. Primeramente se propusieron procesos utilizando soluciones de sales alcalinas a temperatura ambiente, realizando la de-

sorción de gases ácidos por contacto de la solución absorbadora con una corriente de aire, esto originó gran variedad de reacciones laterales, dificultad en la eliminación del aire contaminado, necesidad de emplear grandes cantidades de aire y acumulación de compuestos en la solución absorbadora provocando la pérdida de actividad de la solución. Posteriormente se propuso llevar a cabo la desorción por incremento en la temperatura de la solución obteniendo mayor pureza de la solución junto con la posibilidad de emplear soluciones más concentradas que produzcan un gas con menor contenido de gases ácidos; sin embargo, se obtuvo al mismo tiempo un mayor grado de corrosión y absorción de otras impurezas, cuya eliminación no es tan sencilla como es el caso de la eliminación del ácido cianhídrico (HCN).

Por último, los procesos por absorción en alcanolaminas, son sin lugar a duda los más conocidos y empleados para el endulzamiento del gas natural en todo el mundo; desplazando en gran medida a los procesos por oxidación y por absorción en soluciones alcalinas. En general, las soluciones de alcanolaminas se emplean en gases cuya concentración de gases ácidos es baja y que no contengan otros compuestos de azufre, como sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono, debido a que la presencia de estos ocasiona productos de reacción irreversibles, causando gran pérdida química, cuando la

presión de operación puede considerarse baja y cuando se requiere máxima eliminación de los gases ácidos. También puede usarse al mismo tiempo como desecante, pero requiere de elevadas temperaturas en el paso regenerativo causando con esto mayor corrosión en los equipos.

Otro inconveniente es la formación de espuma, debido a la contaminación de la solución por hidrocarburos ligeros condensados, por sólidos finamente divididos, por productos de degradación de la misma solución y por agentes activos acarreados en el gas.

Cabe señalar que los criterios para seleccionar un proceso en particular deben considerar además los mencionados en la comparación de métodos de deshidratación, aplicados lógicamente al caso del endulzamiento. También deberán considerarse los costos de la solución deshidratadora y de la patente, lo que en algunos casos resulta la principal restricción, como por ejemplo el uso del proceso Sulfinol mencionado en las alcanolaminas.

Finalmente, se puede decir que en el caso de las plataformas marinas, a diferencia de las instalaciones en tierra, deben incluirse criterios de dimensión, peso, confiabilidad del proceso, disponibilidad de reactivos y partes de repuesto, principalmente.

## C O N C L U S I O N E S

El tema de las reservas de gas natural ocupa un lugar central en la literatura sobre las fuentes de energía. Todas las empresas petroleras, las organizaciones involucradas en el estudio de los asuntos energéticos y los gobiernos, tanto de los países productores como los de los países consumidores, tomaron conciencia desde la llamada crisis del petróleo de 1973-1974 de que las reservas de hidrocarburos eran finitas y que su estimación tenía una importancia fundamental desde un punto de vista político, económico y tecnológico. Sin embargo, hasta la fecha aún los geólogos más experimentados no han elaborado una estimación definitiva sobre el monto de últimos recursos recuperables de gas natural. Es incorrecto manejar las estadísticas sobre reservas de gas como si fueran algo perfectamente definido y sobre lo que no se tuviera duda alguna. Todas las estimaciones sobre reservas están sujetas a un margen de error muy considerable y, por lo tanto, cuando se proponen medidas de política energética en base exclusivamente en las estimaciones sobre la magnitud de reservas de hidrocarburos, pueden plantearse solu-

ciones basadas en datos incompletos, especulativos y quizá hasta equivocados.

Si bien el acervo de información sobre reservas de hidrocarburos es muy amplio y creciente, hay grandes diferencias en cuanto a la calidad y disponibilidad de la información. La gama comprende desde aquellos países en donde la publicación de las estadísticas sobre reservas es una obligación legal de cada productor, hasta aquellos en donde la información se guarda en secreto porque es considerada como asunto de seguridad nacional. Los datos procedentes de las empresas productoras no tienen por qué ser del todo confiables y la ausencia de datos nacionales publicados refleja no sólo el concepto particular de seguridad nacional sino también la falta de información interna realmente confiable.

Debido a esto no se realizó un análisis profundo de la información aquí presentada. Se consideró que ya que la situación del petróleo y del gas natural están cambiando debido a razones tanto políticas, como también debido a los continuos descubrimientos de yacimientos, que el hacer un análisis riguroso de mercado compete a un profesionalista especializado en el tema.

Las fuentes de información disponibles permiten presentar un panorama amplio de la localización de las reservas

de gas natural por regiones y países. Dicho panorama pone de manifiesto la gran desigualdad en la distribución mundial de los recursos de gas natural, resultado en gran parte de la historia colonial de las regiones en desarrollo y en particular de Africa y el Medio Oriente.

A la fecha, los recursos de gas natural asociados con los de petróleo se encuentran concentrados en unos cuantos países. Sin embargo, como resultado de la llamada crisis petrolera, se están descubriendo rápidamente recursos de hidrocarburos en todas partes del planeta.

Por otro lado, las empresas petroleras internacionales opinan que la vida útil de las reservas de gas natural tenderá a decrecer, sobre todo si no se dan nuevos incentivos a la industria, para efectuar inversiones a largo plazo. Sin embargo, la posición de estas empresas se contrapone a la de aquellos geólogos que sostienen que las reservas recuperables en tierra y más aún costa afuera son ampliamente suficientes para sostener durante muchos decenios los niveles actuales de explotación.

Aún cuando existe la teoría por parte de personas involucradas en el tema de que la tasa de aumento de las nuevas reservas de gas natural empezará a declinar a mediados de los ochenta porque ya escasean los yacimientos por descubrir, las reservas se seguirán ampliando mediante una expan-

sión y reevaluación de los yacimientos ya conocidos en función, entre otros, del avance tecnológico en las perforaciones profundas y la aplicación de métodos más avanzados de recuperación.

Sin embargo, el papel futuro del gas natural como fuente de energía no estará determinado por el monto de los recursos sino más bien por los problemas de transporte y distribución y por la actitud de los productores hacia la exportación de este energético.

El gas natural se ha movido históricamente del productor al consumidor mediante tuberías. Los elevados gastos de construcción de los ductos se justifican cuando existen reservas importantes y una demanda segura.

La alternativa de los gasoductos es el transporte de gas natural en forma líquida, que requiere de barcos refrigerados, e instalaciones de regasificación en las terminales de recepción. Para ello se necesitan a su vez inversiones enormes en todo el proceso y, además, las pérdidas del gas del orden del 25% durante el procesamiento y transporte.

El transporte de gas natural licuado lleva implícitos algunos riesgos ambientales graves. Aunque cualquier tipo de energético plantea peligros, la preocupación sobre las consecuencias de un choque entre buques-tanque de gas natu-

ral licuado es muy seria. A pesar de las múltiples medidas que ya se han implementado para garantizar la seguridad, se sigue investigando sobre el caso y este temor específico puede llegar a limitar el transporte del energético licuado.

La conversión de gas natural a metanol simplifica los problemas de transporte, al eliminar la necesidad de construir barcos complejos y muy caros, así como instalaciones de licuefacción y regasificación. Sin embargo, la producción de metanol requiere de la construcción de plantas muy grandes de conversión en las zonas productoras y representa pérdidas del orden del 40% en la energía del proceso, que se comparan desfavorablemente con el 25% de las pérdidas asociadas a la producción de gas natural licuado.

En lo que se refiere al almacenamiento de gas natural, se puede decir que almacenarlo de manera líquida resulta lo más conveniente, debido a que no presenta pérdidas significativas, también se puede concluir que el almacenarlo bajo la tierra es lo más seguro, lo que representa menos problemas de espacio, además de ser la tendencia actual.

Como se planteó en su oportunidad, la combinación de los procesos básicos de licuefacción, brinda al diseñador un gran número de opciones, las cuales se basan principalmente en el arreglo de equipo y en la instrumentación del proceso.

Ahora bien, para llevar a cabo la licuefacción y transportación del gas natural, es necesario su tratamiento, tanto desde el punto de vista de deshidratación como del enluzamiento. Para la deshidratación, en forma general se propusieron métodos para determinar la cantidad de agua existente en el gas natural, para estimar las condiciones a las cuales se forman los hidratos a partir de los componentes del gas natural, y los métodos para prevenirlos, con el propósito de recopilar la información y experiencia acumulada de las personas que han estado relacionadas de alguna manera con el manejo del gas natural, sirviendo también como base para el desarrollo de otros trabajos relacionados con la disminución del contenido de agua como son el diseño de procesos, torres y materiales de deshidratación, especificaciones de tuberías, operación, mantenimiento, etc.

Una vez que se obtienen las condiciones de presión y temperatura del gas natural a las cuales se espera se formen sólidos de los componentes que lo forman, necesita elegirse un método por medio del cual se disminuya la cantidad de agua evitando así la formación de los mismos a las condiciones de operación; esta elección depende de varios factores como los ya mencionados en la comparación de métodos, sin embargo, actualmente se están utilizando los procesos de deshidratación con dietilenglicol o el proceso de adsorción por

medio de tamices moleculares, siendo el primero el más empleado en la mayoría de las operaciones costa afuera, y el segundo requerido cuando se desea un alto grado de deshidratación del gas natural.

En lo que se refiere al endulzamiento de gas, en cada uno de los procesos presentados para la eliminación de gases ácidos se mencionó una breve reseña histórica acerca de su origen pretendiendo lograr que de esta manera el interesado se forme una idea de la tendencia evolutiva en el procesamiento del gas, la descripción del proceso, y en algunos casos las modificaciones que se le han hecho al diagrama de flujo básico, resaltando algunos puntos de importancia en el proceso, los cuales dan la pauta para el desarrollo de temas específicos, como pueden ser el diseño de absorbedores, modificaciones al proceso, perfeccionamiento de las soluciones absorbedoras, manejo de las corrientes de desecho, etc.

Por otro lado, el conocimiento de los diferentes problemas de operación y algunas de las medidas para solucionar los sirven como base para la perfección y creación de nuevos elementos que ayuden al control de estos, beneficiando de esta manera la pureza del gas tratado, mantenimiento de los equipos, ahorro en las pérdidas de la solución de tratamiento, etc.

Por último, se puede decir que independientemente del estudio que se realice para la elección del proceso de endulzamiento, analizando todas las ventajas y desventajas, actualmente, el proceso del tipo Girbotol empleando MEA o DEA resulta el más conveniente por la alta reactividad y bajo costo de este reactivo, pudiendo decir además que han sido los más utilizados en la industria del manejo del gas natural.

Por lo tanto, el conocimiento básico y los posibles desarrollos nacionales que puedan lograrse en el futuro a los procesos de deshidratación y endulzamiento del gas natural, servirán para evitar la compra de paquetes completos y la fuga de divisas tan perjudicial a la economía nacional.

Finalmente, resulta indispensable para cualquiera de los procesos discutidos la evaluación de las propiedades, lo cual dentro del contexto de este trabajo no pretende ser un estudio minucioso sobre el mejor método para evaluar una propiedad en particular para mezclas de gas natural, sino que de una relación por medio de la cual se obtiene un estimado confiable o de uso práctico por un lado, y por otro la corrección o correcciones que pueden aplicarse, para obtener la dependencia de la propiedad con respecto a la composición de la mezcla.

Estas ecuaciones incluyen algunos factores de corrección

ción adicionales, cuya función es ajustar el estimado de la propiedad medida por concepto de algunos componentes especiales del gas natural como son el  $H_2S$  y el  $CO_2$ ; y que han sido el resultado de la experiencia adquirida a lo largo de los trabajos realizados con el gas natural hasta la fecha.

Los porcentajes de error que se presentan son valores reportados por investigadores que han contrastado los estimados de la propiedad con los valores experimentales y cuyo fin es el de proporcionar un punto de referencia que permita justificar inicialmente su uso, a reserva de llevarse a cabo el cálculo de las diferentes propiedades presentadas y probarse otros métodos estadísticos, en un caso específico que fortalezca o anule el estimado de la expresión propuesta.

## RECOMENDACIONES

Aun cuando el presente estudio trata de abarcar un panorama general en lo que se refiere a la obtención, trata-  
miento, transportación, almacenamiento, etc., del gas natu-  
ral, es conveniente recomendar al interesado de los temas  
tratados aquí, acuda a la bibliografía citada, con el objeto  
de profundizar más en estos. Debido a que cada uno de los  
temas presentados de ninguna manera pretenden ser lo único  
existente dentro de la literatura, asimismo no pretenden ago-  
tar estos.

De hecho, se puede decir que cada uno de los puntos  
tratados aquí son el resultado de la recopilación y el análi  
sis de la información literaria que se consideró más impor-  
tante y completa acerca del tema.

## BIBLIOGRAFIA

## ● LIBROS

1. Berger B. D. y K. E. Anderson. "Gas Handling and Field Processing", Vol. 3. Penn Well Books, USA, 1980.
2. Campbell J. M. "Gas Conditioning and Processing", Vols. 1-2. Campbell Petroleum Series, 6a. Ed., USA, 1976.
3. Considine D. M. "Energy Technology Handbook", McGraw-Hill, 1977.
4. Faridany E. "LNG: Marine Operations and Market Prospects for Liquefied Natural Gas (1972-1990)". The Economist Intelligence Unit Limited, 1972.
5. Kirk O. "Encyclopedia of Chemical Technology", Vols. 4-22". 3a. Ed., USA, 1978.
6. Kohl A. y F. Riesenfeld. "Gas Purification", Gulf Publishing Company, 3a. Ed., USA. 1979.
7. Natural Gas Processors Suppliers Association (NGPSA) 1972.
8. Perry, R. H. y C. H. Chilton. "Chemical Engineering Handbook". McGraw Hill, 5a. Ed., USA, 1973.
9. Reid R. C., J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood "The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill, 3a. Ed., USA, 1977.
10. Rike Service. "Field Handling of Natural Gas", 1980.
11. Starling K. E. "Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems". Gulf Publishing Company, USA, 1973.
12. Symposium Series "Natural Gas Processing and Utilization". The Institution of Chemical Engineering, No. 44 1976.

● DOCUMENTOS

13. Campbell R. E. et. al. "Canadian Patent Hydrocarbon Gas Processing". USA.
14. Carr N. L. "Viscosities of Natural Gas Components and Mixtures". Institute of Gas Technology Research Bulletin, USA, 1953.
15. Gunn B. G. y S. L. Gueringer. "Gas Disposal Systems for Offshore Platforms". Offshore Technology Conference, 1970.
16. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). "Curso de capacitación de supervisores de inspección subacuática". 1982.
17. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). "Libro de proyecto. Vol. 1, Plataforma de Compresión CA-JA-I, Sonda de Campeche México", México, D. F., 1981.
18. Renovato C. S. Tesis profesional: "Diseño de una plataforma de compresión en la sonda de campeche", I.P.N. México, D. F., 1982.
19. Serrato M. "Las reservas mundiales de petróleo crudo y gas natural". Cuadernos sobre prospectiva energética del Colegio de México, 1980.
20. Serrato M. "Situación actual y perspectivas del gas natural en México". Cuadernos sobre perspectiva energética del Colegio de México, 1982.
21. Tucker P. W. y C. J. Timms. "The World Outlook for Natural Gas in 1980's". Institute of Petroleum, 1978.

● ARTICULOS

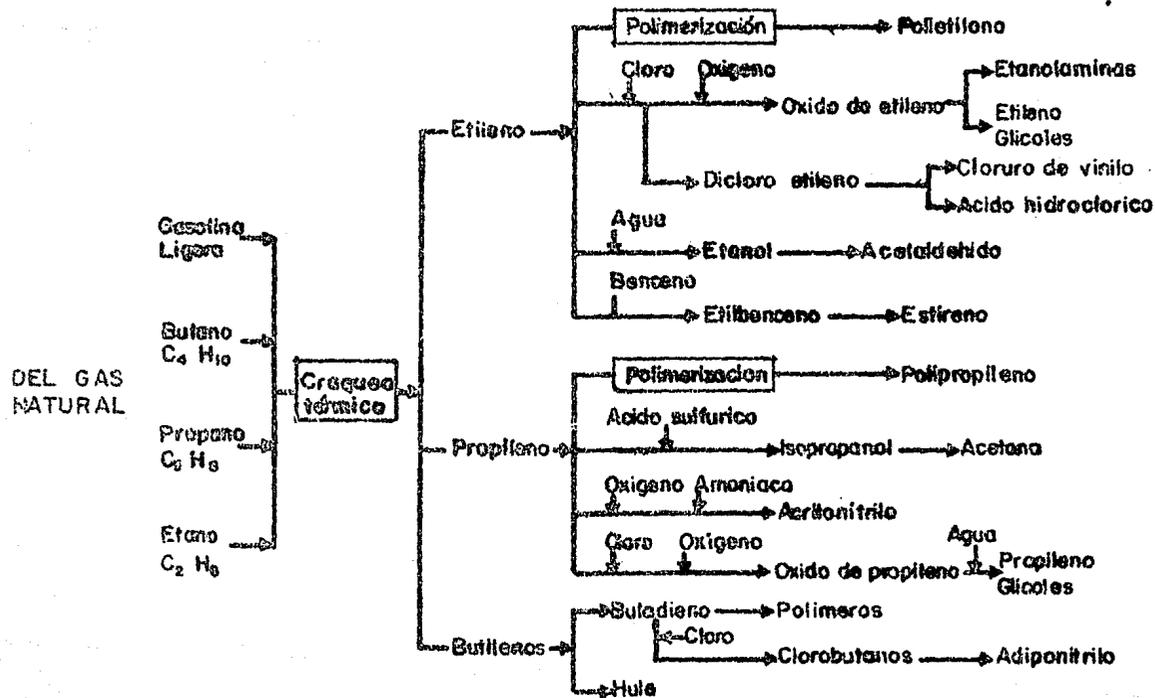
22. Austin C. J. et al. "The Compression of Natural Gas from Platform to Onshore Pipeline". IMech. E., 1976, pp. 155-156.
23. Beamish M. "Modified Claus Sulphur Recovery Achieved with Unique Analyser". Oilweek, enero 1978, pp. 38-54.

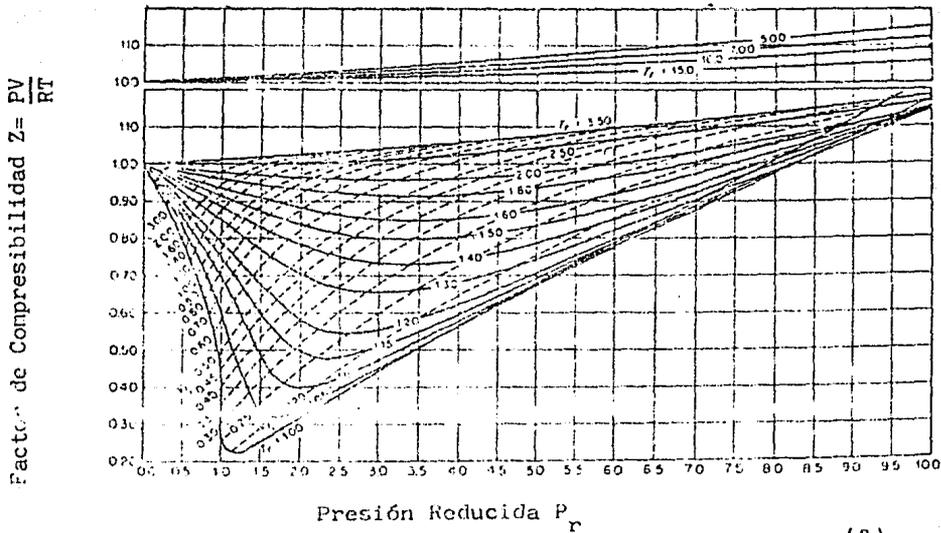
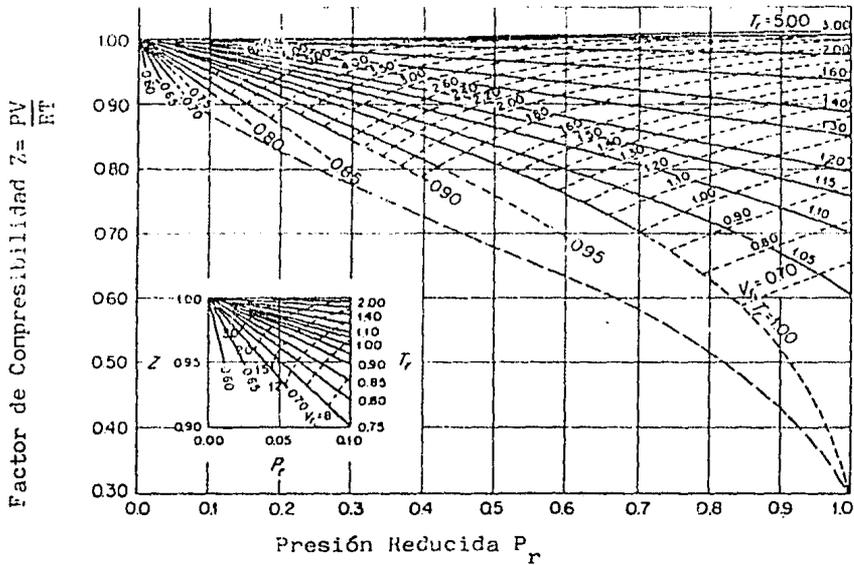
24. Bernal J. M. y R. Acosta. "Predicción de las condiciones de formación de hidratos en el gas natural". Revista IMP Vol. XV, No. 3, julio 1982, pp. 15-24.
25. Boudet R. "World Wide Market and Maritime Transportation of Liquefied Gases". Blackadder Lecture, febrero, 1976, pp. 101-108.
26. Burklow B. W. y R. L. Coleman. "Developments in Natural Gas of Sulfurization". CEP, enero, 1977, pp. 21-25, 55-58.
27. Christensen R. E. "Shell Solves Sour Gas Plant Problems" OGJ, enero 1979, pp. 126-129.
28. Cook D. y J. D. Hamaker. "Program Calculate Gas Physical Properties". Hyd. Proc., noviembre 1980, pp. 213-215.
29. Country by Country Report, Ocean Industry, octubre de 1980, pp. 84-88.
30. Eickmeyer A. G. "Thirty Nine Catacarb Process Plants Are Now Sweetening Sour Natural Gas". OGJ, agosto 9 de 1971, pp. 74-75.
31. Ellis C. T. "LNG Satellites in a Distribution System". Gas Digest, Vol. 6 No. 2 1980, pp. 11-14.
32. Fearnehough G. D. y J. M. Greig. "Experience in the Gas Industry". Phil. Trans. R.Soc.Lond., A 299, 1981, pp. 203-215.
33. Fisch E. J. et al. "Absorption of Acidic Gases from Natural Gas and SNG", Gas Technology, pp. 2-133, 2-136.
34. Gabot T. "Comparisons Made for Computer z-Factor Calculations". OGJ, diciembre 20 de 1976, pp. 64-68.
35. Garwin L. "A Look at Helium Present and Future", Hyd. Proc., abril 1969, pp. 97-100.
36. Gilles A. "The Transport by Sea of Liquid Natural Gas", L'Industrie Du Petrole, No. 508, Hors Serie 1979, pp. 199-209.
37. Glosario de Procesamiento del Gas. Petróleo Internacional, Año 39, No. 12, diciembre 1981, pp. 62-78.

38. Greenfield B. E. y G. F. Bond. "Mix Processes for Sour Gas". Hyd. Proc., agosto 1973, pp. 101-103.
39. Hall K. R. y L. Yarborough. "How to Solve Equation of State for z-Factors". OGJ, febrero 18 de 1974, pp. 86-88.
40. Hankinson R. W. y col. "Predict Natural Gas Properties". Hyd. Proc., abril de 1969, pp. 106-108.
41. Hegwer A. M. y R. A. Harris. "Selexol Solves High H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Problem". Hyd. Proc., abril de 1970, pp. 103-109.
42. Johnson D. W. y P. Colver. "Mixture Properties by Computer Part 2". Hyd. Proc., enero de 1969, Vol. 48, No. 1, pp. 127-133.
43. Kobayashi R. y H. Groppe. "Ethane Where Do we go from Here". Hyd. Proc., enero 1969, Vol. 48, No. 1, pp. 139-142.
44. Odom F. M. "Natural Gas Physical Properties from Programmable Calculator". OGJ, mayo 12, 1980, pp. 106-108.
45. Oyre, R. V. "Prediction and Correlation of Phase Equilibria and Thermal Properties with the BWR Equation of State". I Ec. Proc. Design and Development, Vol. 8 No. 4, octubre 1969, pp. 579-587.
46. Sampson D. "Natural Gas in New England". Gas Digest, marzo-abril 1980, pp. 19-21.
47. Schneider R. T. "Calculate Enthalpy with a Pocket Calculator". Chem. Eng., mayo 23, 1977, pp. 147-152.
48. Springer M. "Pacific Transport of Liquefied Natural Gas". Gas Digest, Vol. 6, No. 2, 1980, pp. 16-18.
49. Standing M. B. y D. L. Katz. "Density of Natural Gases". Trans. Aime, Vol. 146, 1942, pp. 140-149.
50. Vasan S. "Holmes-Strettford Process Offers". OGJ, enero 1978, pp. 78-80.
51. Wall J. "Gas Processing Handbook". Hyd. Proc., abril, 1979, pp. 99-170.
52. Watts J. "Unit Turns Sour Gas into Sweet". Pipeline and Gas Journal, septiembre 1981, pp. 81-83.

53. Weber J. H. "Calculate Equation of State Variables". Chem. Eng., febrero 25, 1980, pp. 93-99.
54. Weber J. H. "Predict Equation of State Variables". Chem. Eng., enero 11, 1982, pp. 111-117.
55. Weber J. H. "Predict Properties of Gas Mixtures". Chem. Eng., mayo 19, 1980, pp. 151-160.
56. Wichert E. y K. Aziz. "Calculate z's for Sour Gases". Hyd. Proc., mayo 1972, pp. 119-122.
57. Younger A. H. "Process for Sour Natural Gas Treating". AICHE Symposium Series, Vol. 71, No. 148, pp. 216-219.

Fig. 1.1 PRODUCTOS QUIMICOS DE LOS HIDROCARBUROS LIGEROS DEL GAS NATURAL





\* EL SUPERINDICE INDICARA LA REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

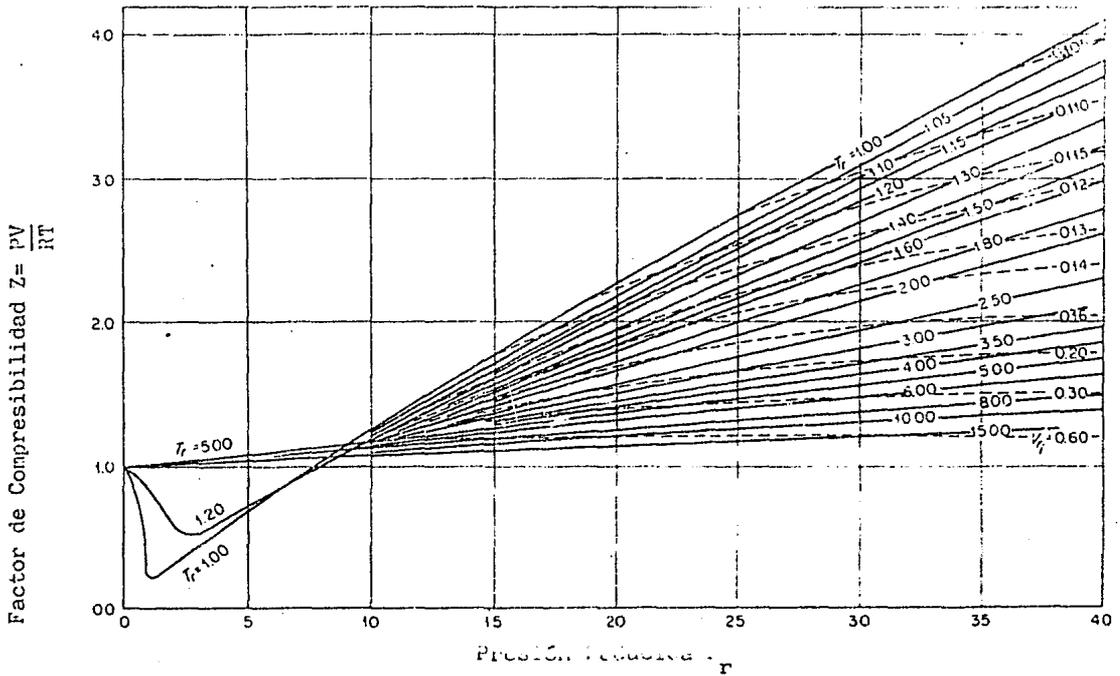


Fig. 2-3 Factor de Compresibilidad Generalizado (9)

Fig. 2.4  
Factor de Compensación (39)

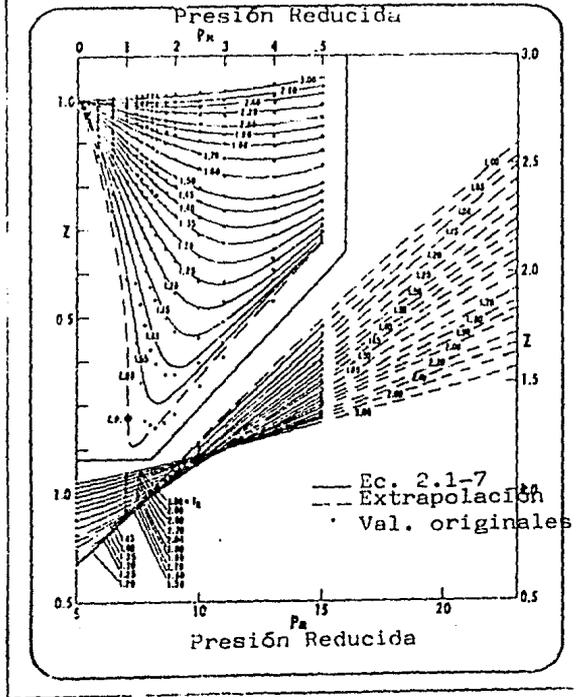


Fig. 2.5  
Isotermas Expandidas a Baja Temperatura (39)

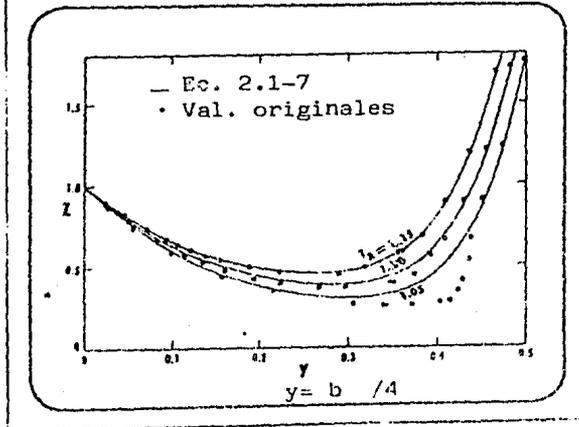


Fig. 2.6  
Gráfica de la Ecuación (2.1-7) (39)

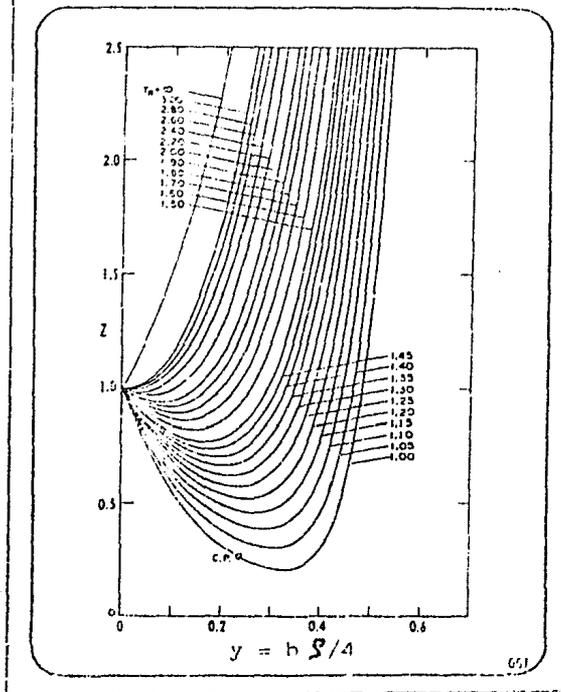
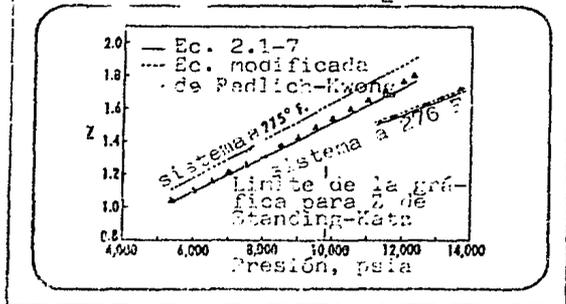


Fig. 2.7  
Comparaciones (con sistemas de gas sin contenido de  $H_2S$ ) (39)



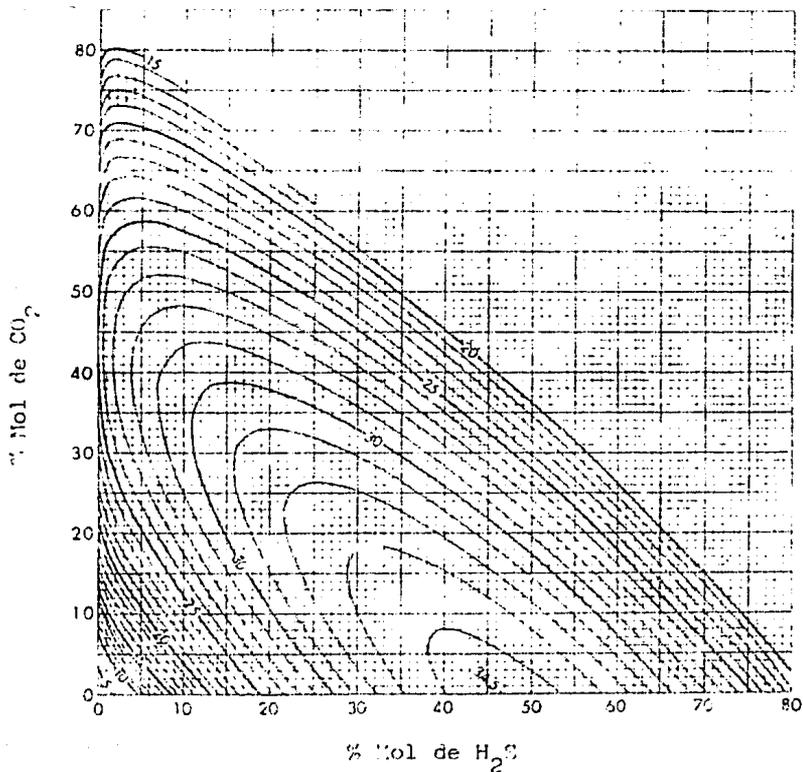
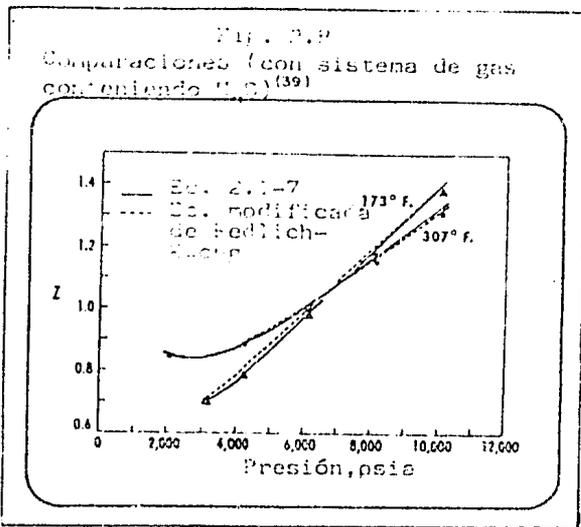


Fig. 2.9

Factor de corrección  $E_p$  a la temperatura  
pseu-crítica para gases azúcares. (2)

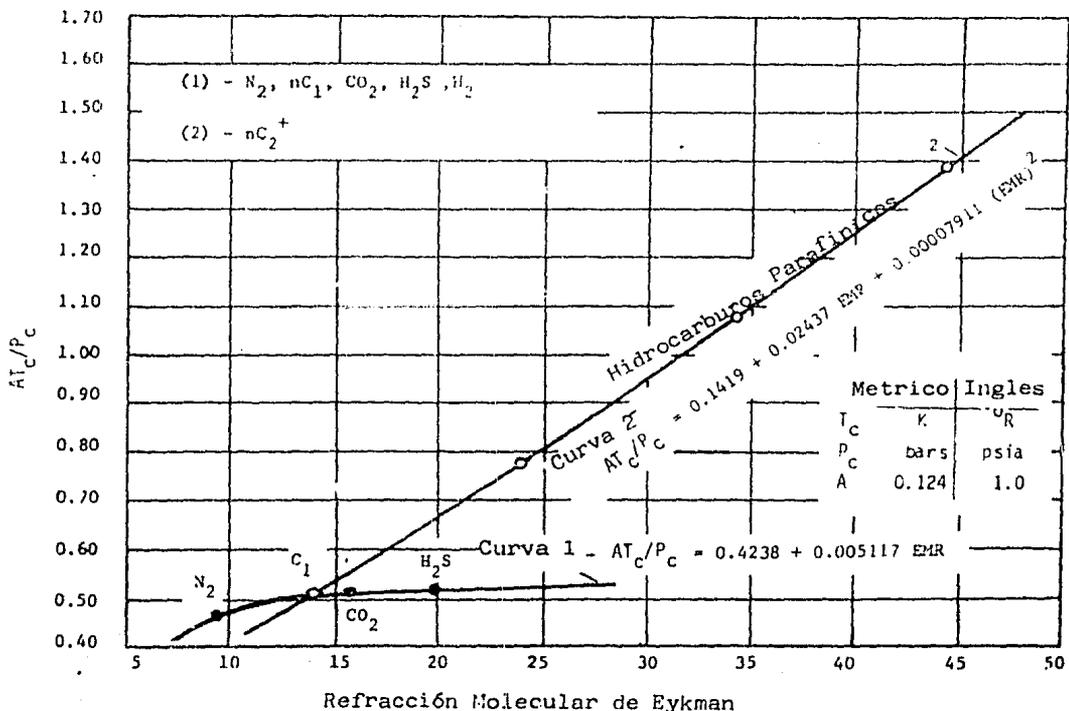


Fig. 2-10 Correlación de  $T_c/P_c$  y  $EMR^{(2)}$

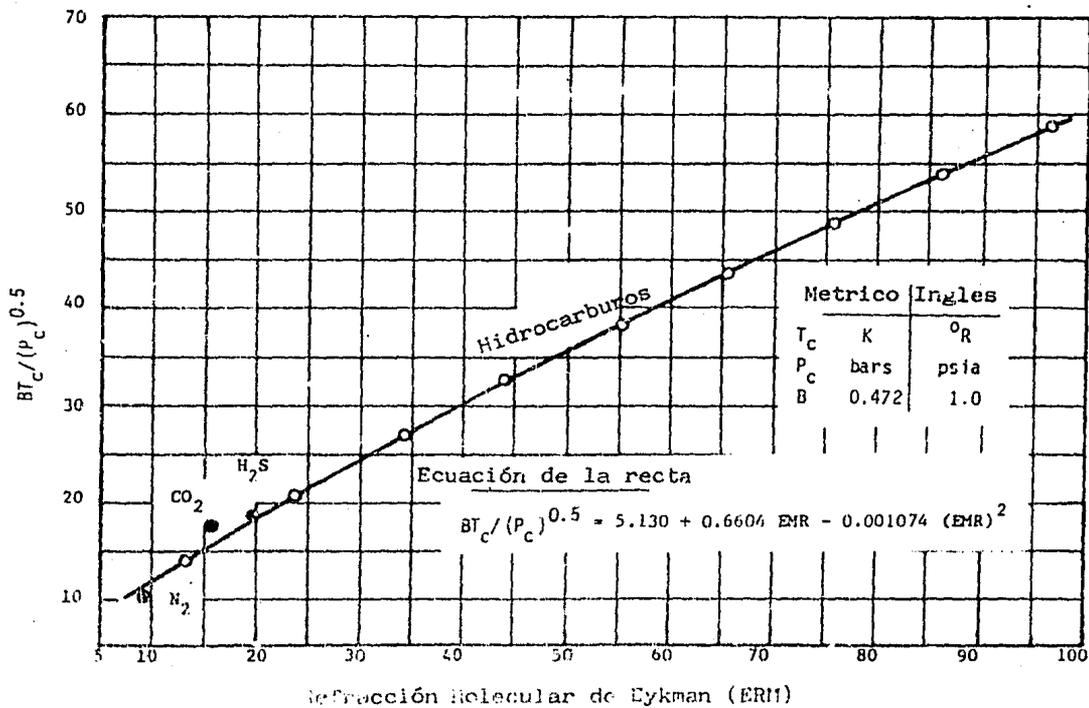


Fig. 2-11 Correlación de  $T_c/P_c^{0.5}$  y  $EMR^{(2)}$

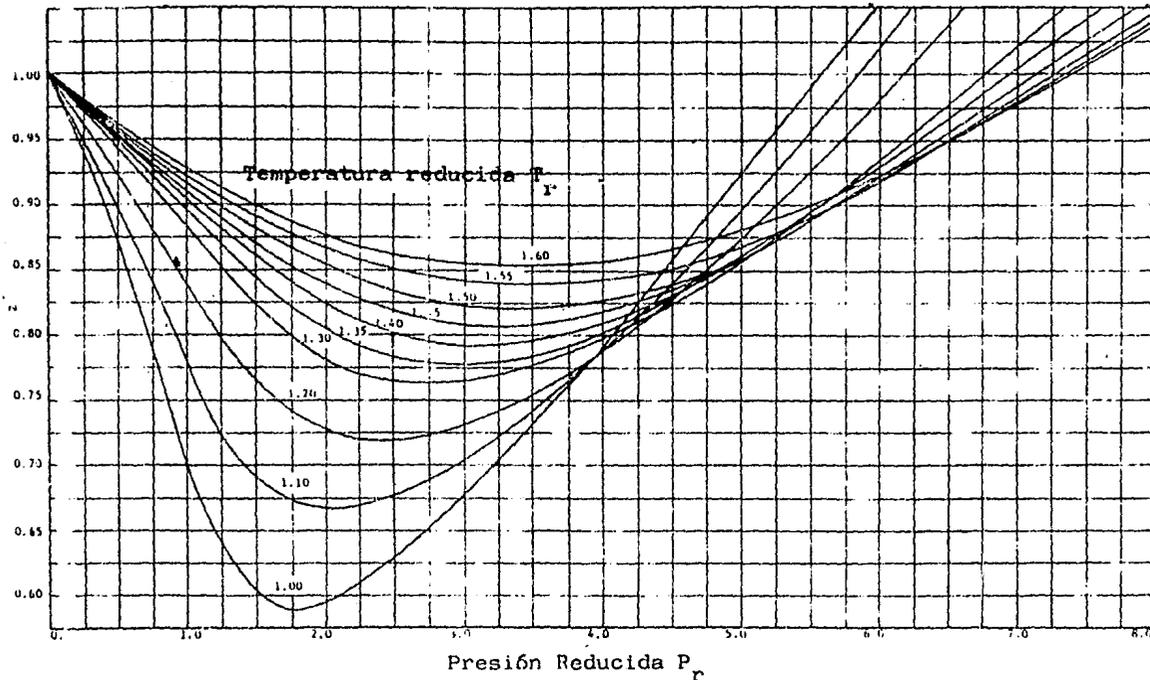
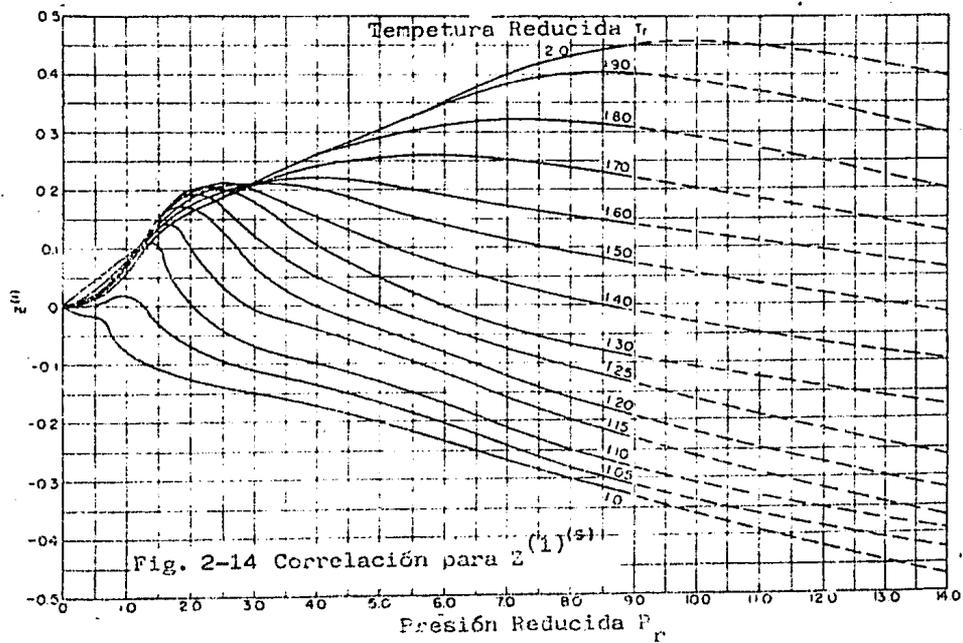
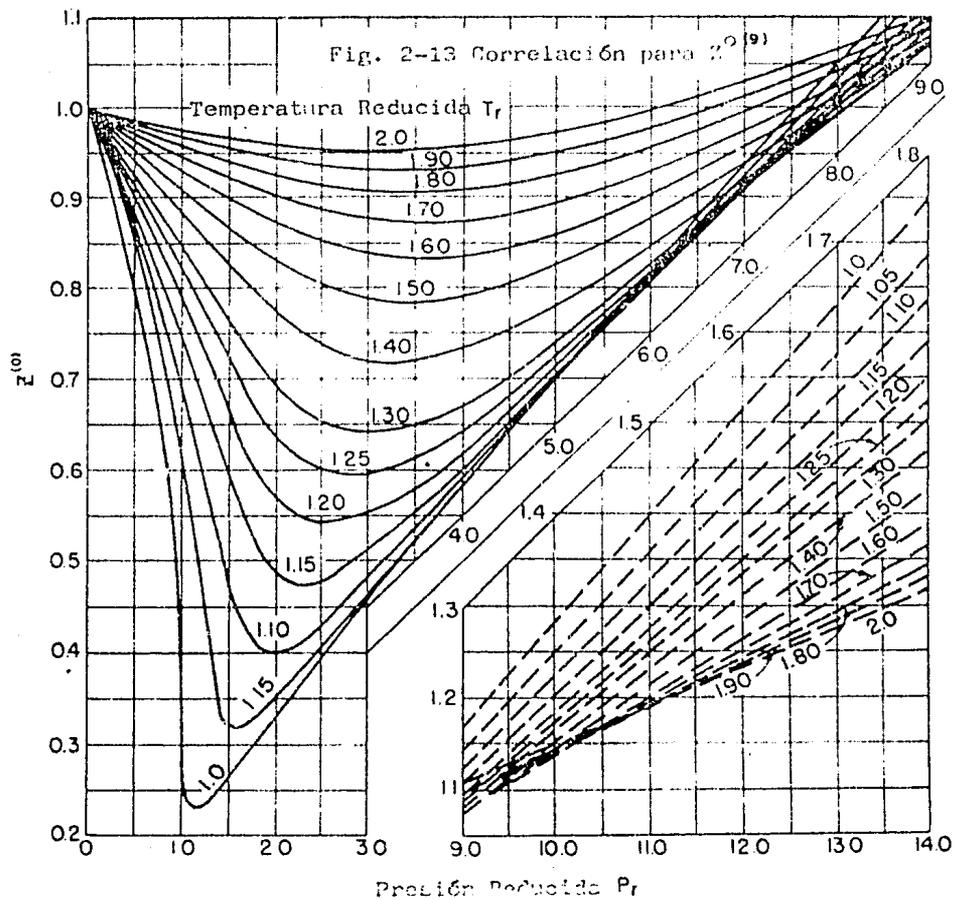


Fig. 2-12 Gráfica para el factor de Compresibilidad<sup>(9)</sup>



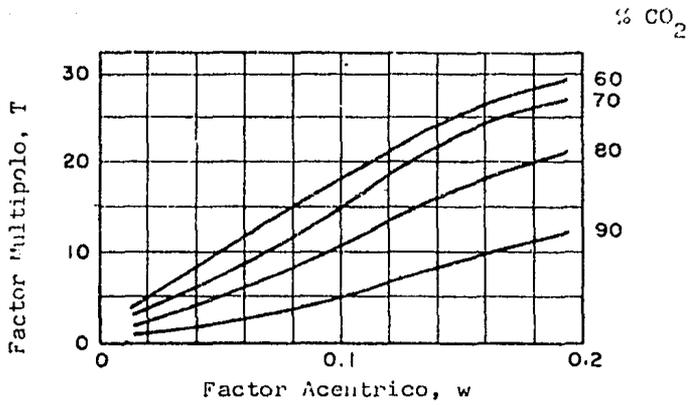


Fig. 2-15 Relación factor multipolo-factor acentrico - CO<sub>2</sub><sup>(2)</sup>

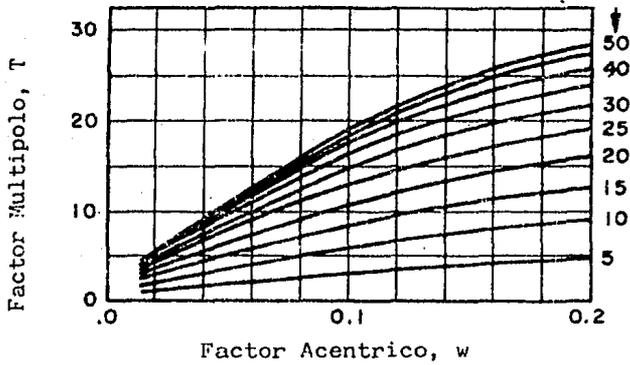


Fig. 2-15<sup>(2)</sup>

FIG. 2. 16. COMPARACION DE OCHO METODOS USADOS PARA CALCULAR EL FACTOR Z EN COMPUTADORA(34)

	I. GRAY-SIMB	II. SAKEM	III. CARLILE-GILLET	IV. PAPPY	V. HALL-TARBOROUGH	VI. BRILL	VII. DRANOMUK ET AL.	VIII. DRANOMUK-A. KASSEN
ERROR PROMEDIO	0.163	-0.025	-0.034	-4.873	-0.128	-3.405	0.001	0.078
ERROR ABSOLUTO PROMEDIO	0.208	0.227	0.226	7.868	0.512	3.079	0.375	0.345
TIEMPO DE CORRIENTE (SEG/VALOR DE Z)	0.199	0.184	0.067	0.027	0.227	0.128	0.311	0.223
ERRORES ABSOLUTOS PROMEDIO EN ISOTERMAS								
TR=1.2	0.079	2.160	0.234	19.480	0.882	1.627	0.417	0.238
TR=1.3	0.292	1.849	0.294	12.703	0.620	1.180	0.362	0.228
TR=1.4	0.275	0.991	0.170	9.348	0.428	0.872	0.261	0.208
TR=1.5	0.248	0.787	0.125	8.284	0.328	0.657	0.189	0.145
TR=1.6	0.222	0.742	0.229	8.223	0.424	0.724	0.313	0.244
TR=1.7	0.227	0.618	0.216	7.027	0.341	0.425	0.214	0.222
TR=1.8	0.423	0.221	0.122	2.722	0.221	0.447	0.223	0.229
TR=2.0	0.224	0.424	0.223	2.427	0.229	1.209	0.221	0.123
TR=2.4	0.226	0.224	0.221	1.209	0.222	7.122	0.224	0.221
TR=3.0	0.026	1.071	0.123	4.171	0.227	22.104	0.225	0.223
ERRORES ABSOLUTOS EN ISOBARAS								
PR=0.2	0.025	1.147	0.122	0.226	1.201	0.222	0.022	0.079
PR=0.5	0.220	0.222	0.172	0.222	1.223	0.221	0.121	0.122
PR=1.0	0.227	1.172	0.025	0.222	0.227	1.172	0.222	0.222
PR=1.5	0.222	0.222	0.122	1.272	0.222	2.024	0.422	0.222
PR=2.0	0.021	0.227	0.120	2.222	0.222	2.122	0.422	0.222
PR=2.5	0.020	1.227	0.122	0.222	0.277	3.222	0.222	0.224
PR=3.0	0.222	1.222	0.220	2.122	0.275	2.422	0.227	0.217
PR=3.5	0.022	0.722	0.121	2.221	0.427	2.242	0.222	0.422
PR=4.0	0.024	0.222	0.124	2.022	0.427	3.247	0.701	0.274
PR=4.5	0.022	0.222	0.112	2.272	0.221	2.727	0.222	0.222
PR=5.0	0.022	0.221	0.127	4.201	0.222	2.222	0.222	0.277
PR=5.5	0.222	1.024	0.222	4.772	0.210	4.242	0.224	0.272
PR=6.0	0.220	1.422	0.224	2.207	0.203	4.222	0.422	0.422
PR=6.5	0.272	0.224	0.227	4.222	0.204	4.222	0.122	0.122
PR=7.0	0.224	0.222	0.221	2.122	0.242	4.222	0.122	0.122
PR=8.0	0.720	0.317	0.222	0.222	0.222	4.222	0.222	0.122
PR=9.0	0.222	0.722	0.702	22.422	0.102	2.100	0.247	0.122
PR=10.0	0.020	1.220	0.222	72.422	0.221	12.222	0.272	0.422

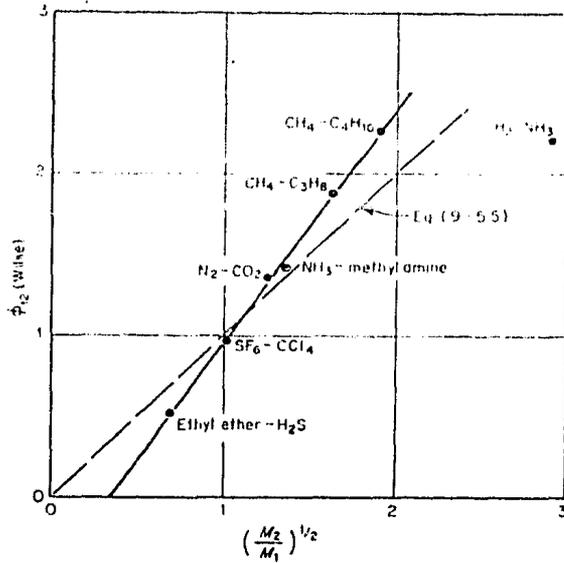


Fig. 2-17 Efecto del Peso Molecular sobre  $\phi_{12}^{(9)}$

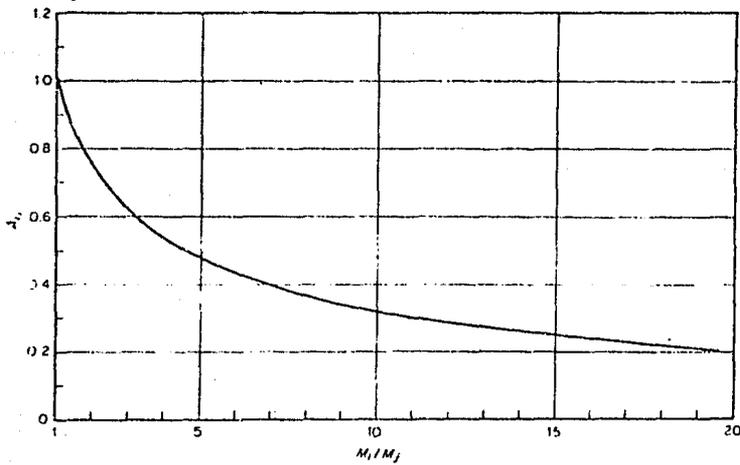


Fig. 2-18 Valores de Brokaw para  $A_{1j}$ ;  $1 < M_1/M_j < 20^{(9)}$

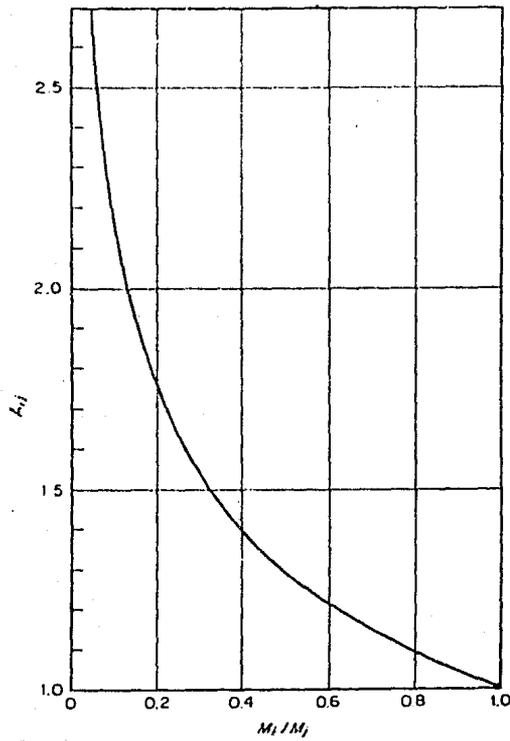


Fig. 2-19 Valores de Brokaw<sup>(9)</sup>  
 para  $A_{ij}$ ;  $0.05 < M_i/M_j < 1$

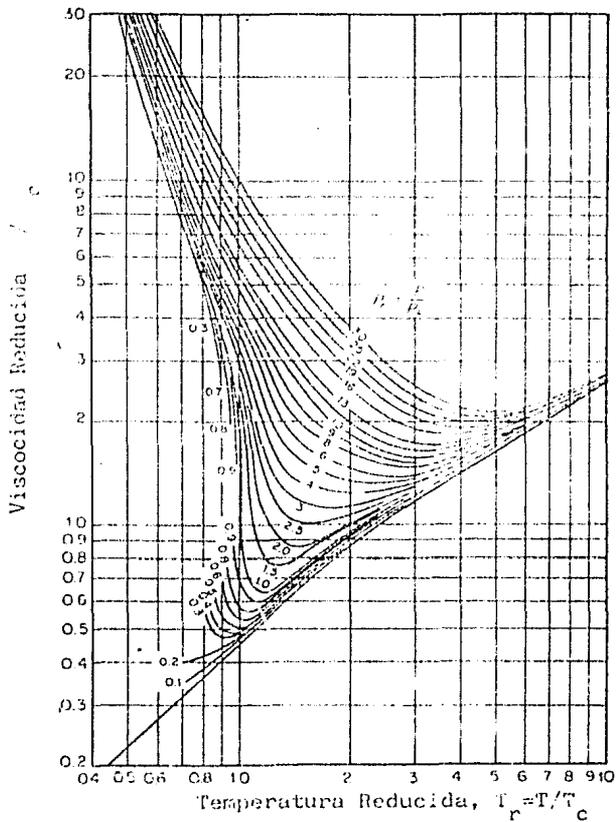


Fig. 2-20 Viscosidad Reducida Generalizada<sup>(9)</sup>

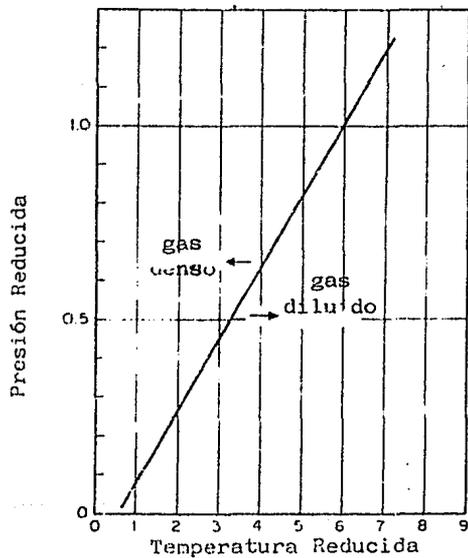


Fig. 2-21 Intervalo de Presión<sup>(9)</sup> y Temperatura Reducida para separar gases diluidos y densos.

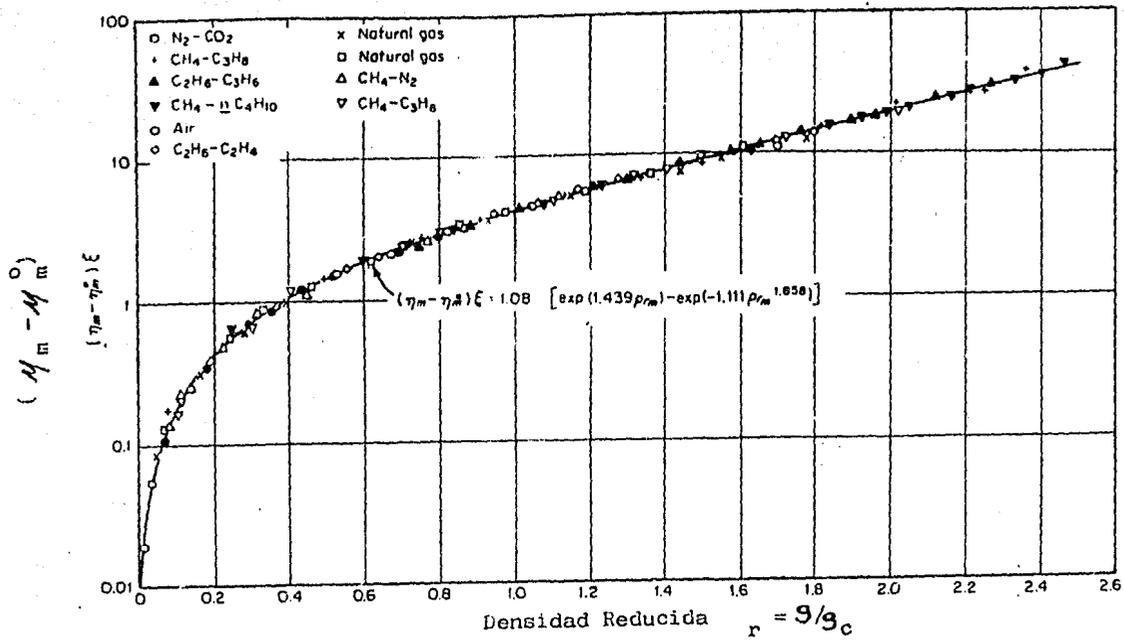
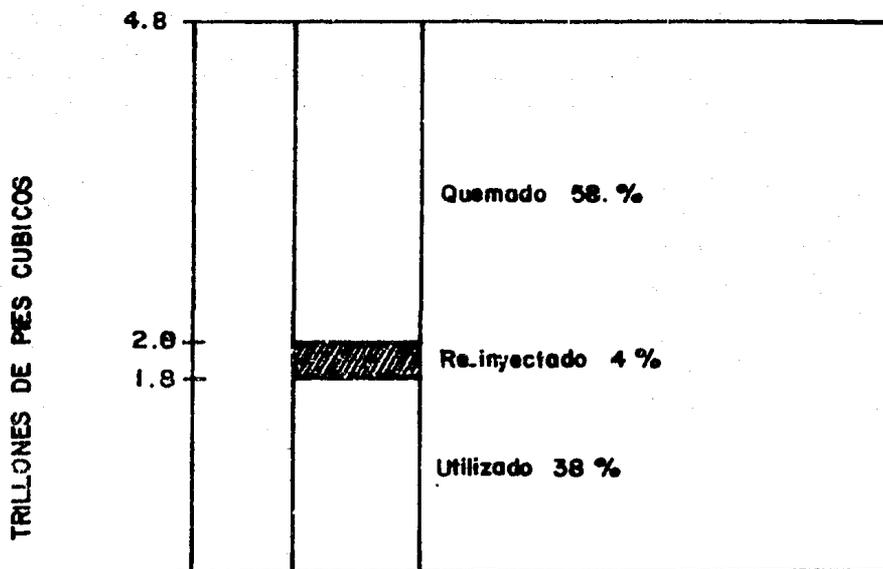
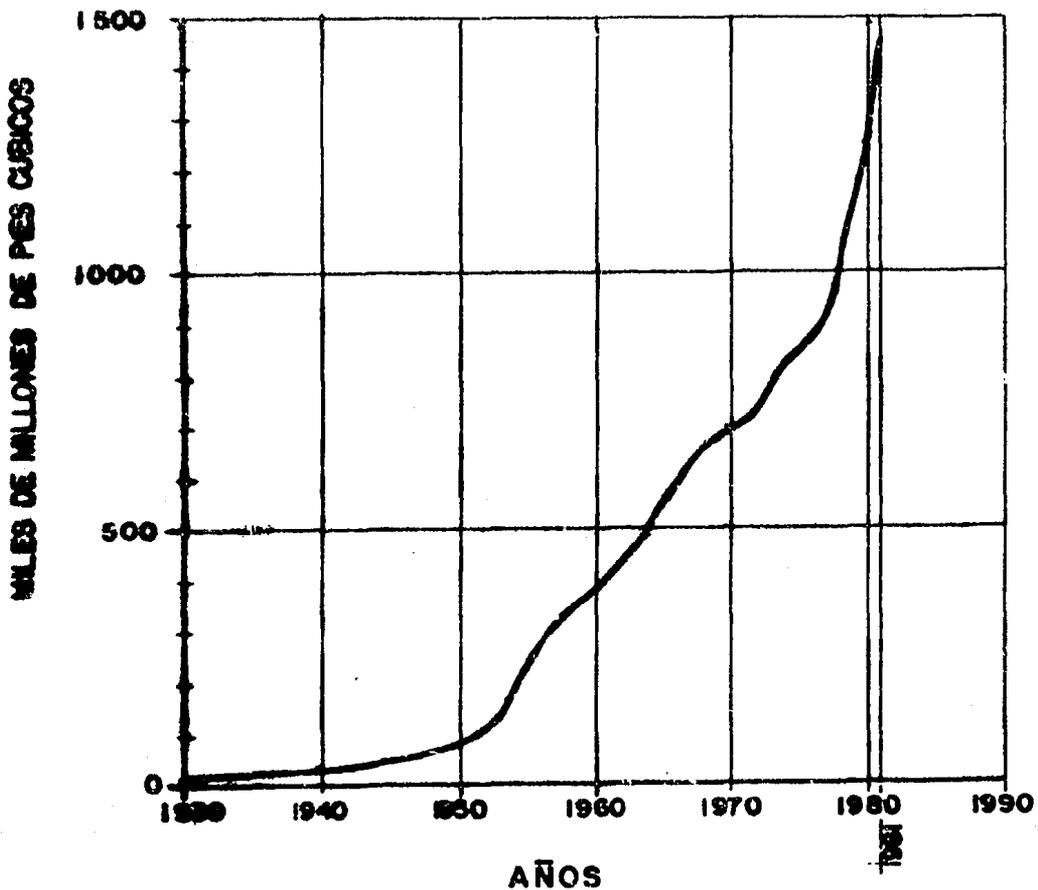


Fig. 2-22 Relación entre  $(M - M^0) \epsilon$  y  $S_r$  para mezclas no- polares<sup>(9)</sup>

Fig. 3.1. — PRODUCCION ESTIMADA, UTILIZACION,  
QUEMADO Y RE..INYECCION DE GAS  
EN EL MEDIO ESTE EN 1980



**Fig. 3.2 EVOLUCION DE LA PRODUCCION DE GAS NATURAL 1930 - 1981**



**FUENTE :** Las datos hasta 1973 proceden de E. J. Guzmán "Panorama de la Industria Petrolera Mexicana" revista del Instituto Mexicano del Petróleo 3, Num. 1 (1975) pp 8-15

Los datos posteriores a 1973 provienen de las Memorias de Labores de PEMEX

**Fig. 4.1 \_ CRITERIOS GENERALES DE DISEÑO PARA INSTALACION Y PROCESAMIENTO DE GAS NATURAL**

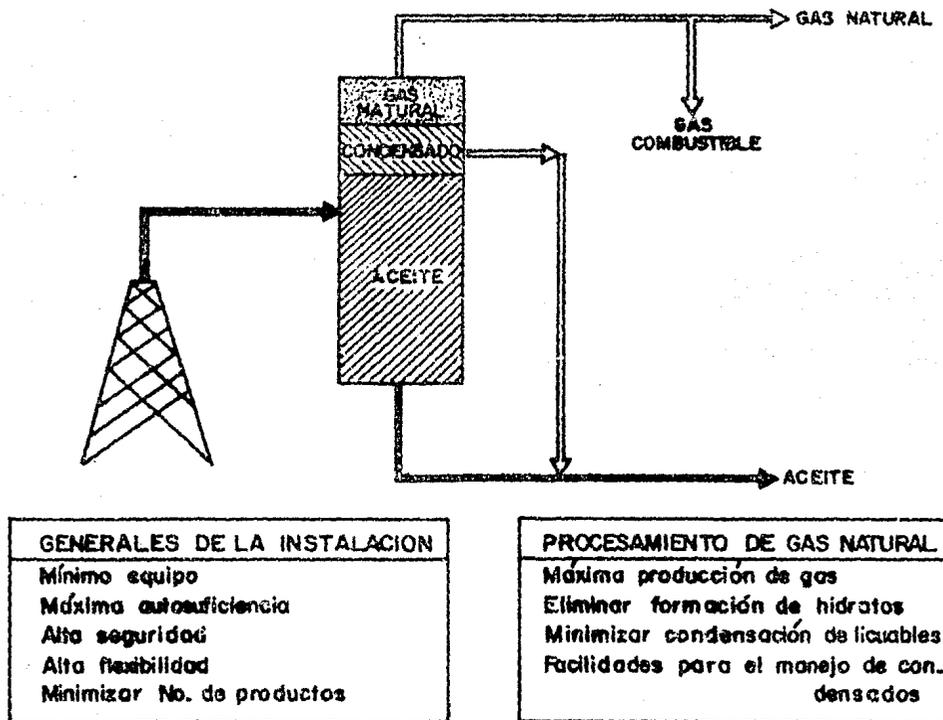
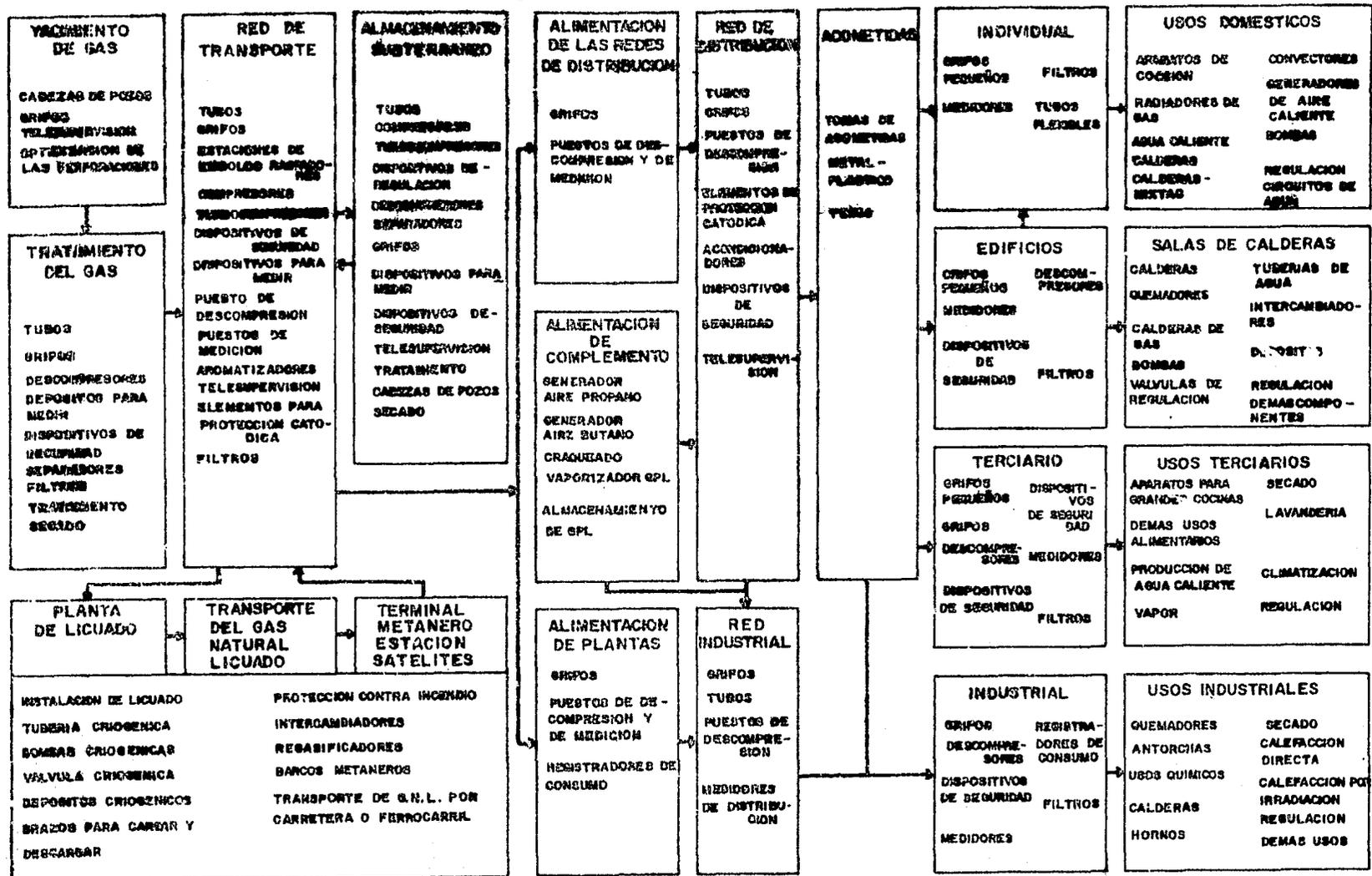
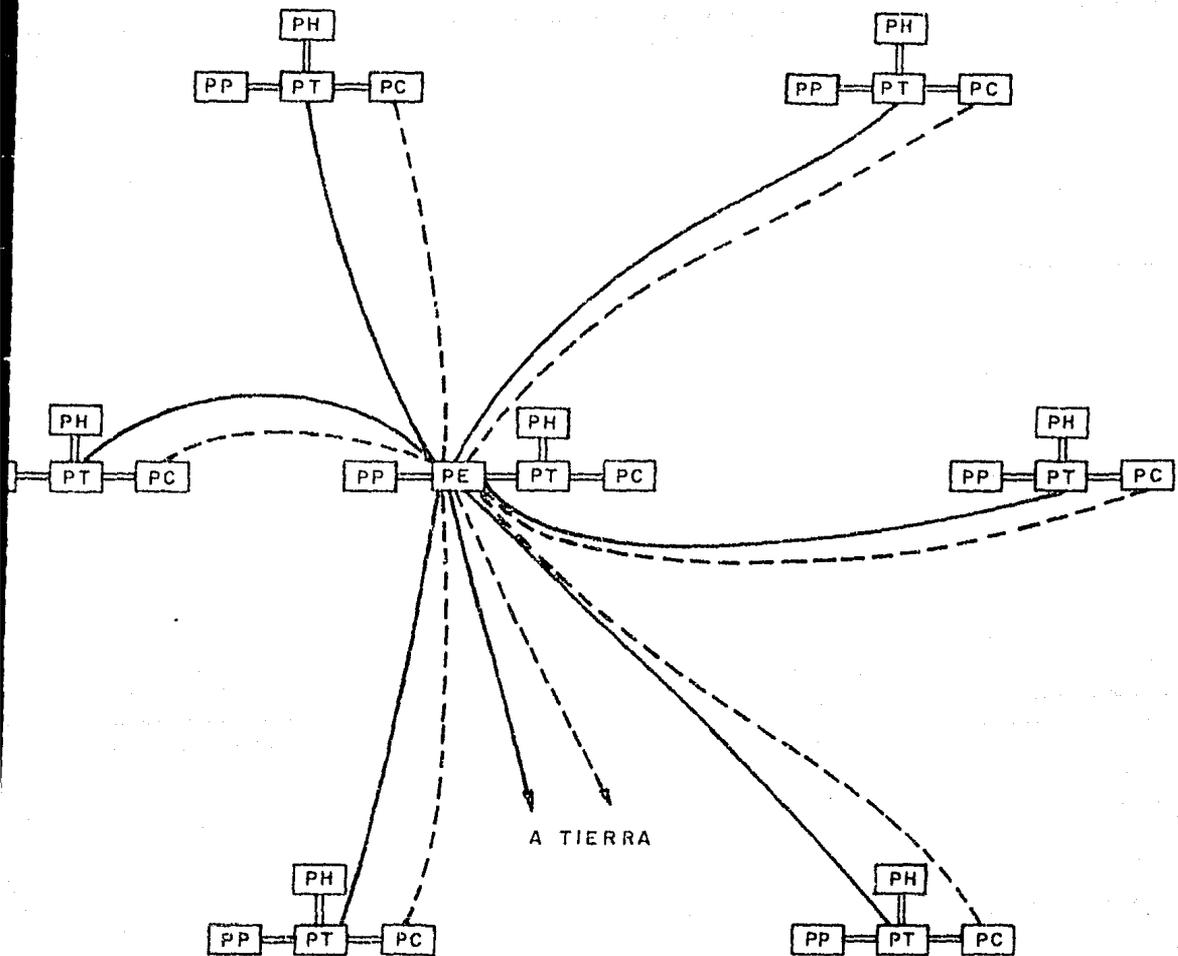


FIG. 4.2. CUADRO SINOPTICO DE LOS MATERIALES Y SERVICIOS NECESARIOS A LAS DIFERENTES RAMAS DE LA INDUSTRIA DEL GAS





PC - PLATAFORMA DE COMPRESION  
 PE - PLATAFORMA DE ENLACE  
 PH - PLATAFORMA HABITACIONAL  
 PP - PLATAFORMA DE PERFORACION  
 PT - PLATAFORMA DE PRODUCCION TEMPRANA  
 ——— OLEODUCTO  
 - - - GASODUCTO

ARREGLO TIPICO DE UN COMPLEJO DE PLATAFORMAS EN UN CAMPO DE EXPLOTACION<sup>(18)</sup>

FIG. - 4 . 3 .

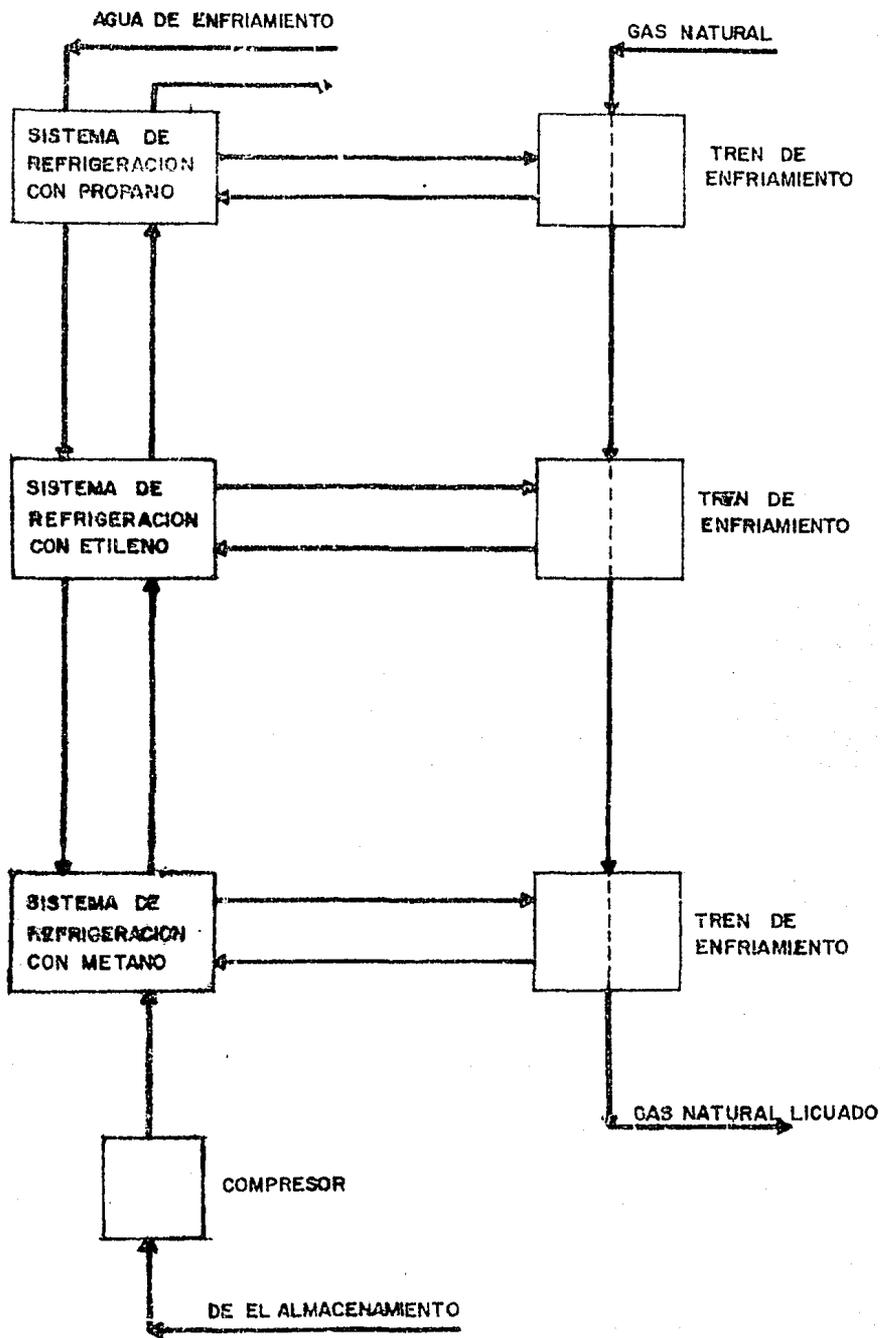


FIG. 4.4. CICLOESTANDAR DE CASCADA UTILIZADO EN PLANTAS DE GNL.<sup>(3)</sup>

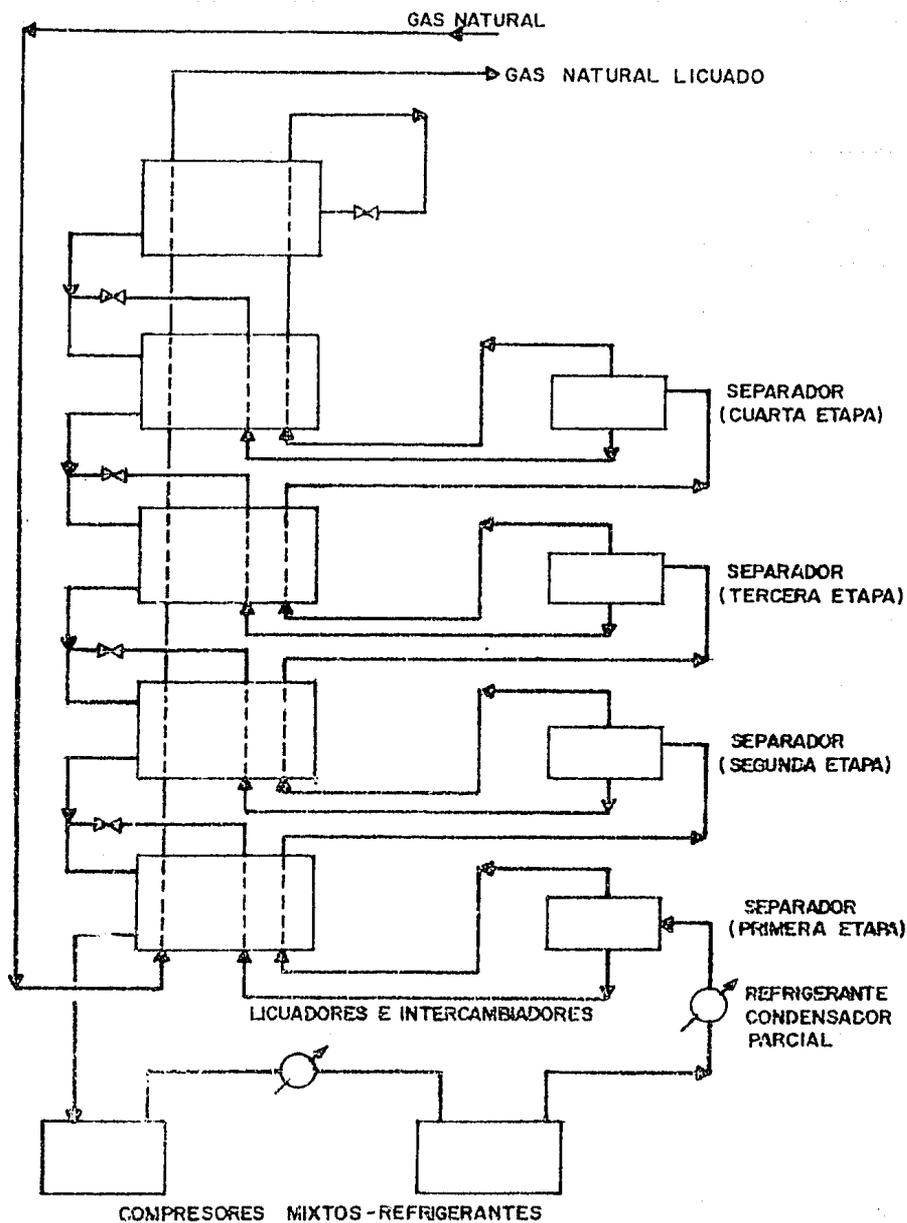


FIG. 4.5. CICLO DE PRESION SIMPLE CRM UTILIZADO EN PLANTAS DE GNL.<sup>(8)</sup>

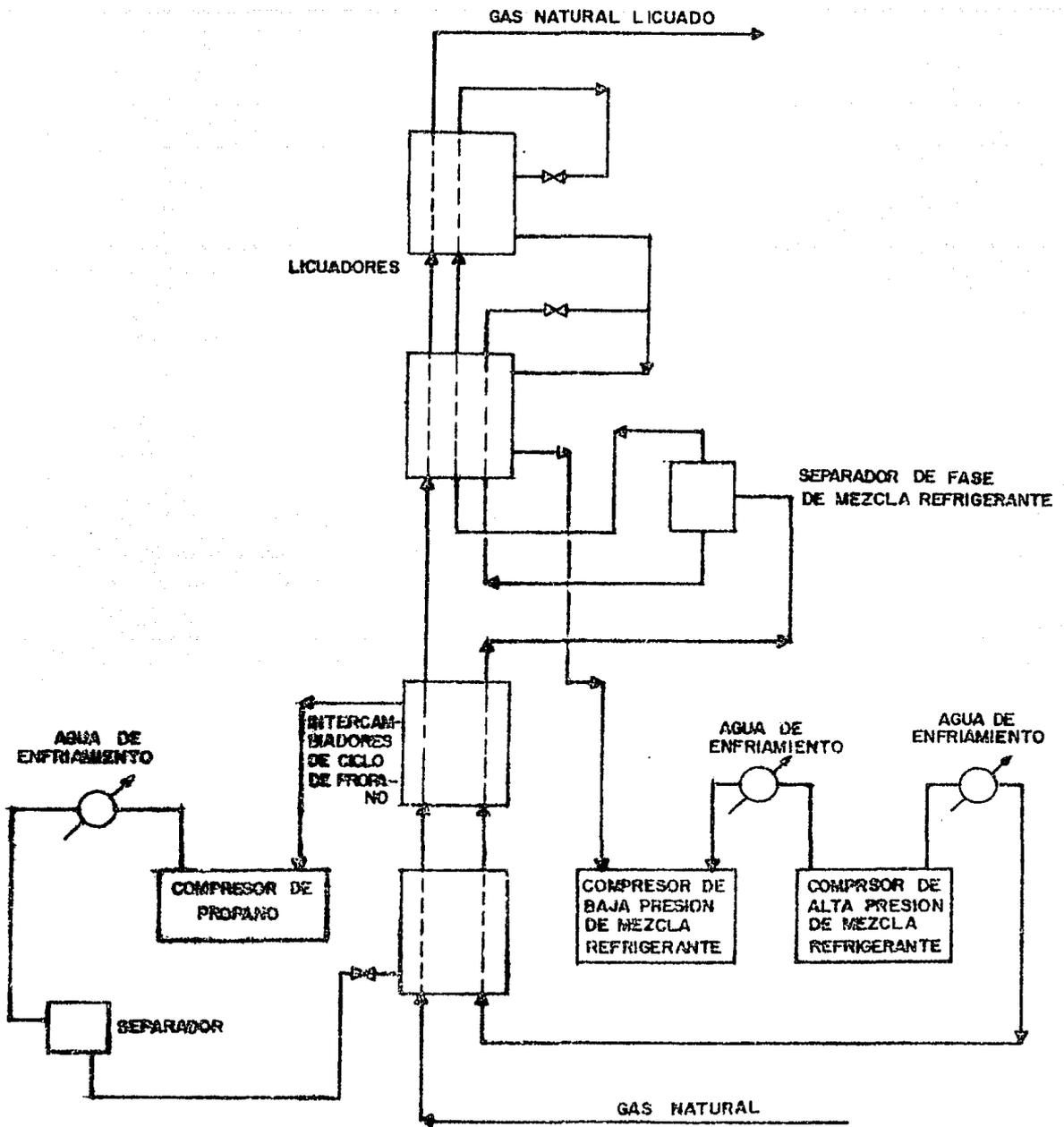


FIG. 4. 6. CICLO DE PROPANO MEZCLA REFRIGERANTE UTILIZADO EN PLANTAS DE GNL(3)

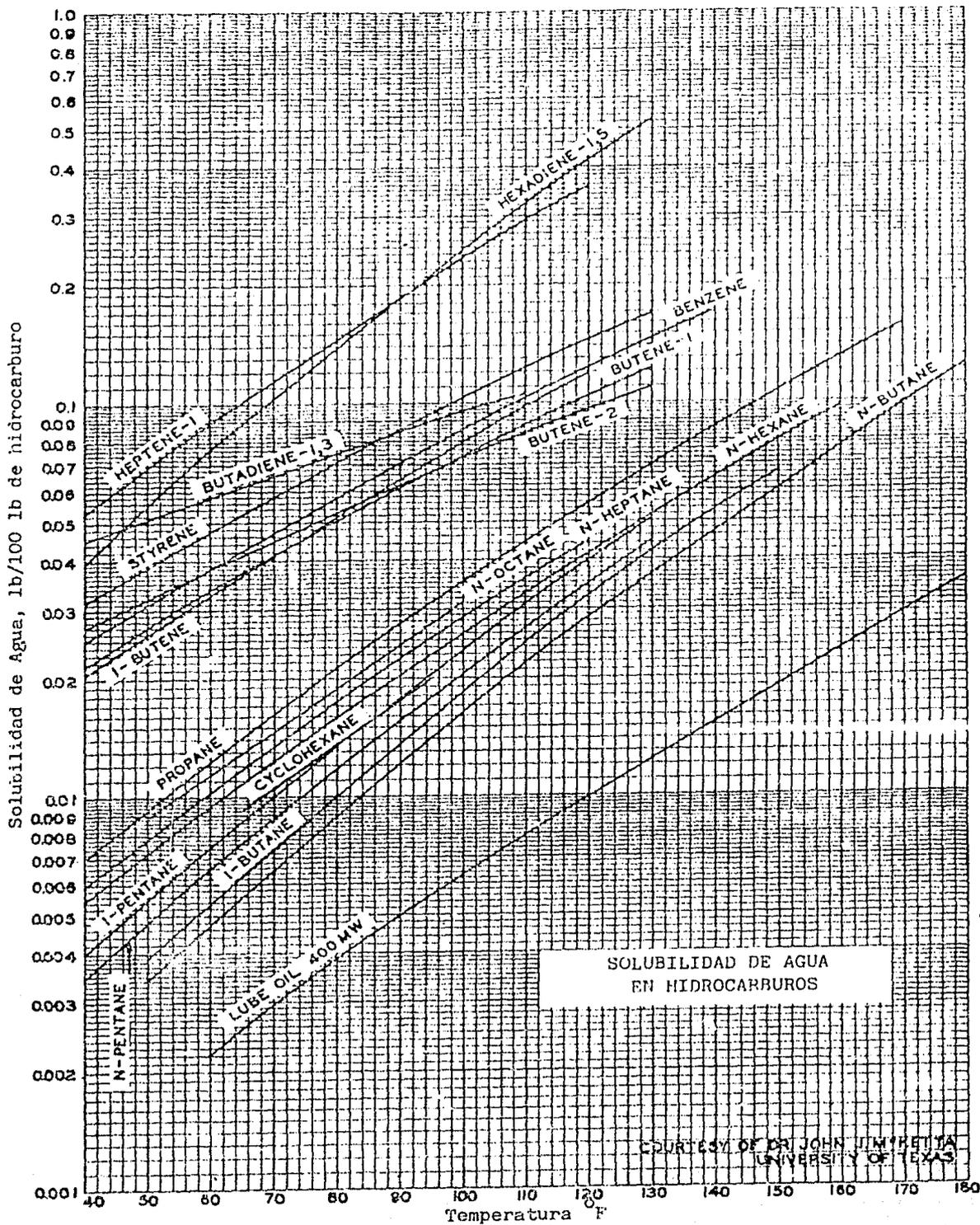
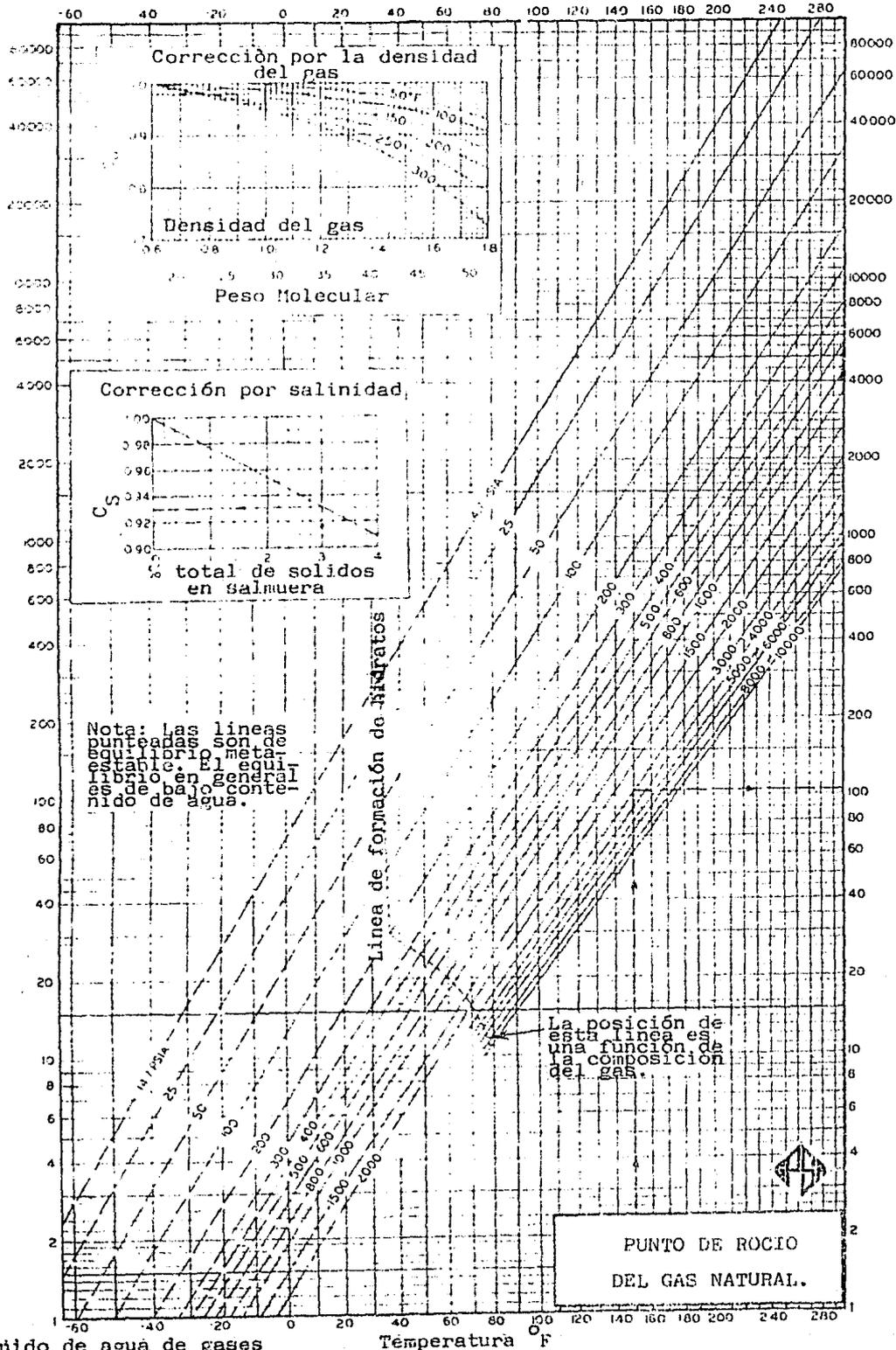


Fig. 5-1 (7)

lb de agua/MM pies cúbicos de gas a 60°F y 14.7 psia



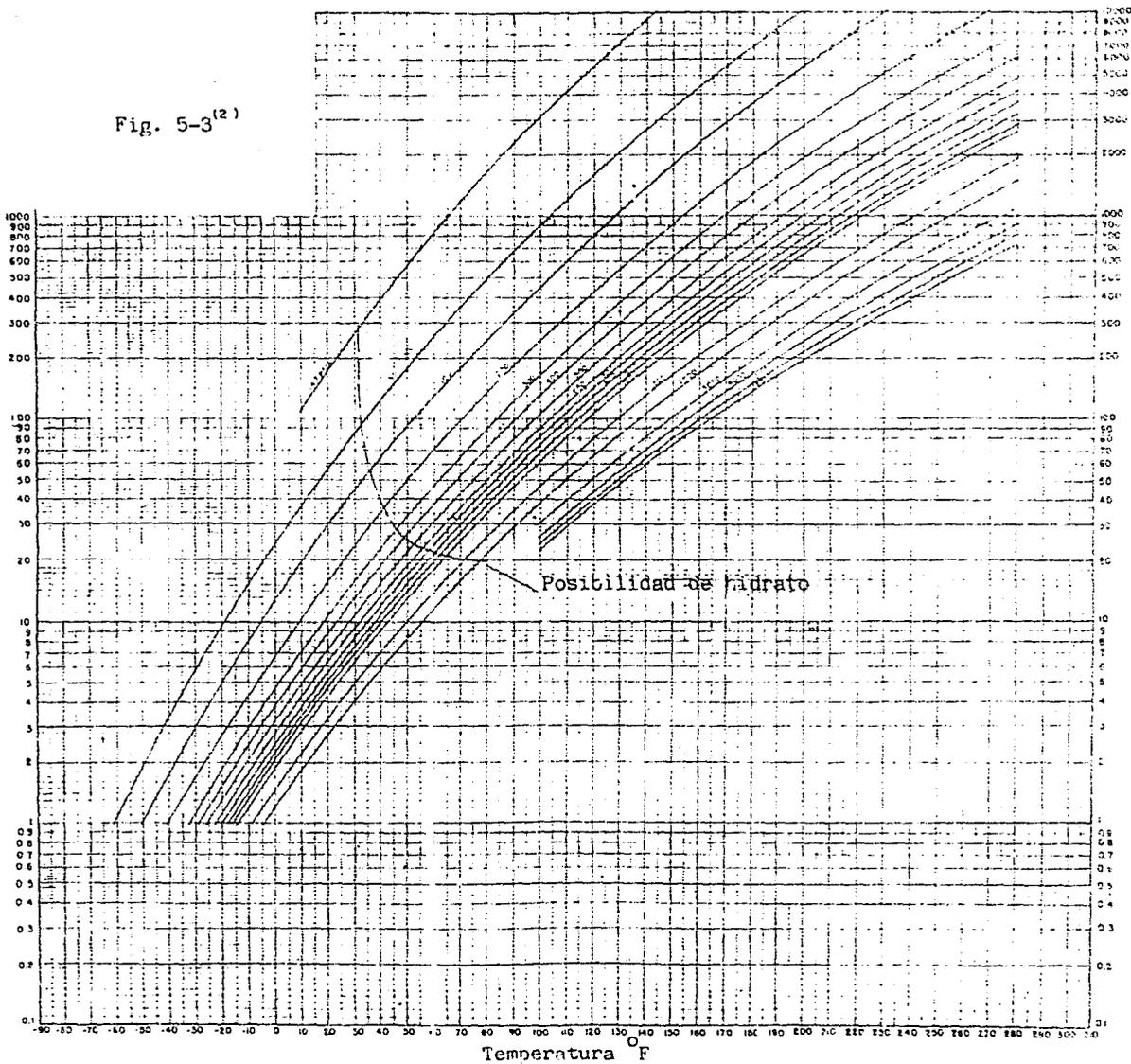
Contenido de agua de gases naturales con correcciones para salinidad y densidad.

Temperatura F

Fig. 5-2 (7)

Contenido de agua, lbs/MM de pies cúbicos a 14.7 psia y 60°F

Fig. 5-3<sup>(2)</sup>



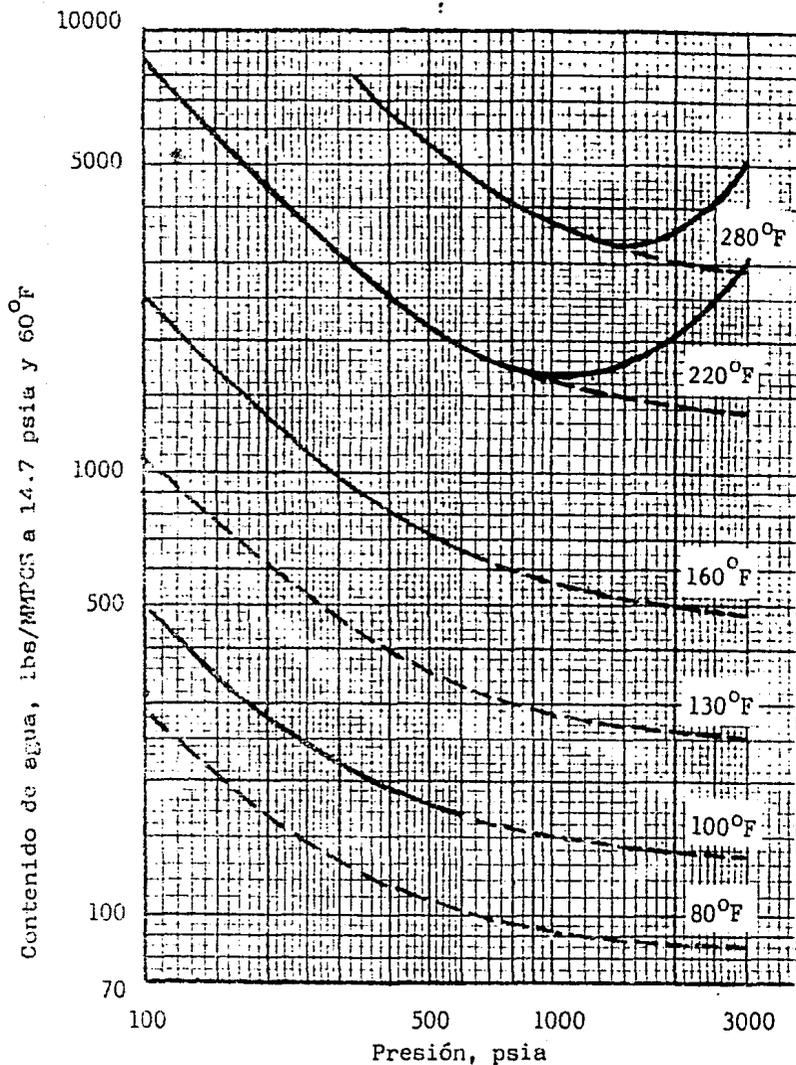


Fig. 5-4 Contenido de agua efectivo por efecto de H<sub>2</sub>S en la mezcla de gas natural.<sup>(2)</sup>

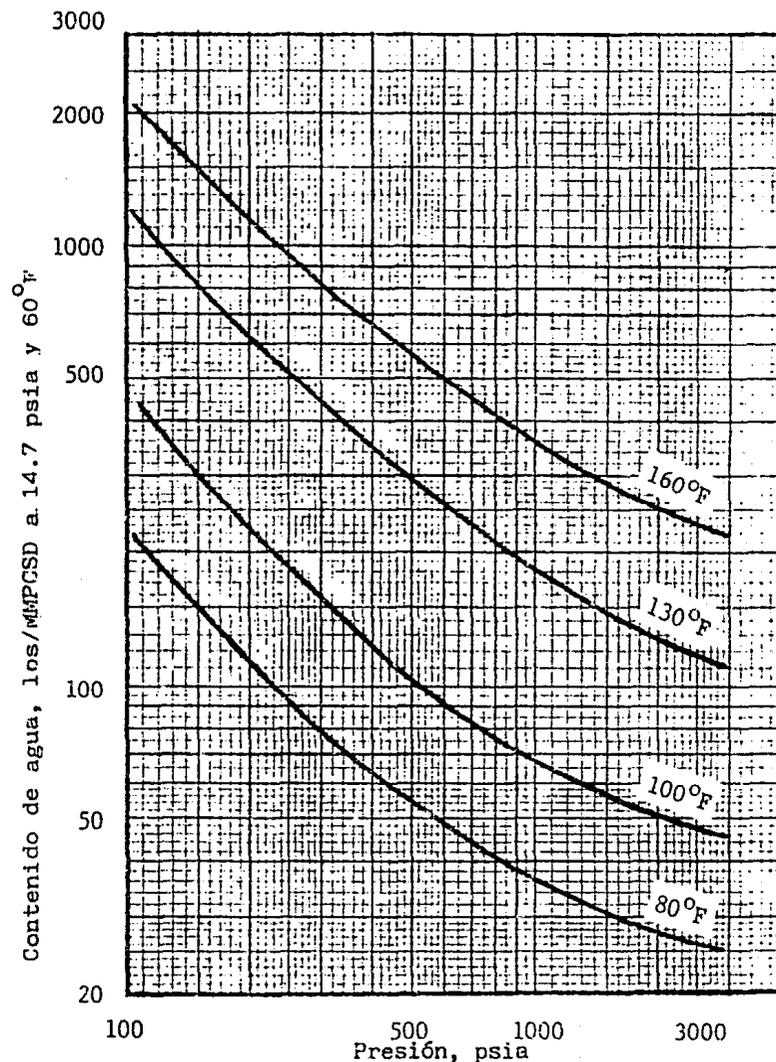


Fig. 5-5 Contenido de agua por efecto de CO<sub>2</sub> en la mezcla de gas natural.<sup>(2)</sup>

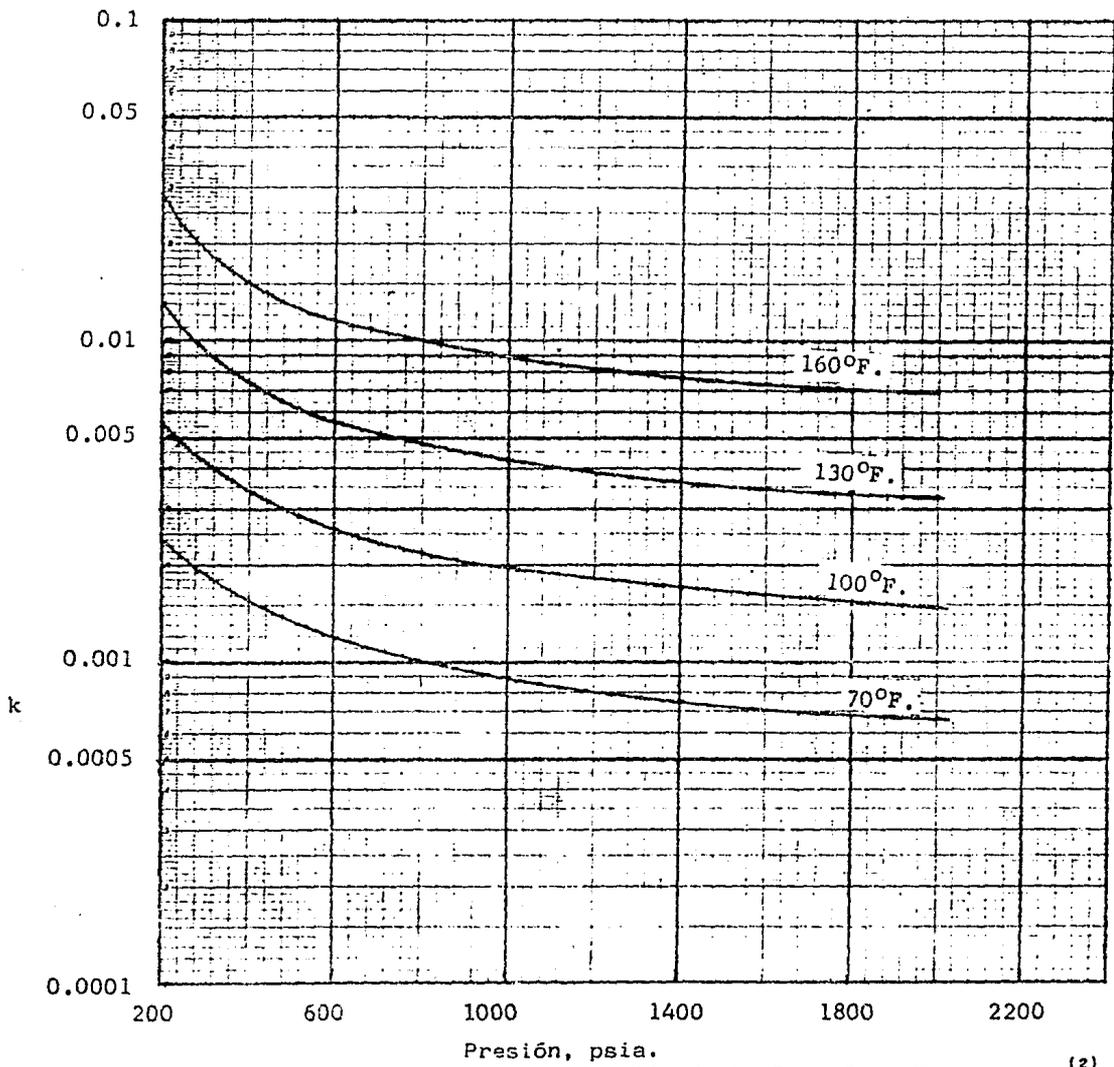


Fig. 5-6 Constante "k" como función de la Presión y Temperatura.<sup>(2)</sup>

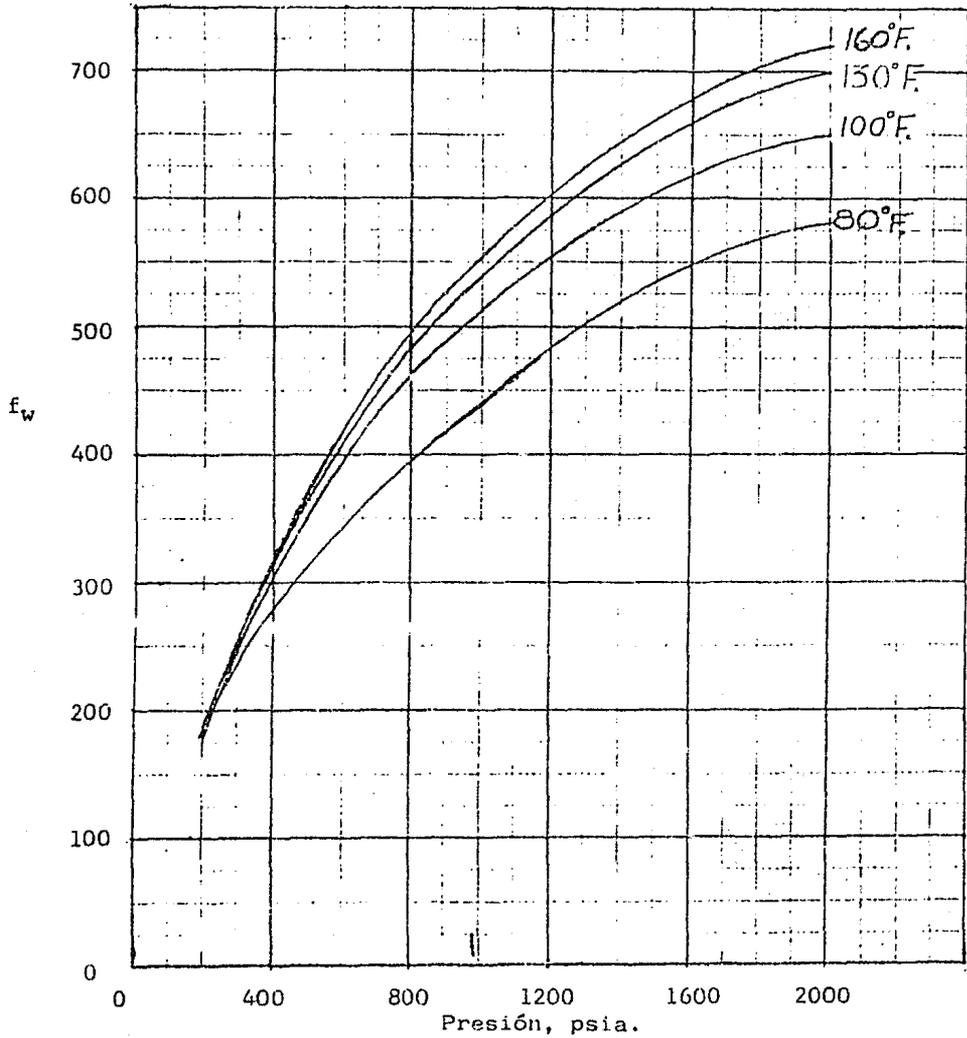


Fig. 5-7 Fugacidad del agua como función de la Presión y Temperatura<sup>(2)</sup>

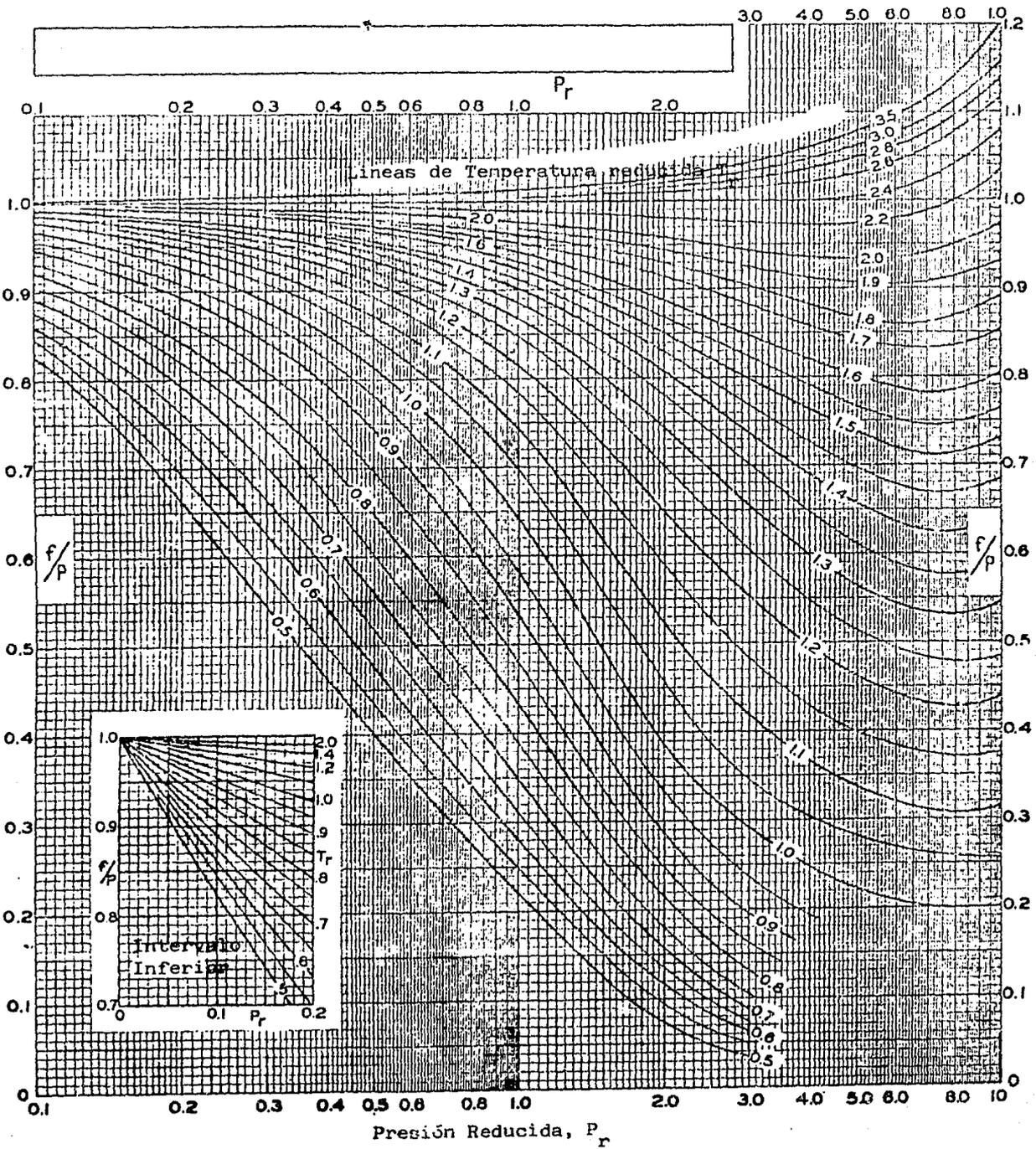


Fig. 5-8 Coeficiente de Fugacidad.<sup>(2)</sup>

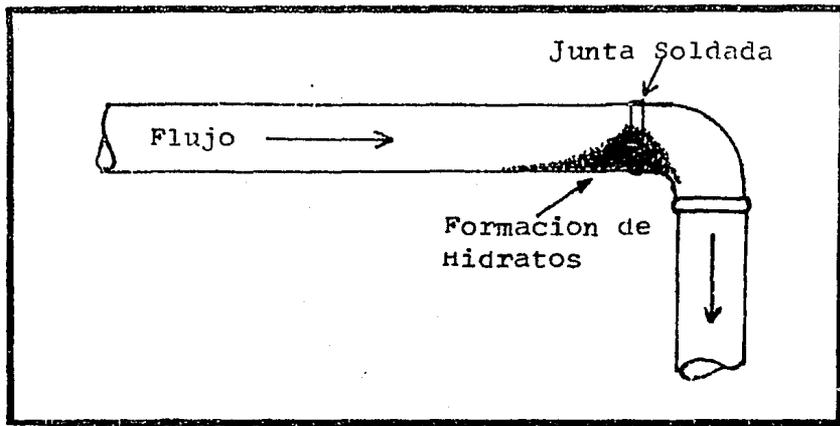


fig. 5.9.-Formación de Hidratos en la  
Tubería

Fig. 5-10  
Curvas de Presión-Temperatura  
para predecir la formación de  
hidratos.(7)

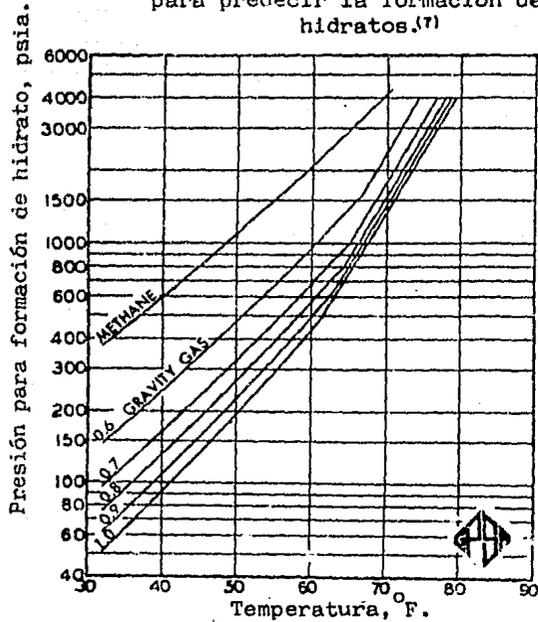


Fig. 5-11  
Expansión permisible de un gas natural  
de densidad 0.6 sin formación  
de hidratos.(7)

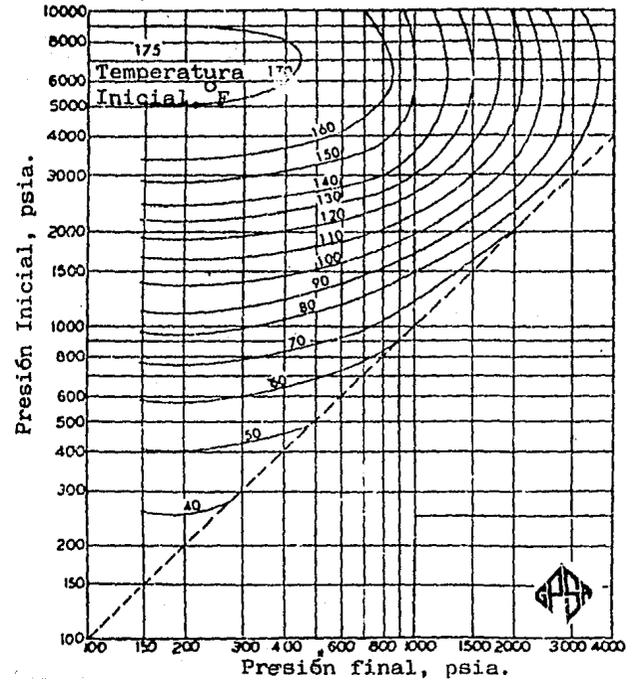


Fig. 5-12  
 Expansión permisible a una densidad del gas natural de 0.7 sin formación de hidratos.<sup>(7)</sup>

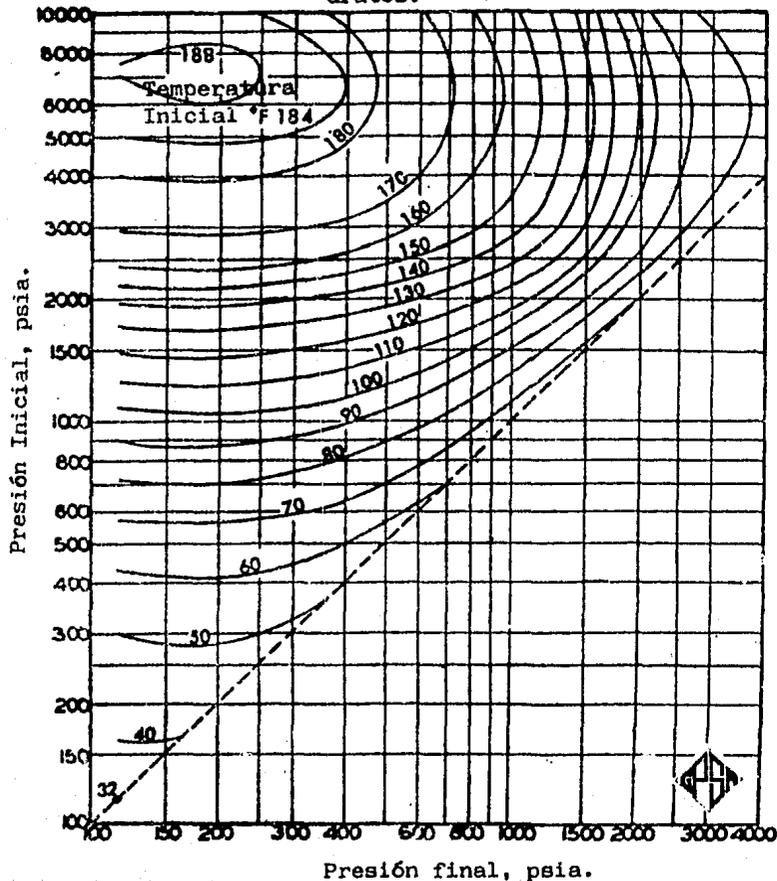


Fig. 5-13  
 Expansión permisible a una densidad del gas natural de 0.8 sin formación de hidratos.<sup>(7)</sup>

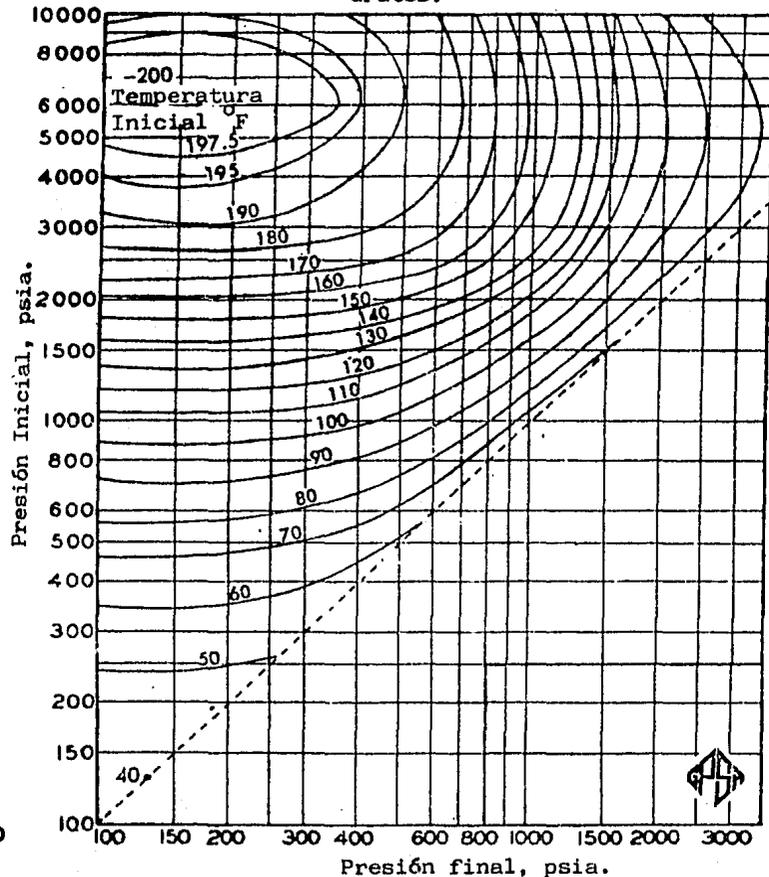


Fig. 5-14

Expansión permisible de un gas natural de densidad 0.9 sin formación de hidratos(7)

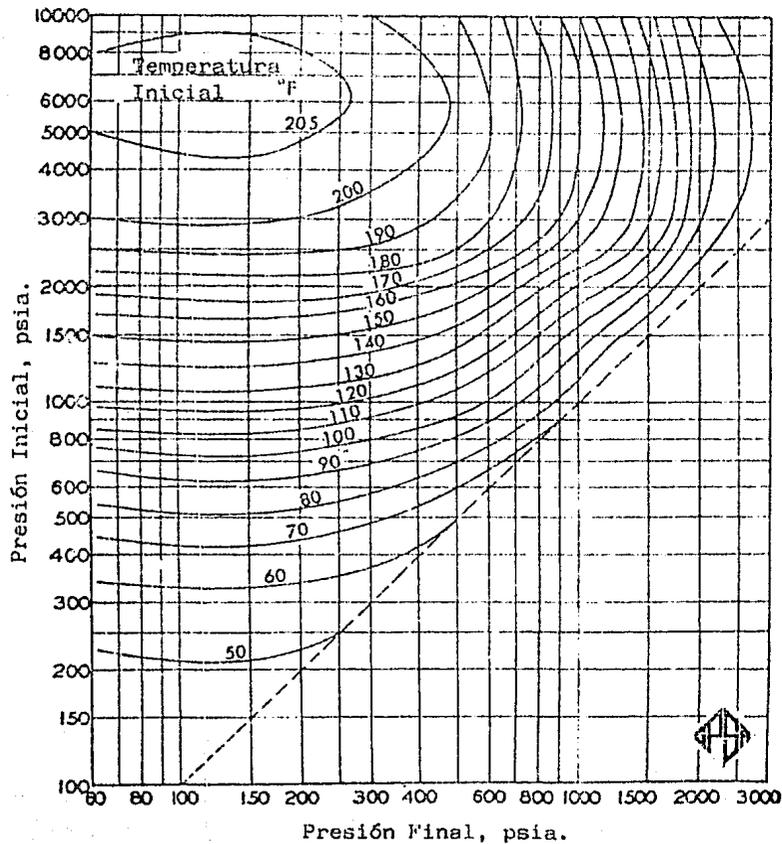


Fig. 5-15

Expansión permisible de un gas natural de densidad 1.0 sin formación de hidratos(7)

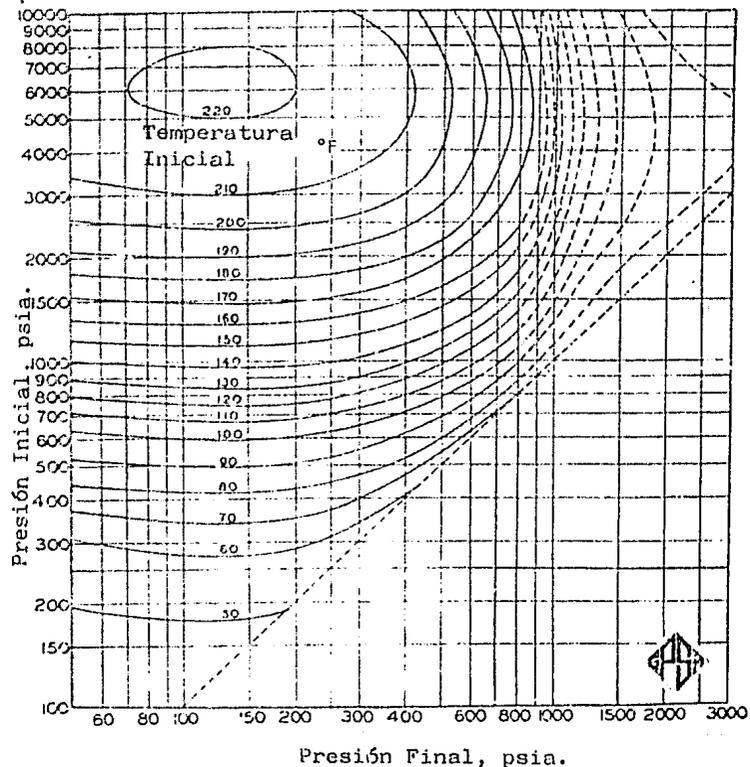


Fig. 5-16  
 Constante de equilibrio Vapor-Sólido para Metano<sup>(7)</sup>

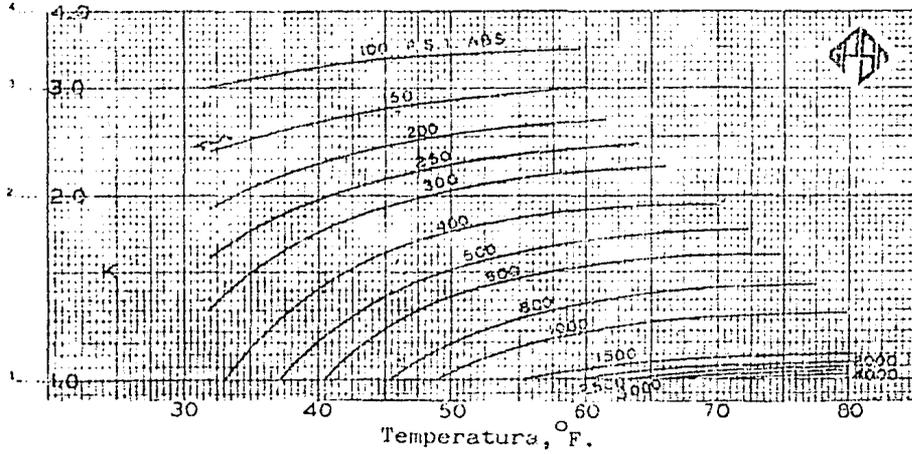


Fig. 5-17  
 Constante de equilibrio Vapor-Sólido para Etano<sup>(7)</sup>

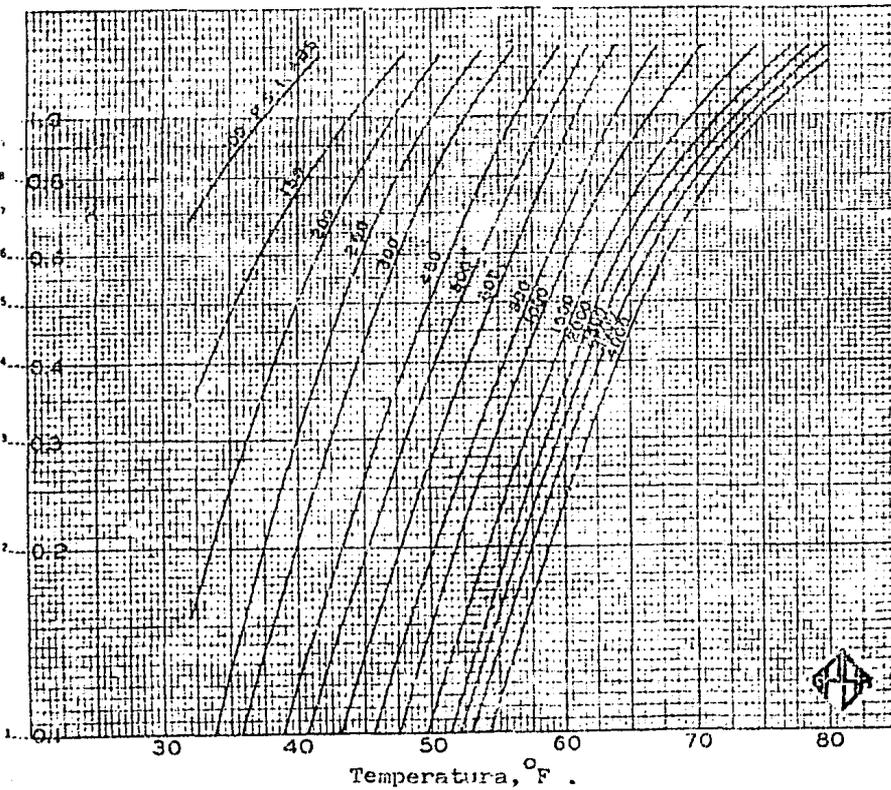


Fig. 5-18  
Constantes de equilibrio Vapor-Sólido para Propano<sup>(7)</sup>

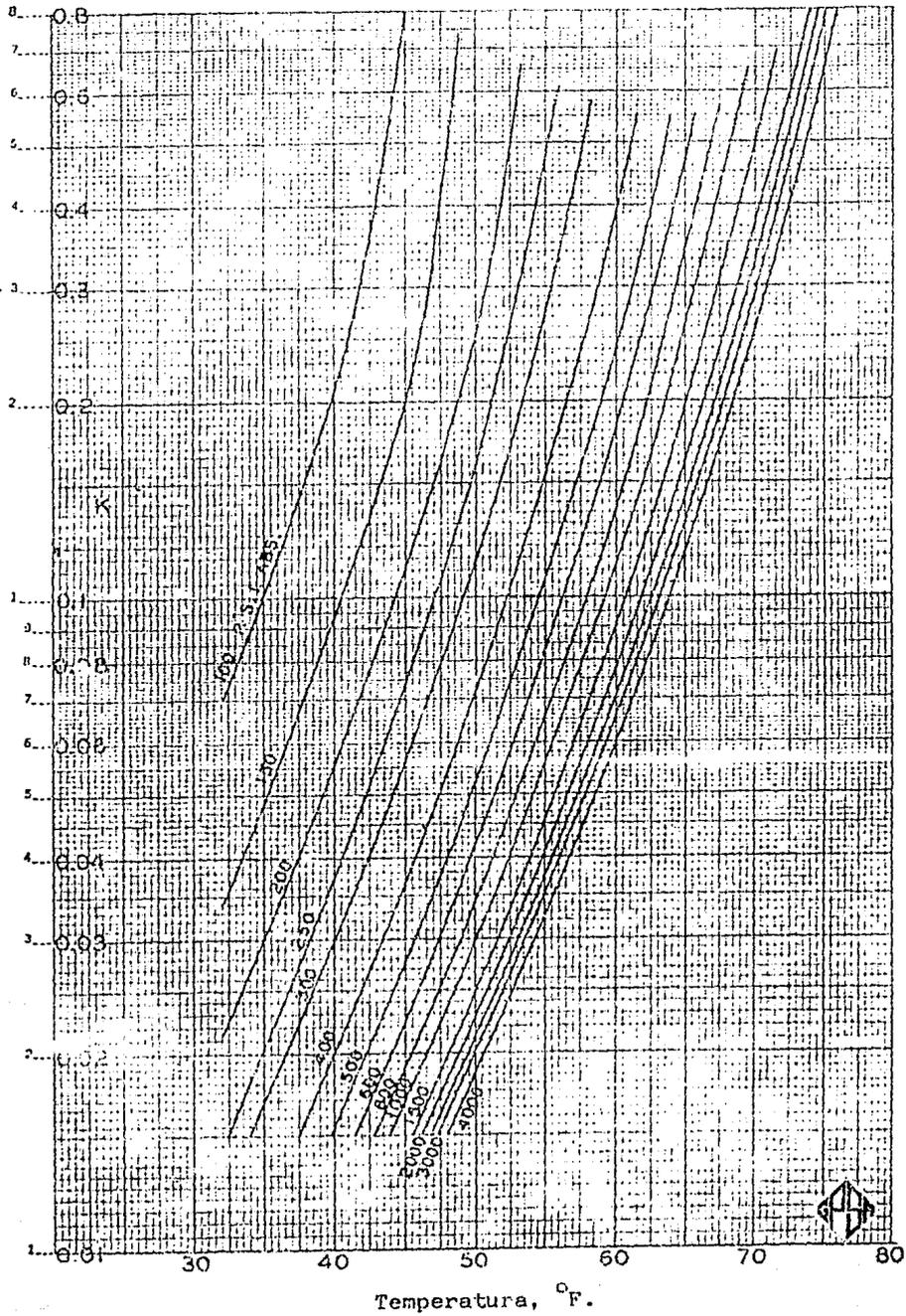
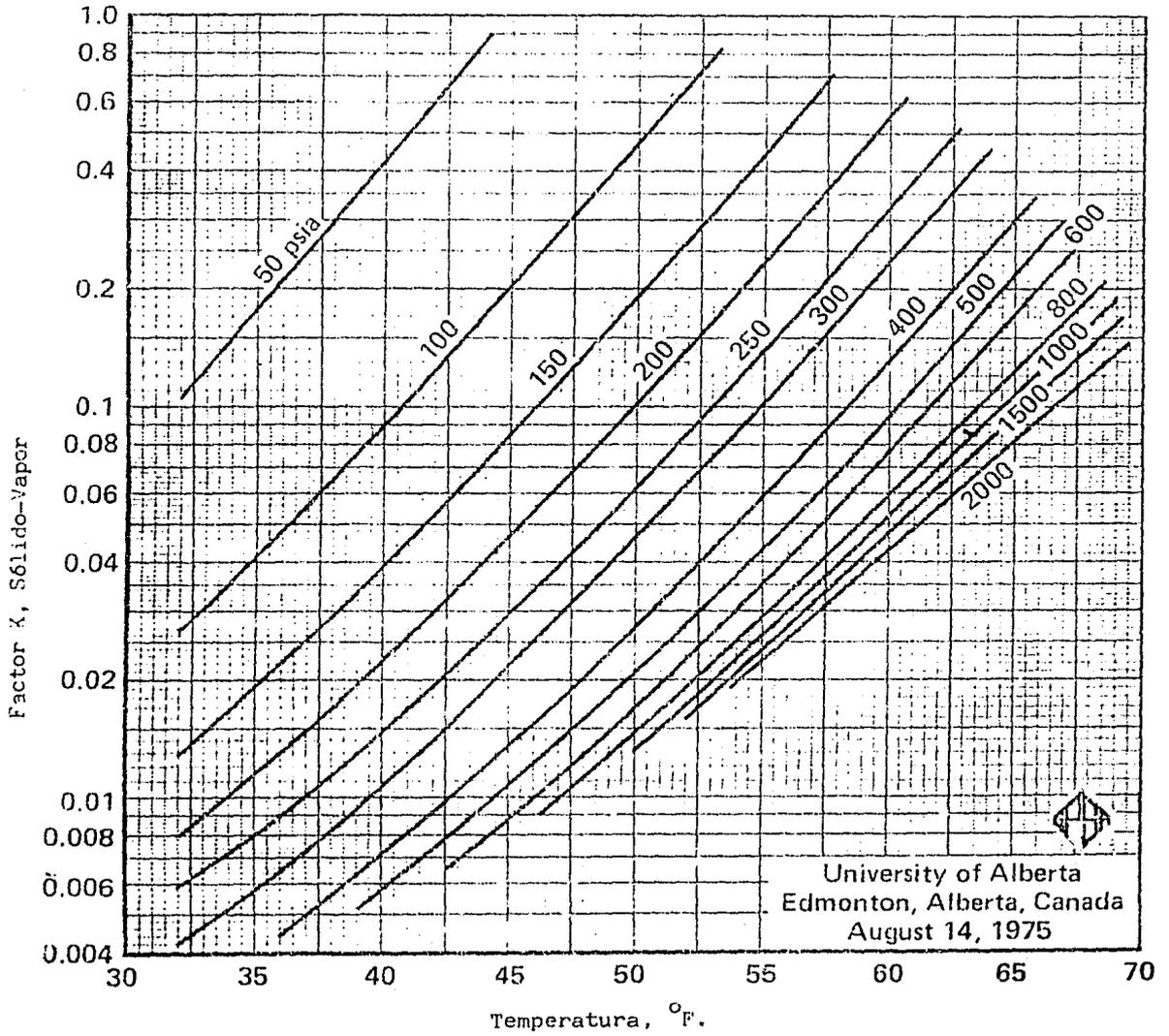


Fig. 5-19

Constantes de equilibrio Vapor-Sólido para isobutano<sup>(7)</sup>



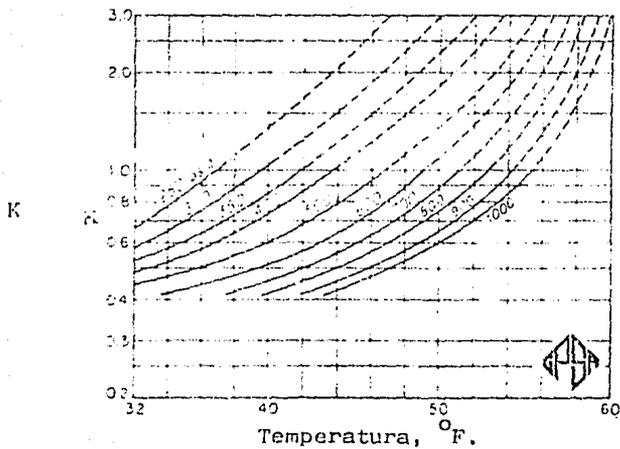


Fig. 5-20

Constantes de equilibrio Vapor-Sólido para Dioxido de Carbono<sup>(7)</sup>

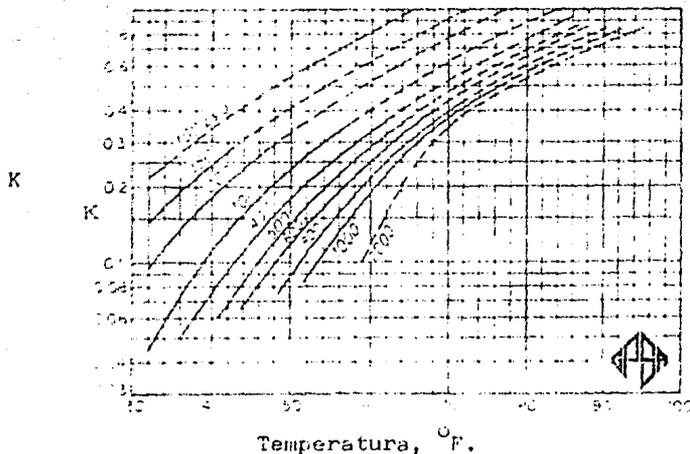


Fig. 5-21

Constantes de equilibrio Vapor-Sólido para Sulfuro de Hidrogeno<sup>(7)</sup>

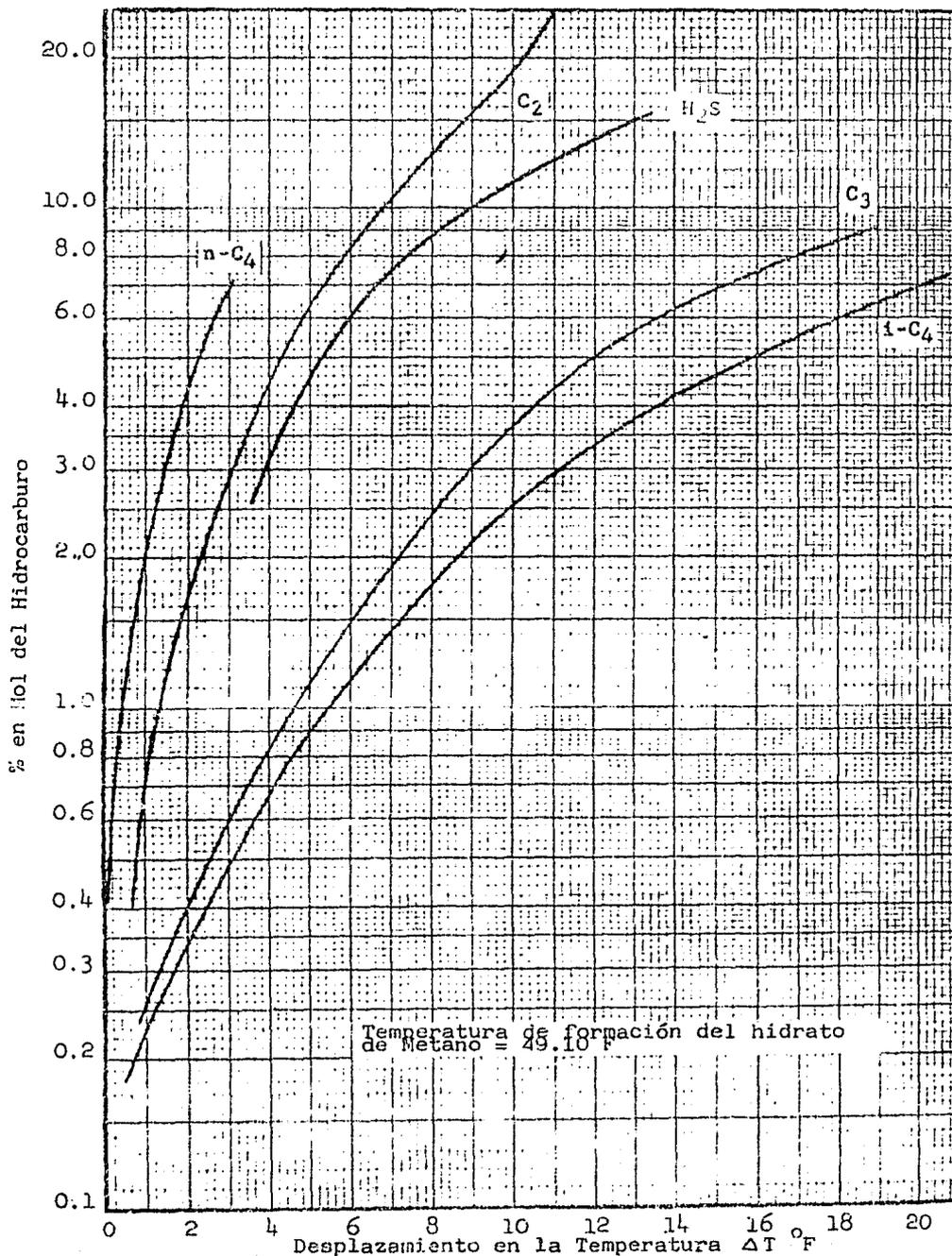


Fig. 5-22

Gráfica para predecir la Temperatura de Formación del Hidrato a 1000 psia.<sup>(2)</sup>

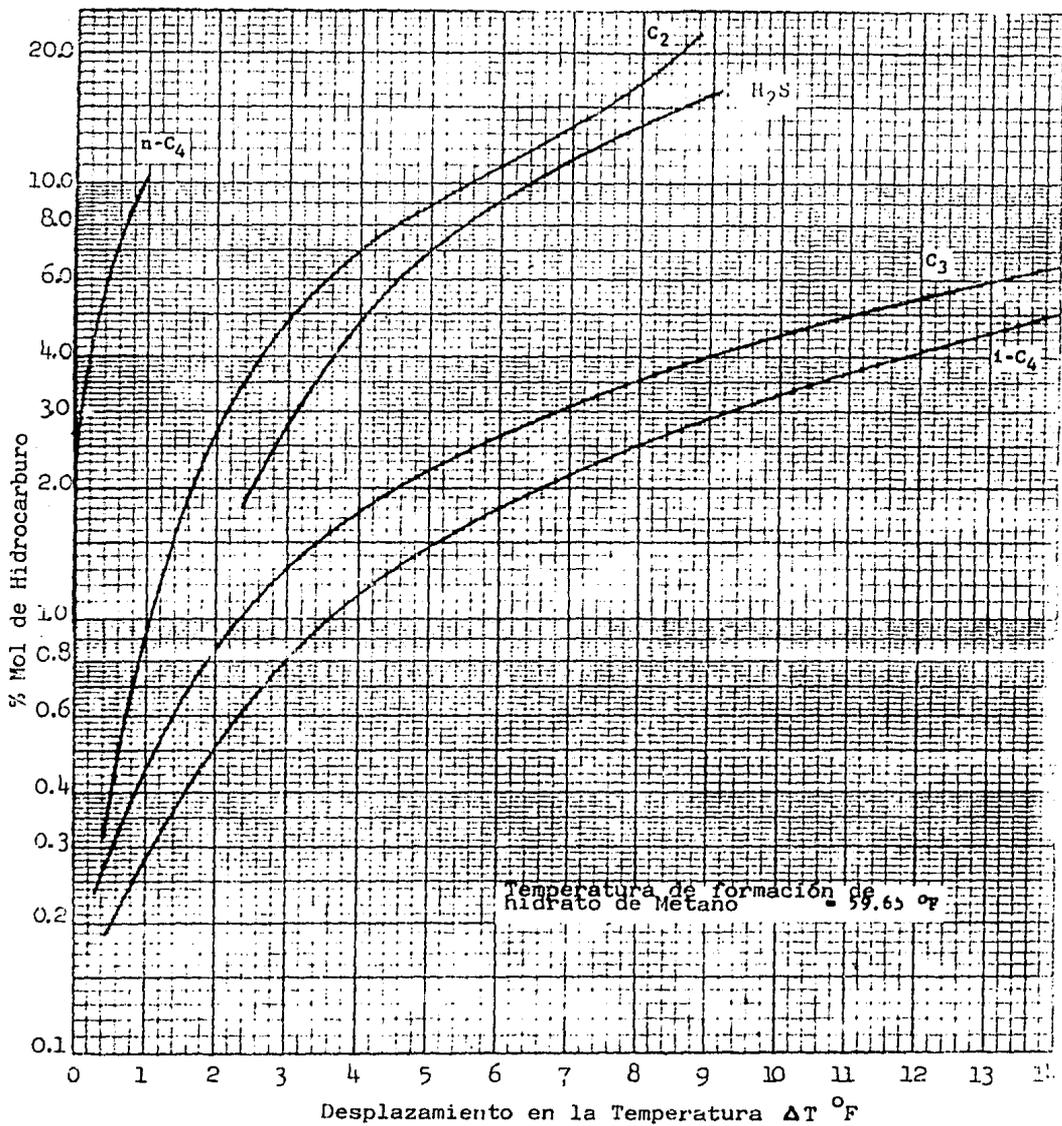


Fig. 5-23

Gráfica para predecir la Temperatura de formación del hidrato a 2000 psia<sup>(2)</sup>

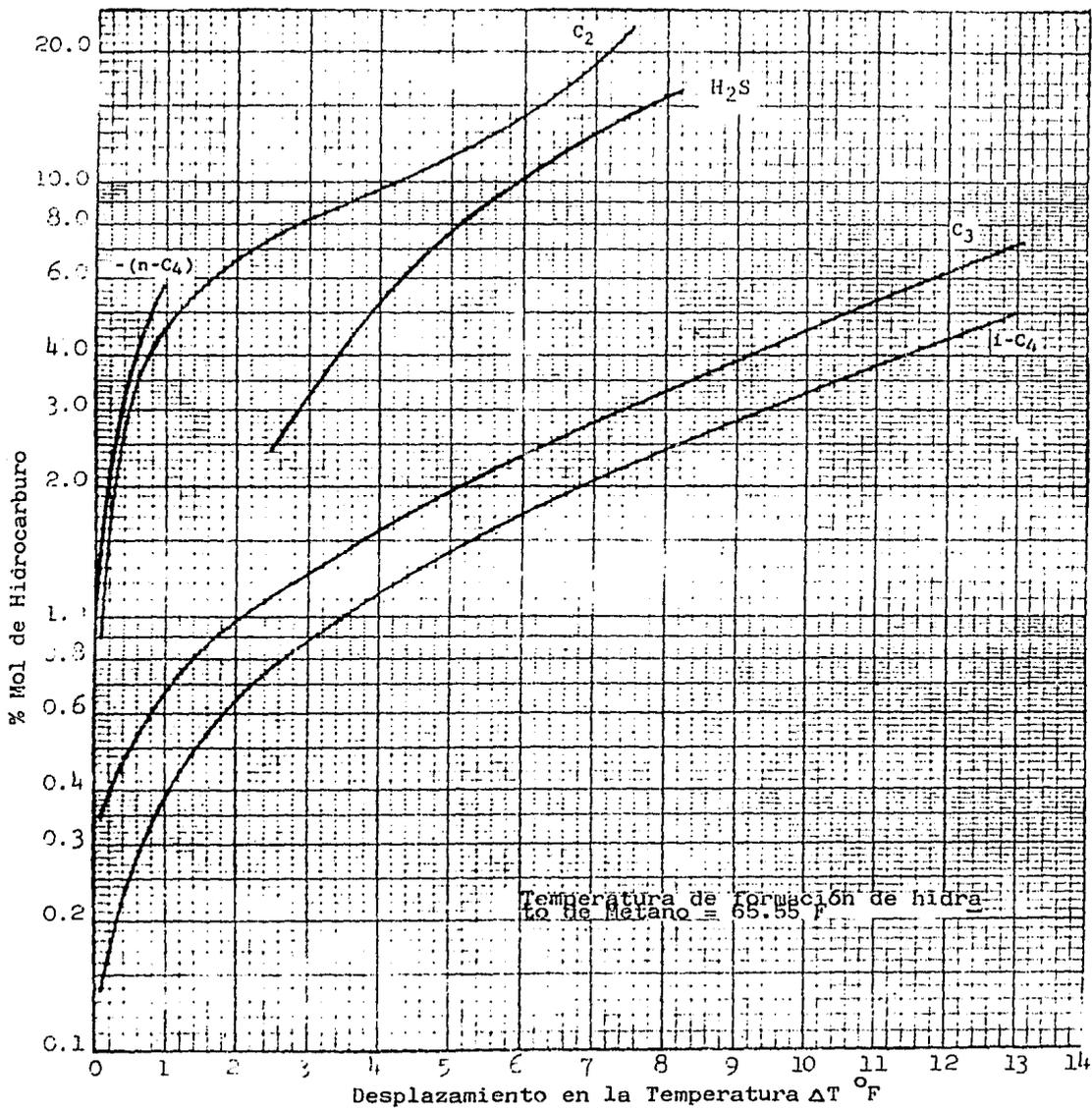


Fig. 5-24

Gráfica para predecir la Temperatura de formación del Hidrato a 3000 psia<sup>(2)</sup>

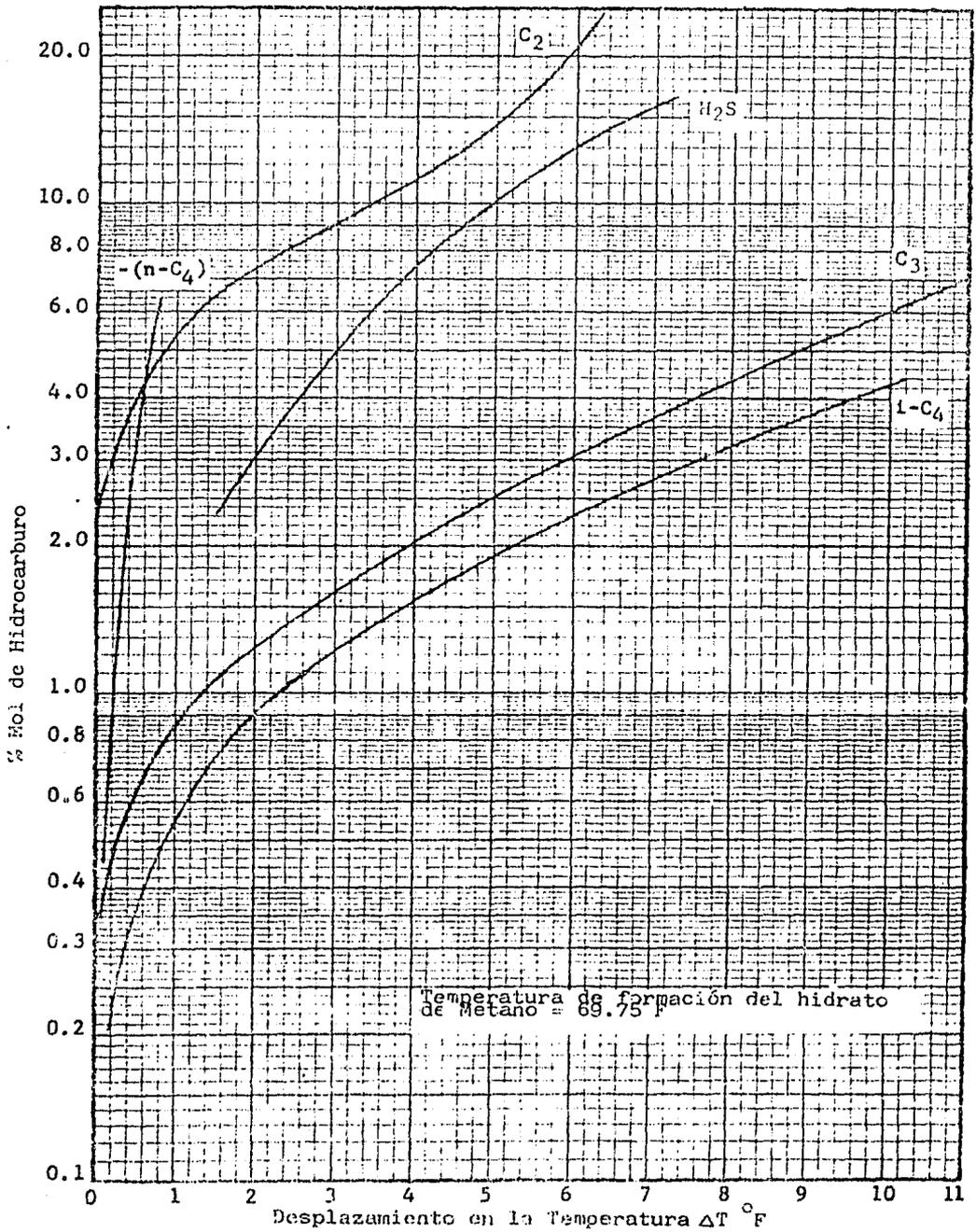


Fig. 5-25

Gráfica para predecir la Temperatura de formación del Hidrato a 4000 psia<sup>(2)</sup>

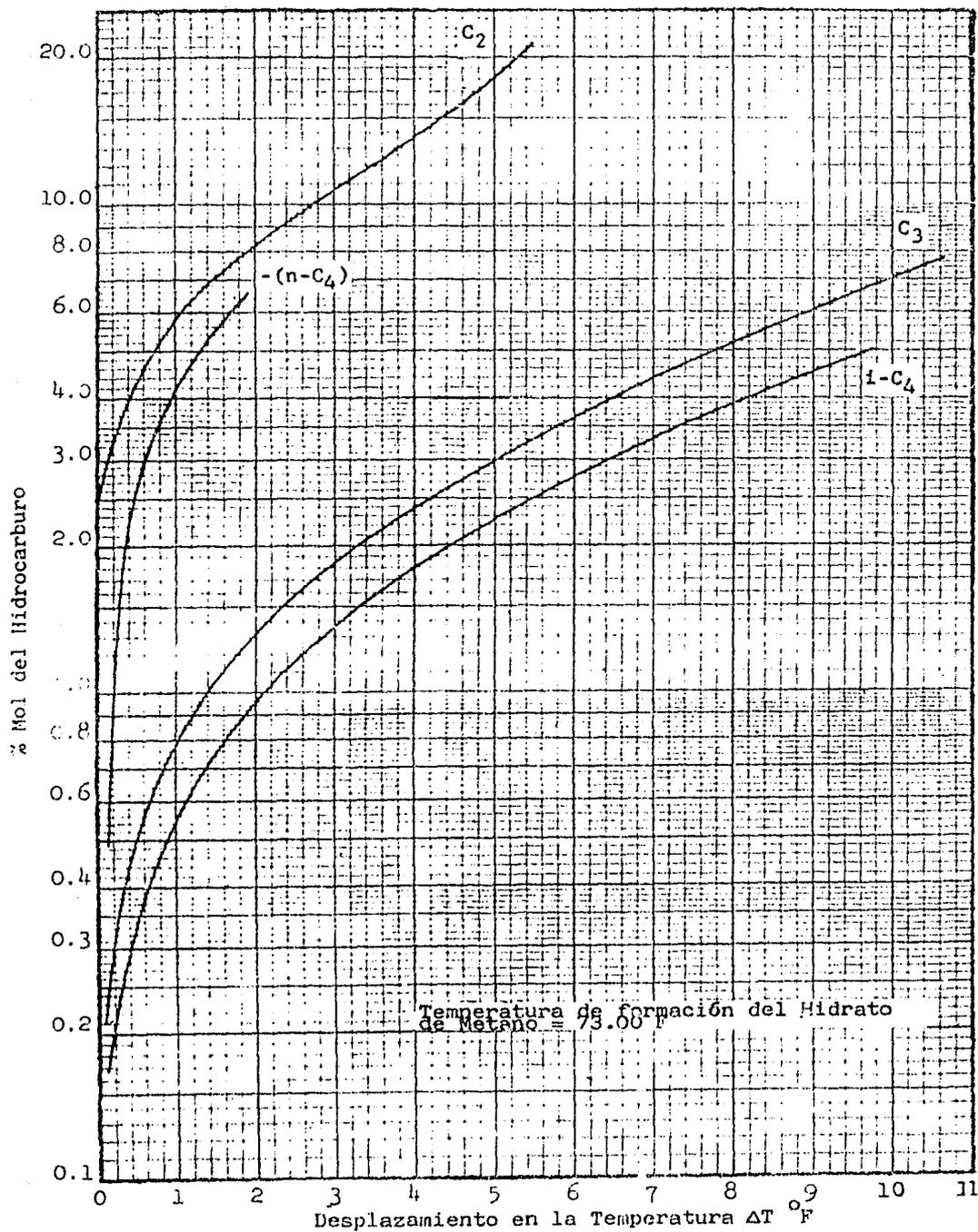


Fig. 5-26

Gráfica para predecir la Temperatura de formación del Hidrato a 5000 psia<sup>(2)</sup>

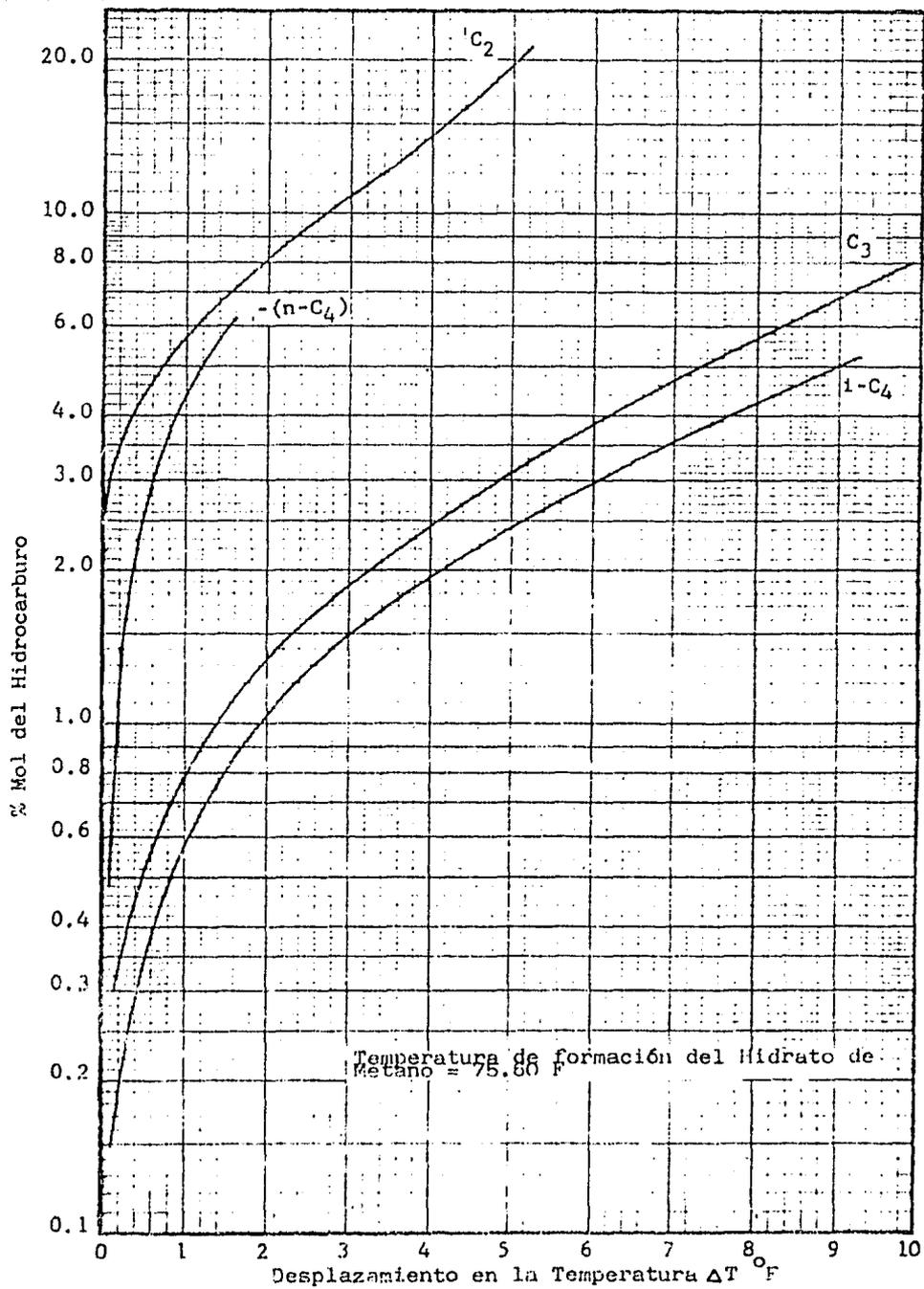


Fig. 5-27

Gráfica para predecir la Temperatura de formación del Hidrato a 6000 psia(2)

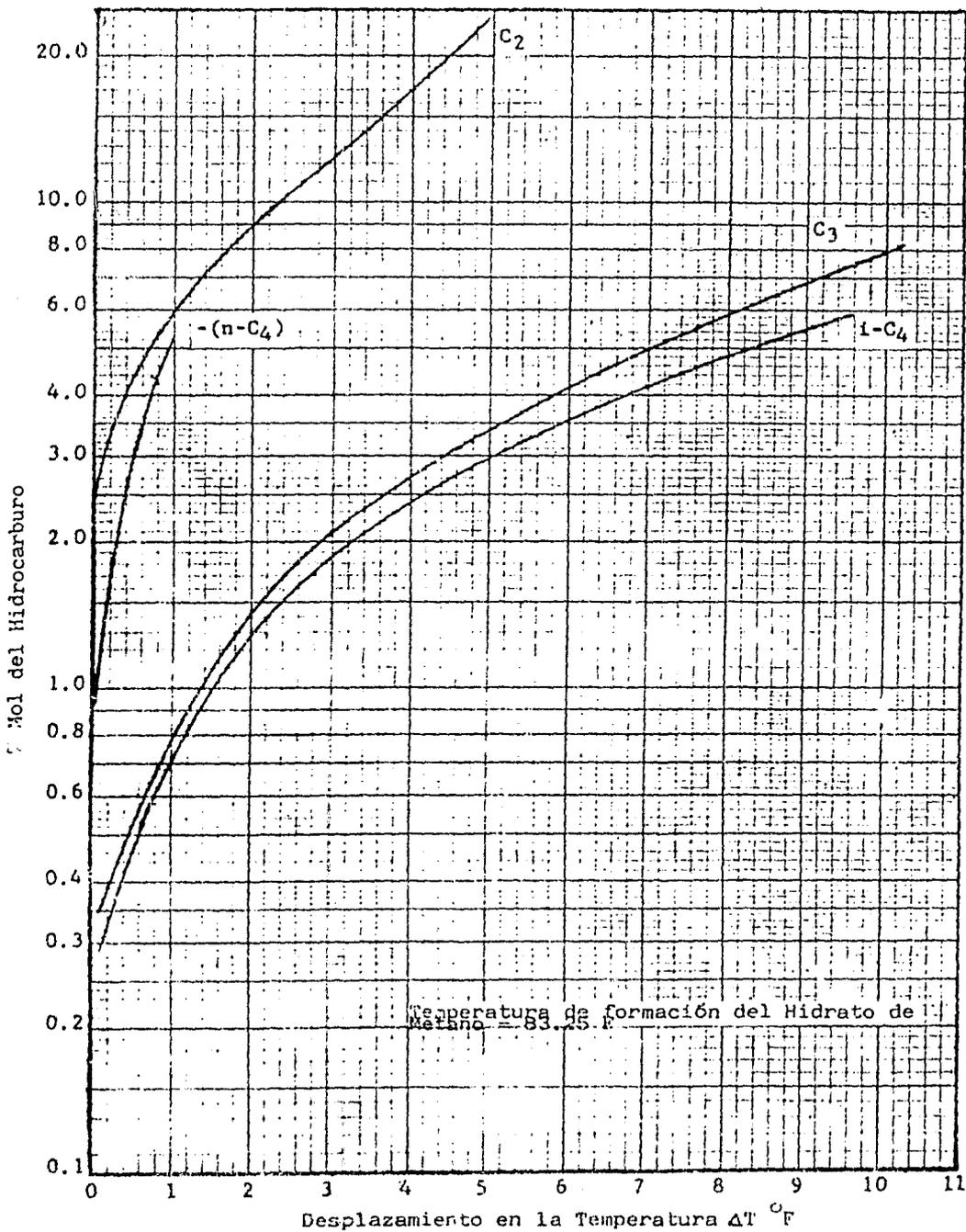
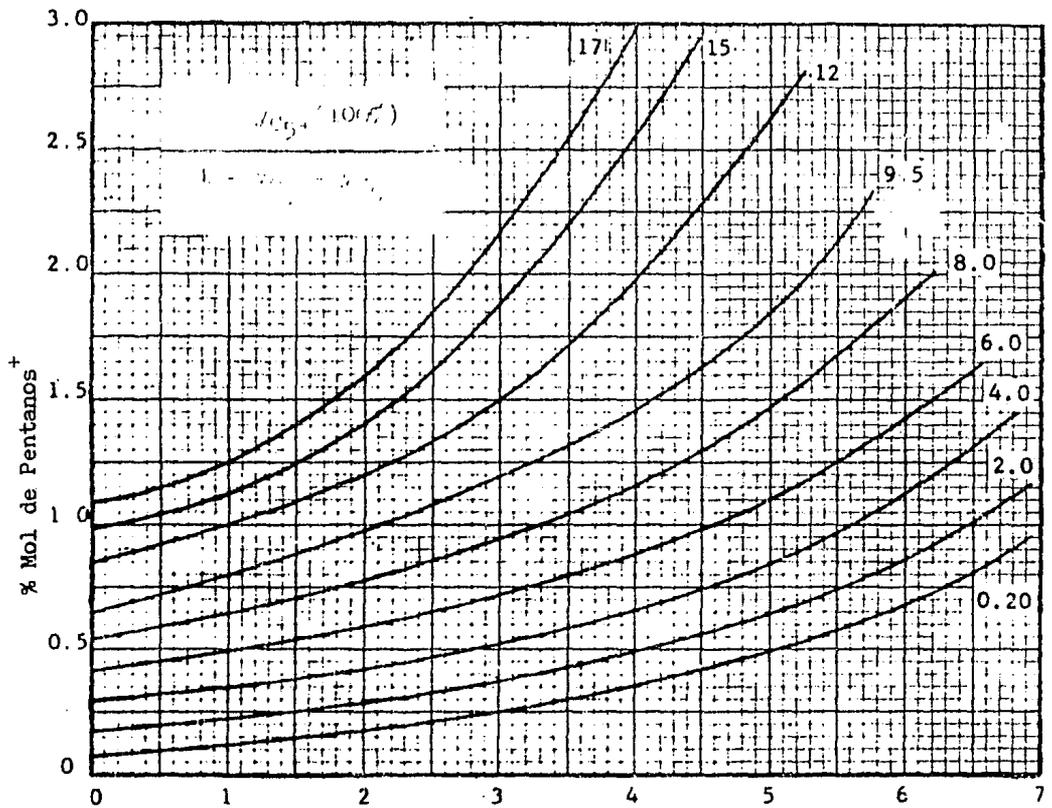


fig. 5-28  
 Gráfica para predecir la temperatura de formación del Hidrato a 10 000 psia<sup>(2)</sup>



Corrección de temperatura  $(-\Delta T)$  °F

Fig. 5-29

Corrección para moléculas no - hidratantes a 1000 psia<sup>(2)</sup>

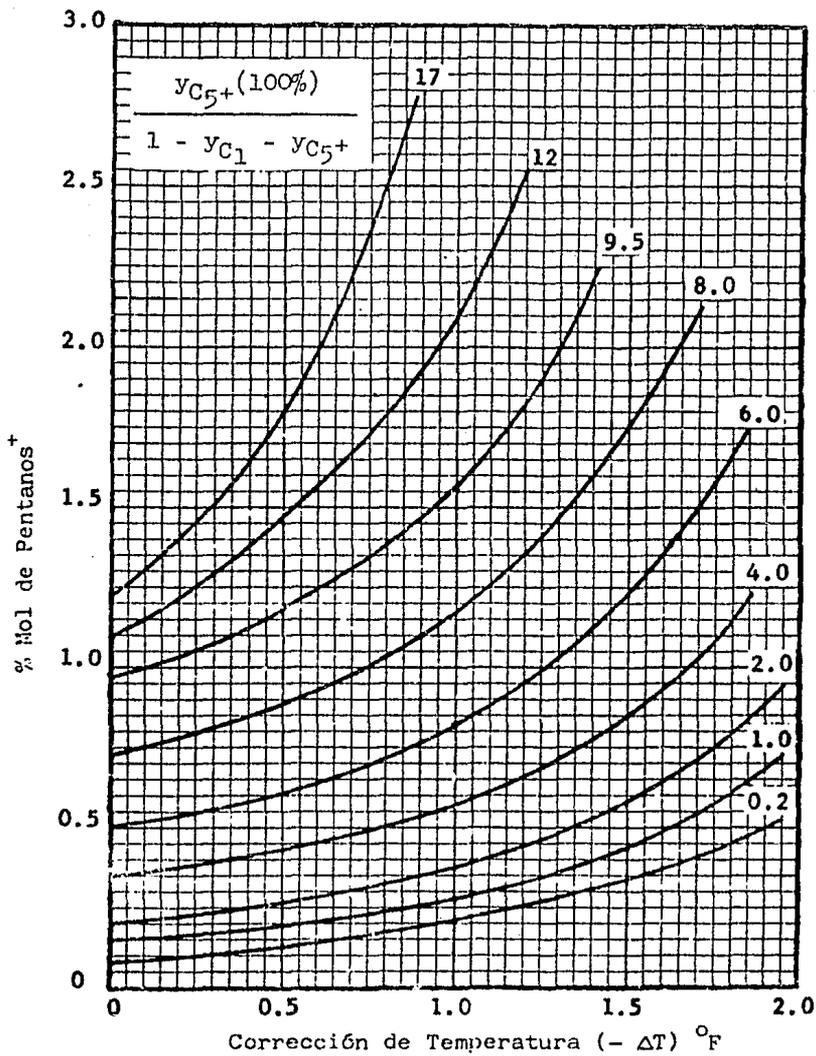


Fig. 5-30  
 Corrección para moléculas no - hidratantes  
 de 2000 a 10 000 psia<sup>(2)</sup>

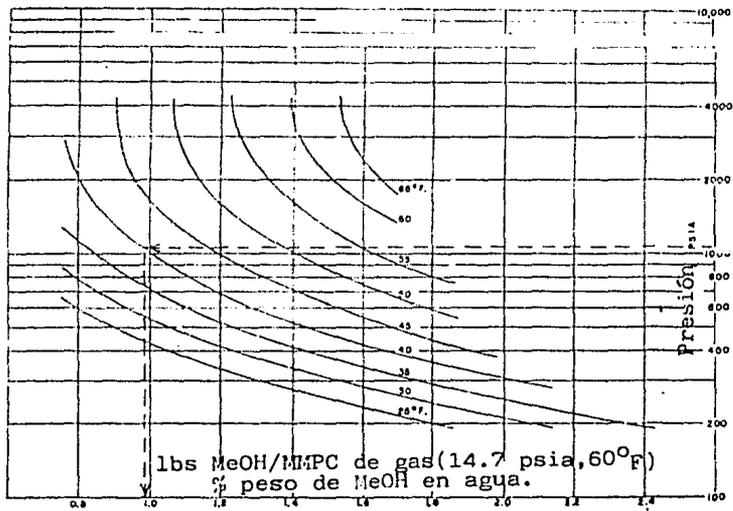


Fig. 5-31 Perdida de Metanol por Vaporización  
Relación Vapor - Composición del  
líquido vs. Presión<sup>(2)</sup>

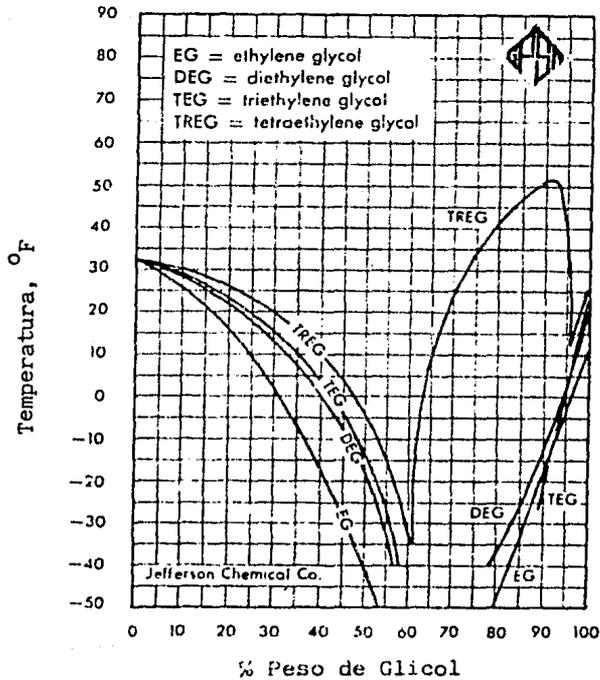


Fig. 5-32  
Punto de Congelación de las soluciones  
de Glicol.<sup>(1)</sup>

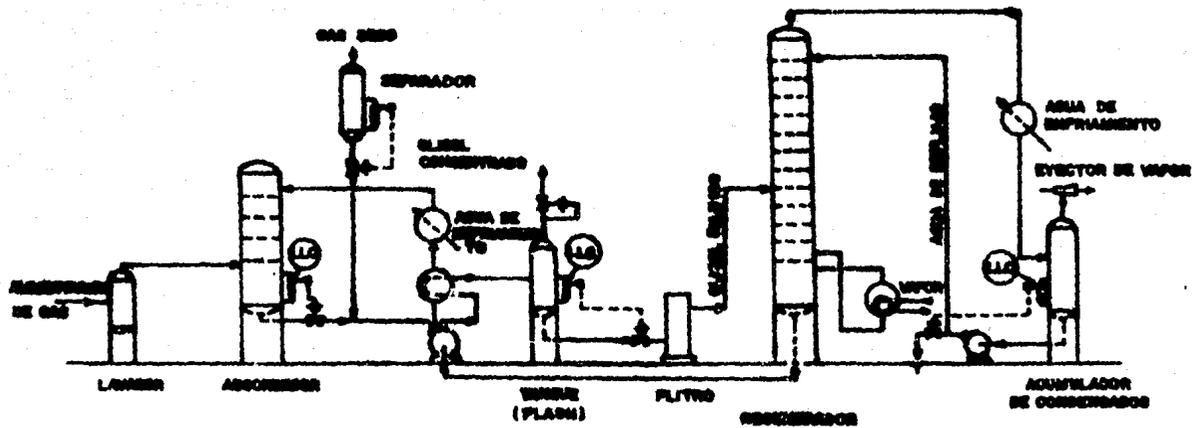
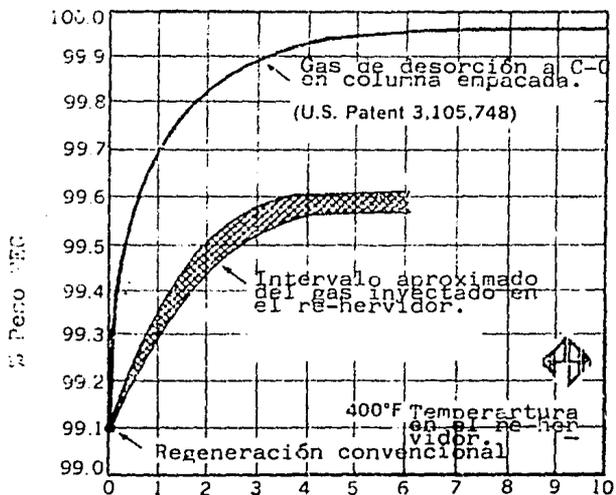


FIG. 5. 33. DIAGRAMA DE FLUJO DE UNA PLANTA DE DESHIDRATACION DE GLICOL.<sup>(16)</sup>

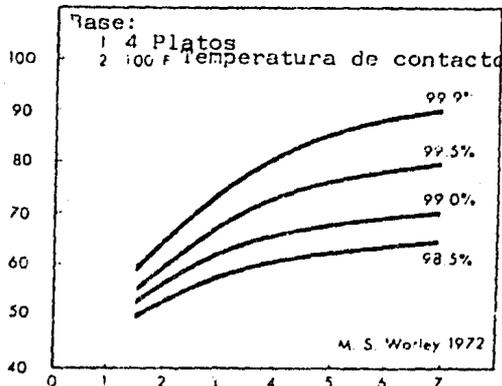


Gas de desorción, PCS/gal de TEG

Fig. 5-34

Efecto del gas de desorción en la concentración de TEG.<sup>(7)</sup>

Depresión en el Punto de Rocío  
°F



Velocidad de gas, gallo de agua en el gas

Fig. 5-35

Depresión del Punto de Rocío vs. velocidad de circulación del glicol.<sup>(7)</sup>

Depresión en el Punto de Rocío  
°F

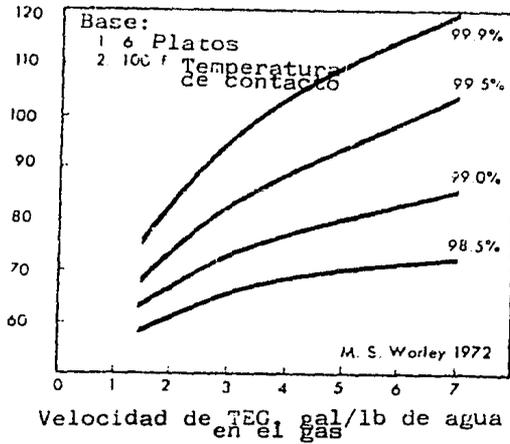


Fig. 5-36  
Depresión del Punto de Rocío vs.  
velocidad de circulación del  
glicol(?)

Depresión en el Punto de Rocío  
°F

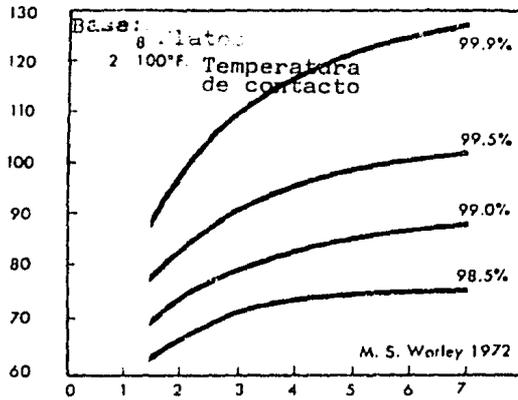


Fig. 5-37  
Depresión del Punto de Rocío vs.  
velocidad de circulación del  
glicol(?)

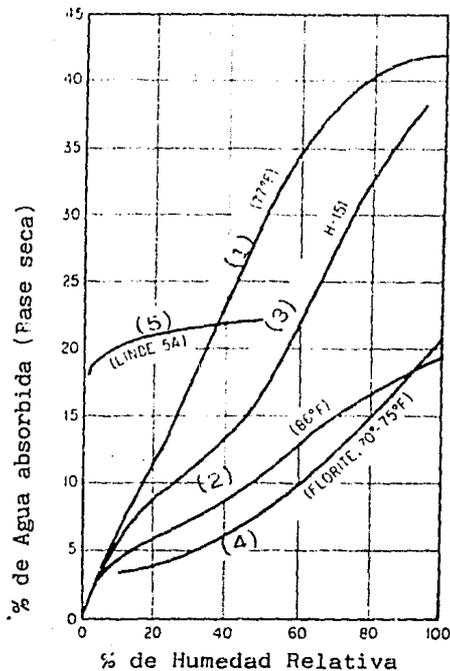
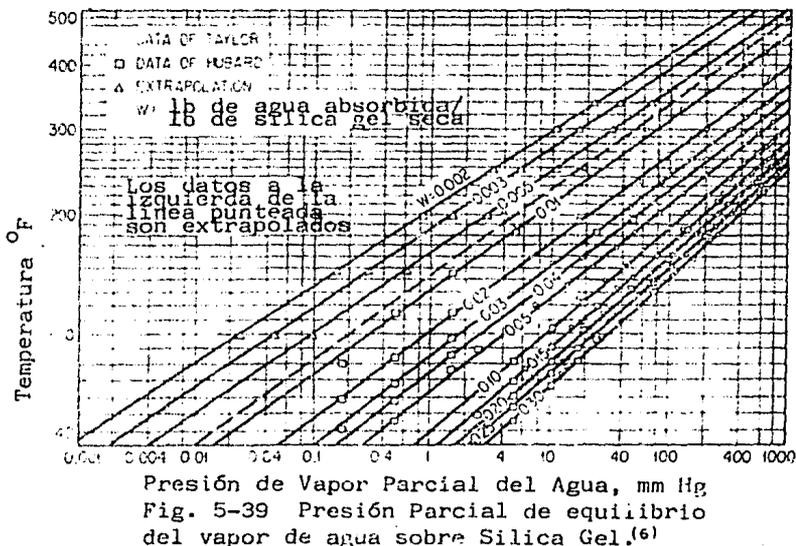


Fig. 5-38  
 Capacidad de absorción de los  
 adsorbentes sólidos vs. Humie-  
 dad Relativa.<sup>(6)</sup>  
 1) Silica Gel  
 2) Alumina Activada  
 3) Alumina Activada H-151  
 4) Bauxita Activada  
 5) Tamiz Molecular



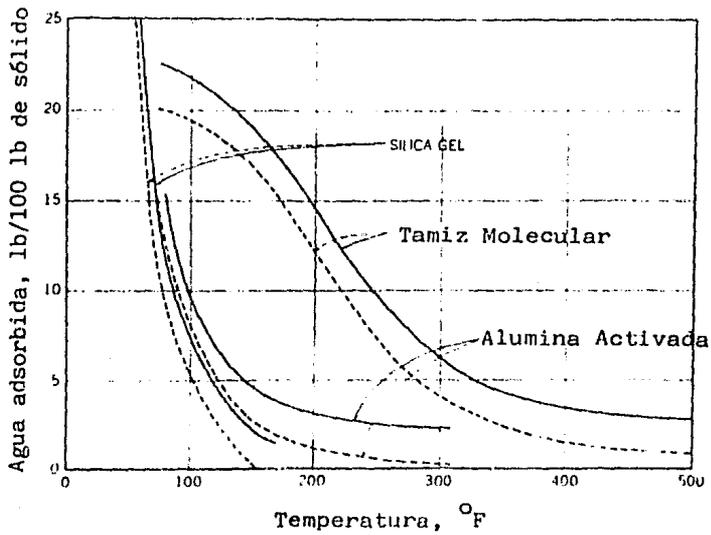


Fig. 5-40

Efecto de la Temperatura sobre la capacidad de adsorción del tamiz molecular (tipo 5-A), Silica Gel y Alumina activada en equilibrio con vapor de agua a una presión parcial de 10 mm Hg.<sup>(6)</sup>

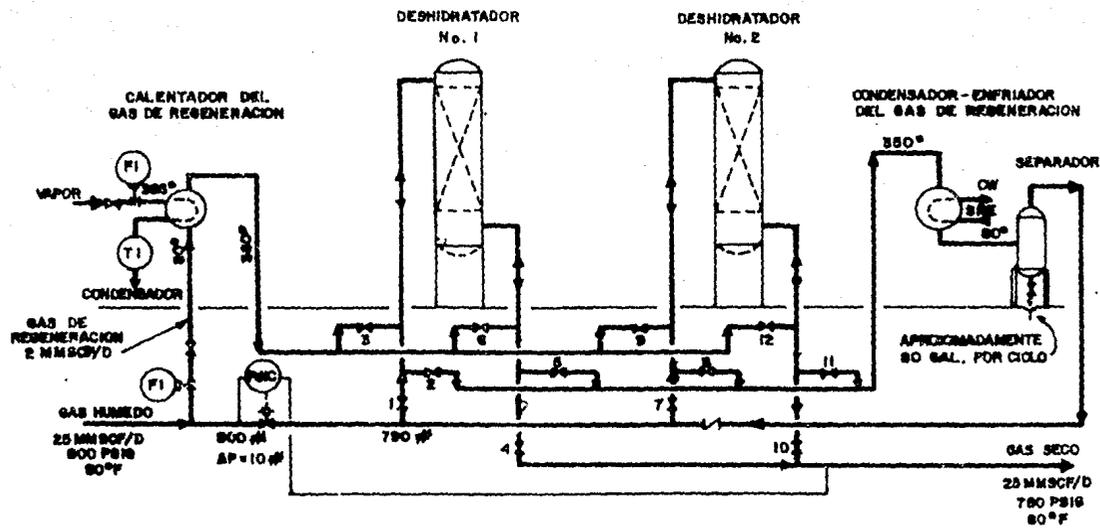


FIG. 5.41. DIAGRAMA DE FLUJO DE UNA PLANTA DE DESHIDRACION DE GAS NATURAL TÍPICA.<sup>(6)</sup>

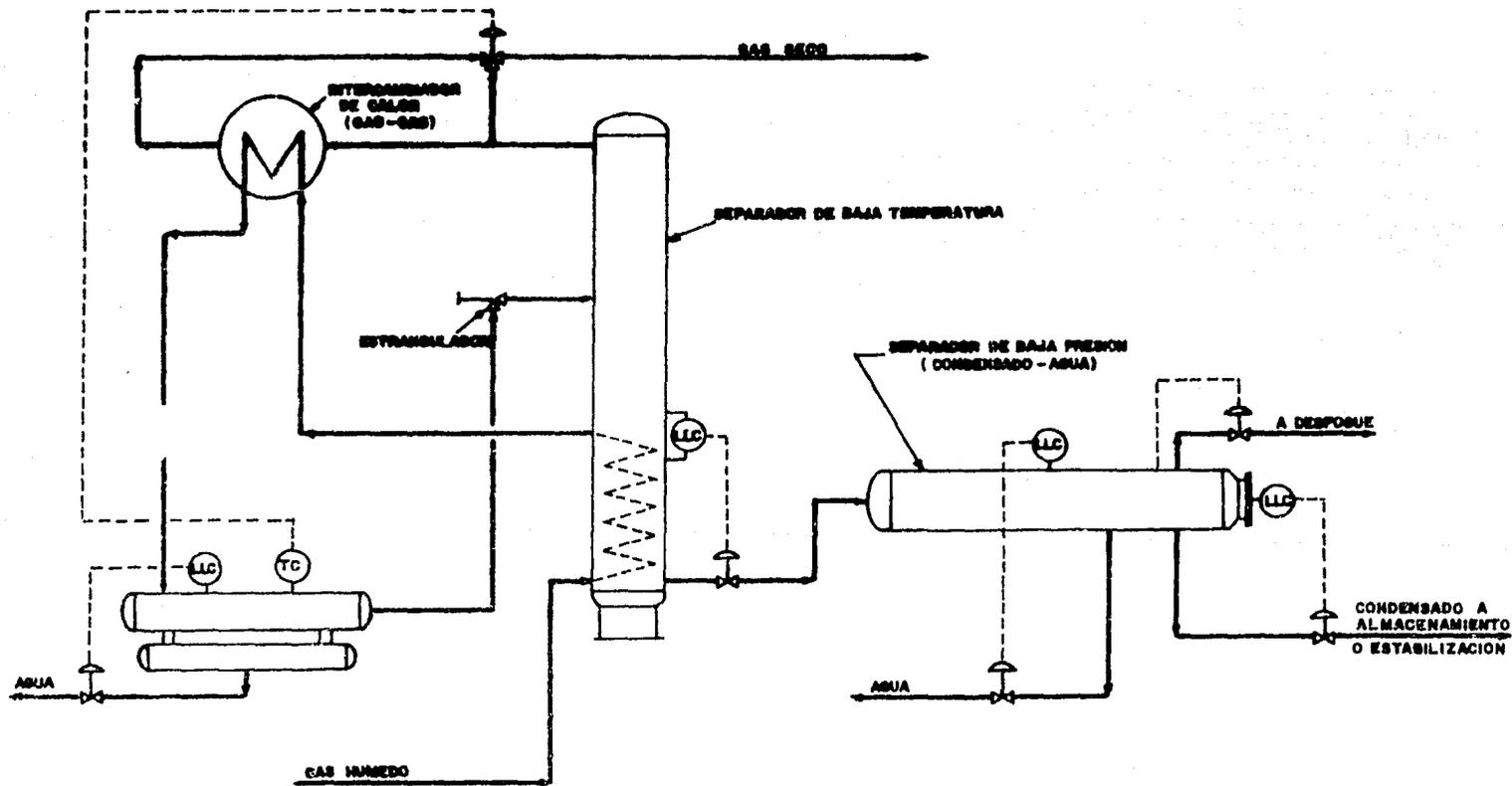


FIG. 5. 42. UNIDAD DE SEPARACION DE BAJA TEMPERATURA. (10)



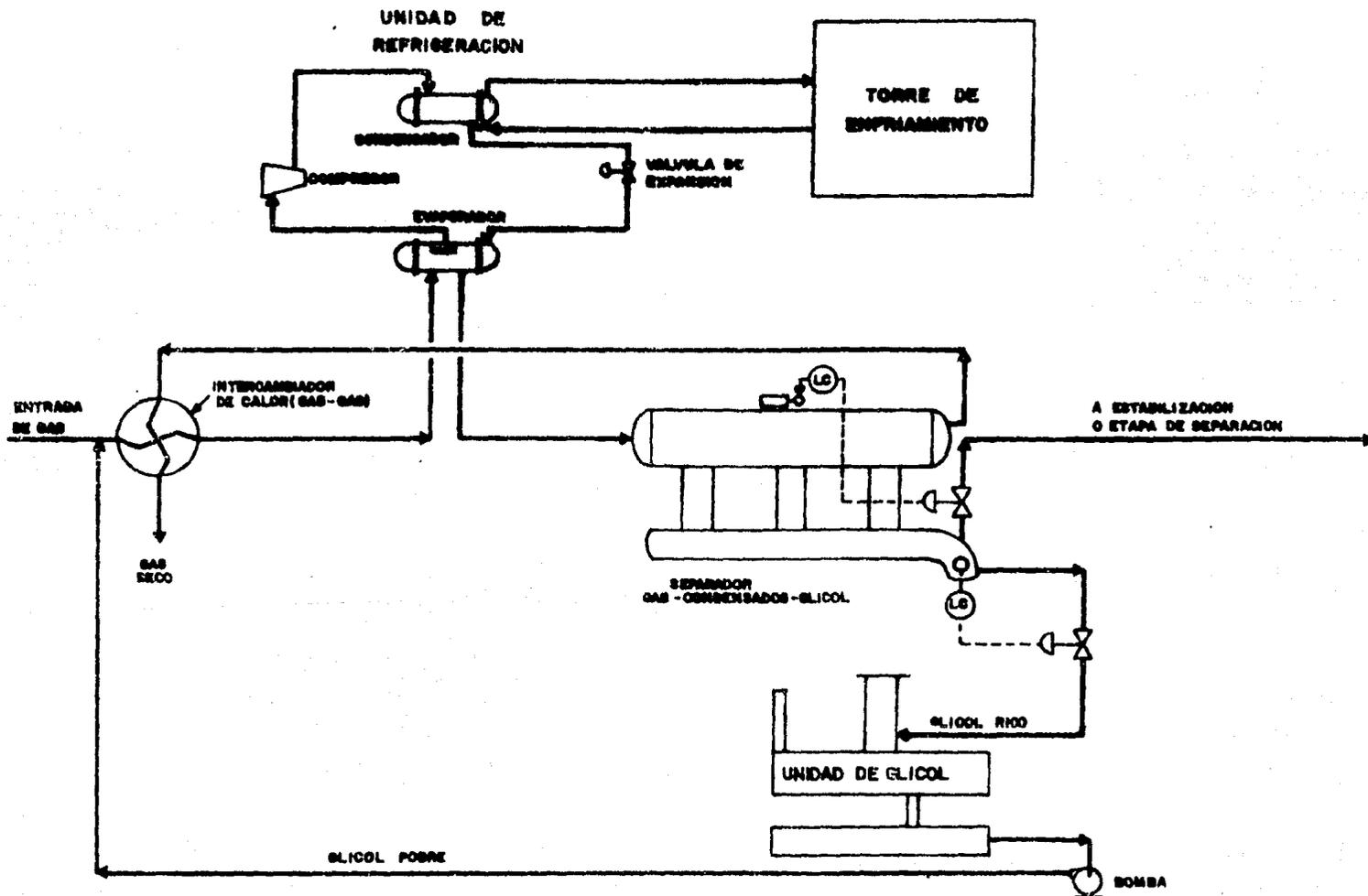


FIG. 5. 44. DIAGRAMA DE FLUJO PARA SECADO DEL GAS UTILIZANDO REFRIGERACION MECANICA.<sup>(10)</sup>

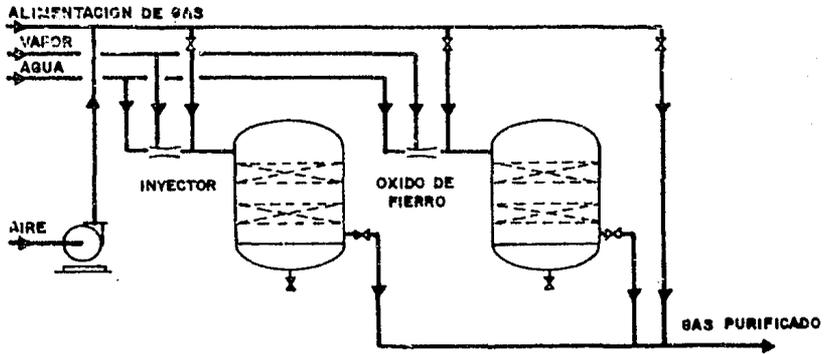


FIG. 5. 45. DIAGRAMA DE FLUJO BASICO PARA PROCESO DE PURIFICACION CON OXIDO DE FIERRO.

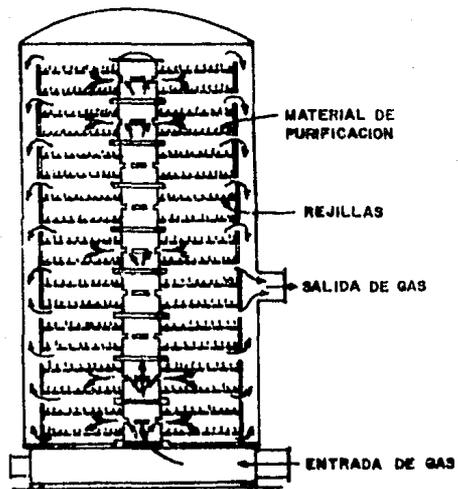


FIG. 5. 46. TORRE THYSSEN - LENZE

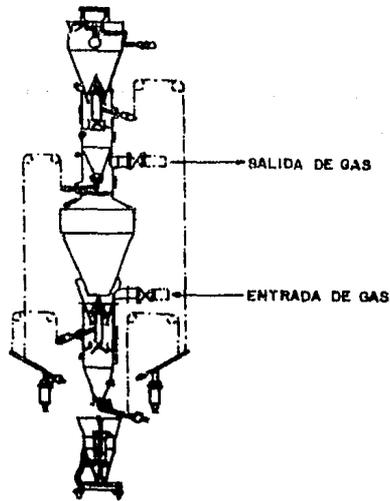


FIG. 5. 47. DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UNA PLANTA PILOTO PARA UN PROCESO DE PURIFICACION CONTINUO CON OXIDO DE FIERRO.

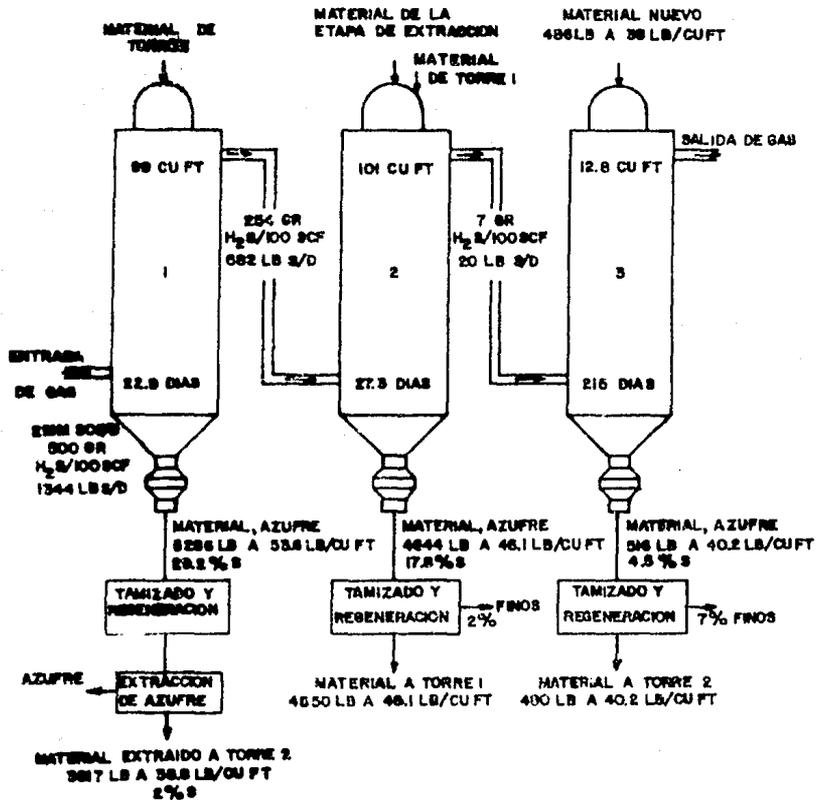


FIG. 5. 48. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE OXIDO DE FIERRO CONTINUO.

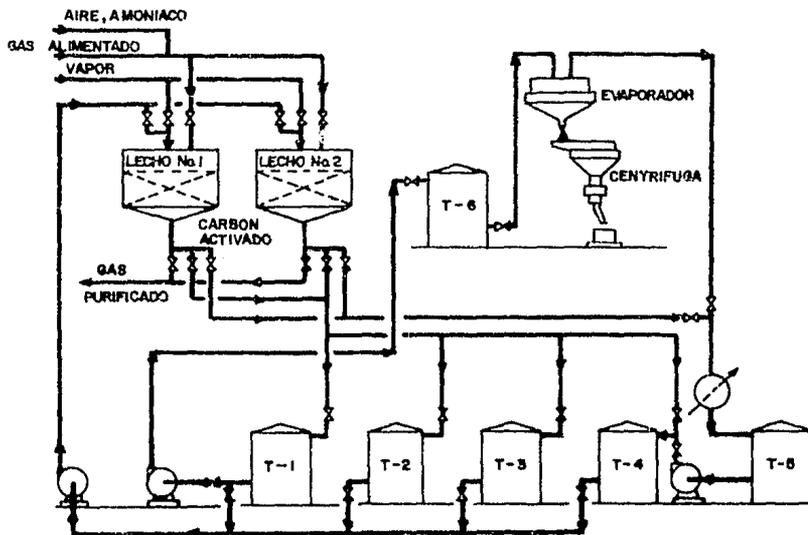


FIG. 5. 49. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO PARA ELIMINAR H<sub>2</sub>S CON CARBON ACTIVADO.(6)

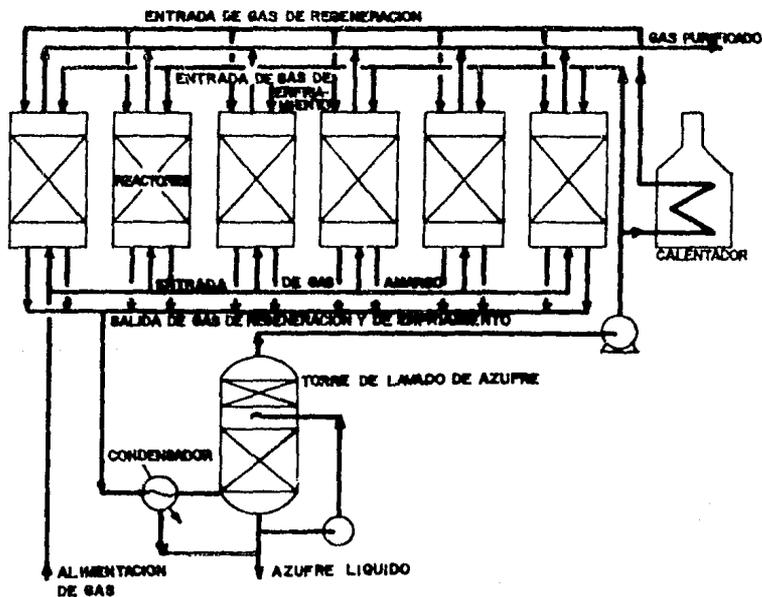


FIG. 5. 50 DIAGRAMA DE FLUJO TIPICO DEL PROCESO SULFREEN.(6)

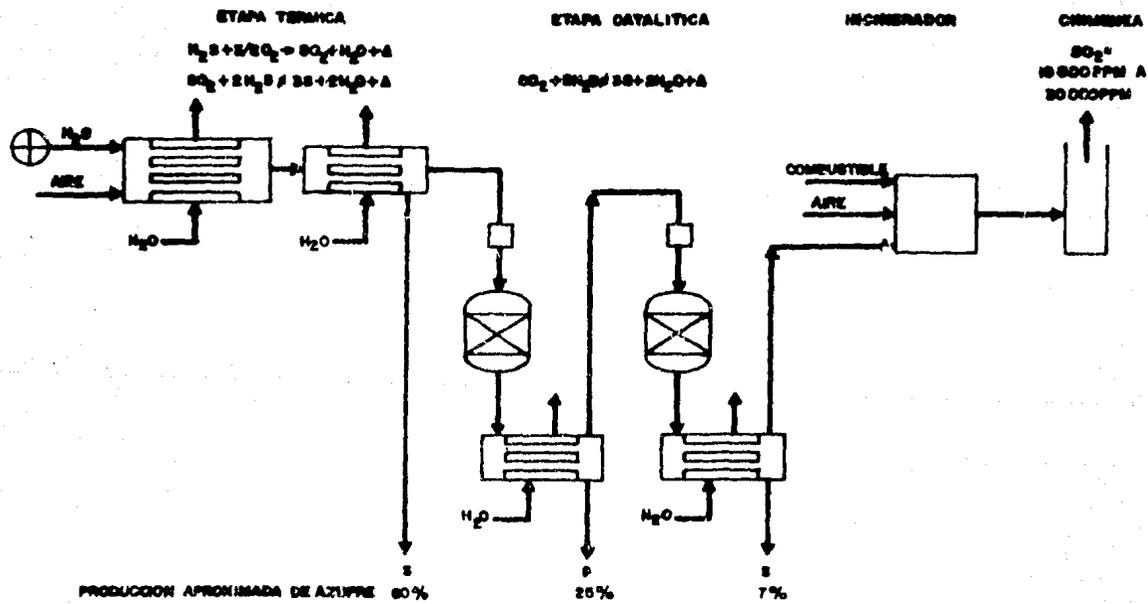


FIG. 5. 51. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO CLAU.<sup>(6)</sup>

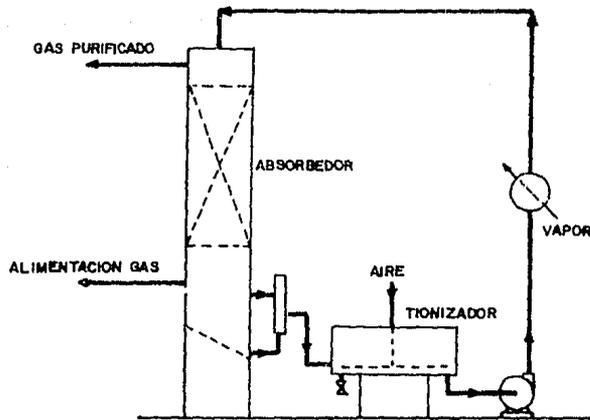


FIG. 5. 52. DIAGRAMA DE FLUJO TÍPICO DEL PROCESO FERROX.<sup>(6)</sup>

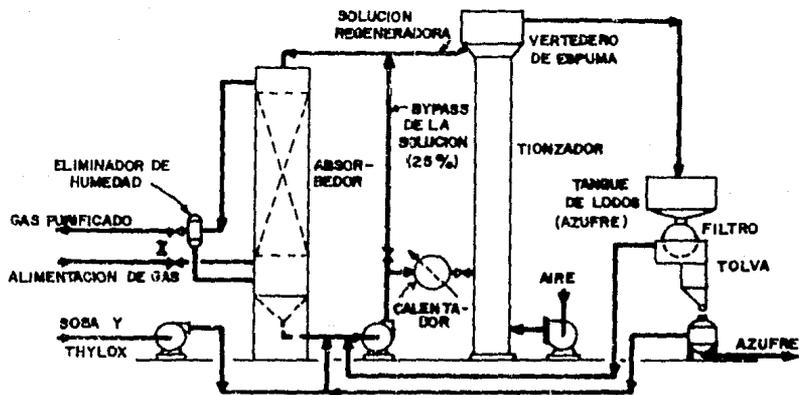


FIG. 5. 53. DIAGRAMA DE FLUJO BÁSICO DEL PROCESO THYLOX.<sup>(6)</sup>

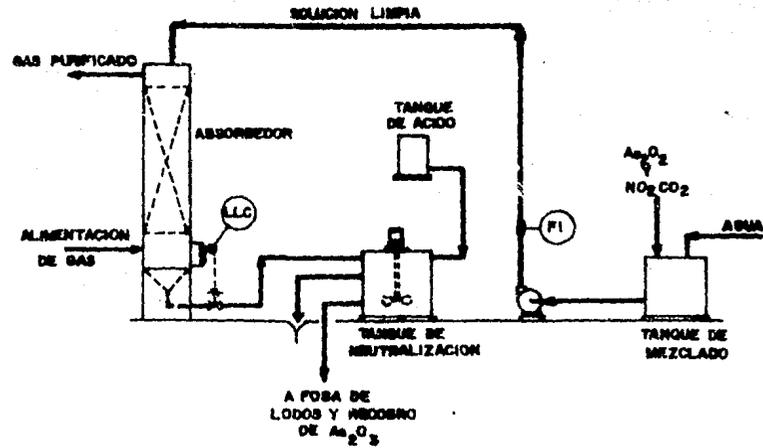


FIG. 5. 54. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO THYLOX MODIFICADO.(6)

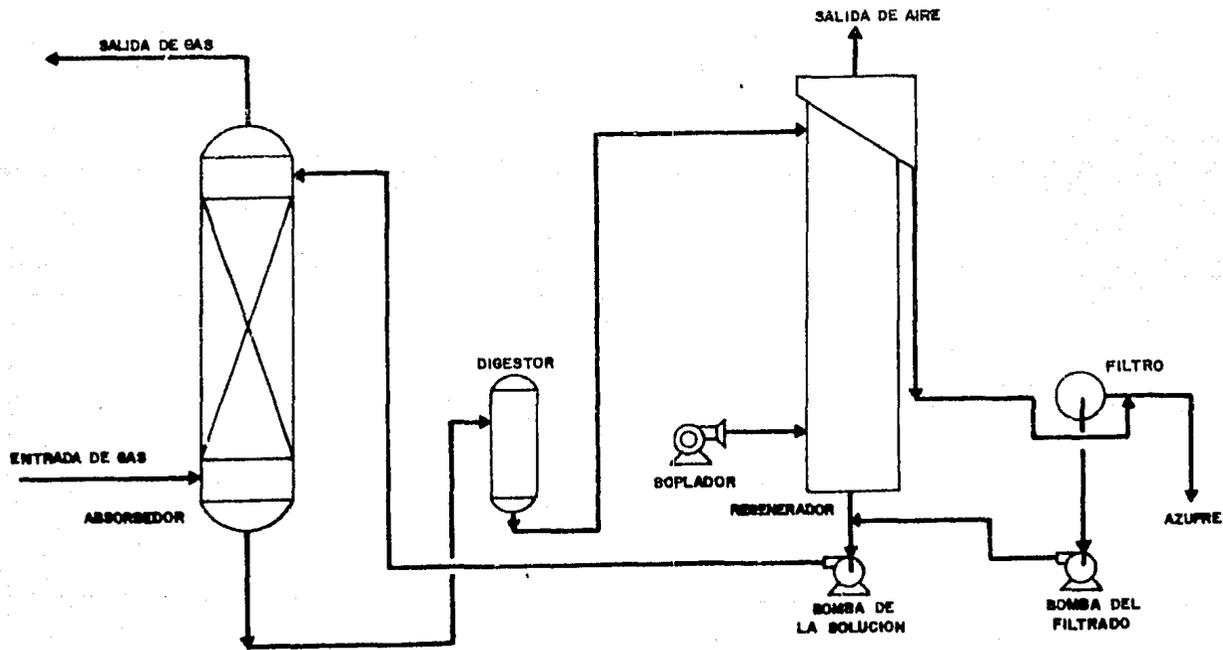


FIG. 5. 55. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO GIAMMARCO-VETROCOKE. (\*)

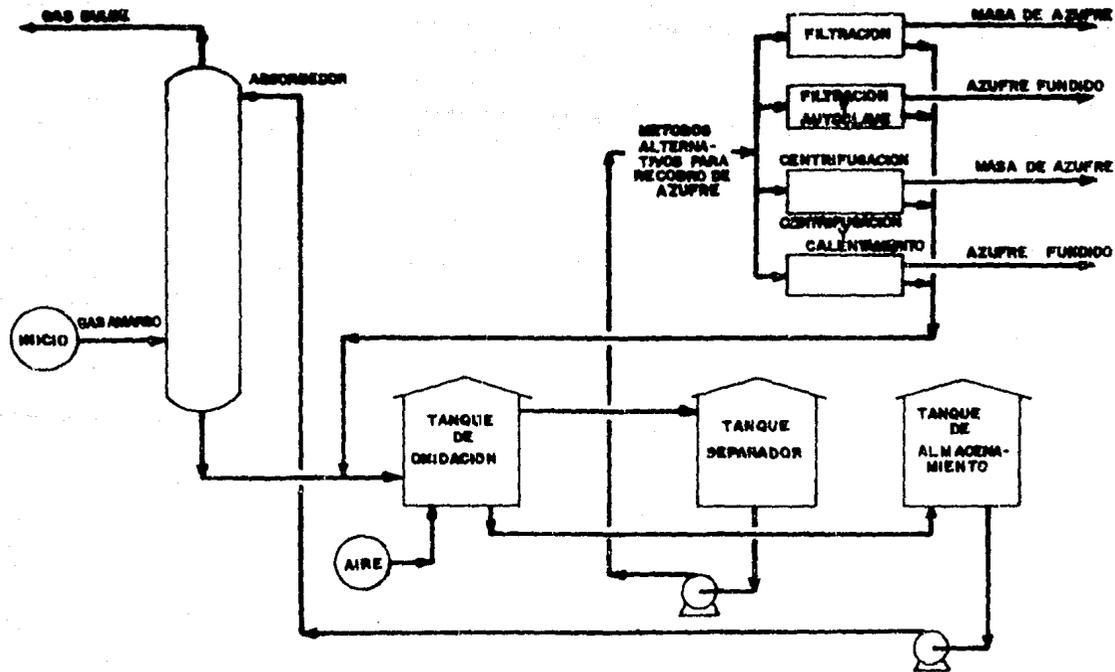


FIG. 5. 56. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO STRETFORD.<sup>(6)</sup>

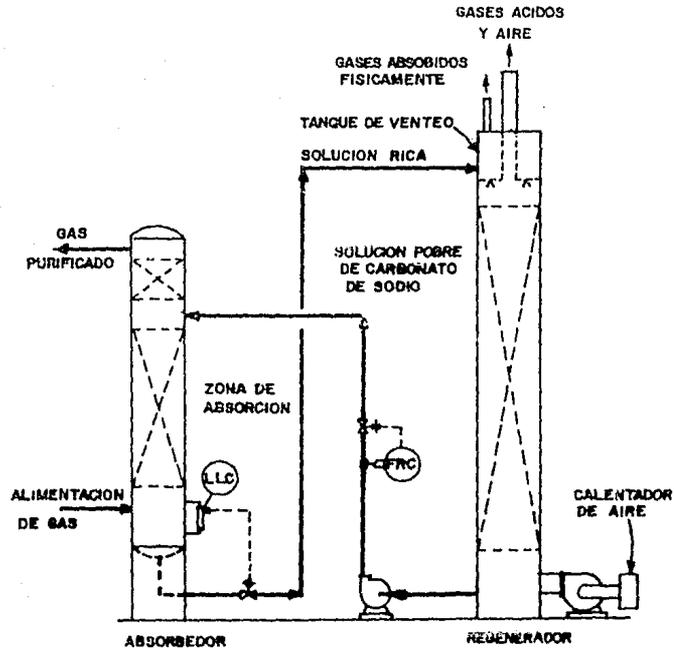


FIG. 5. 57. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO SEABOARD.<sup>(6)</sup>

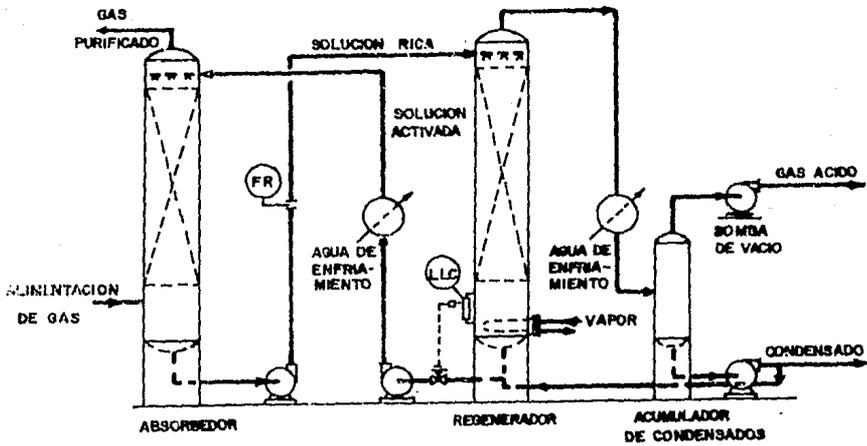


FIG. 5. 58. DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE CARBONATO AL VACÍO.<sup>(6)</sup>

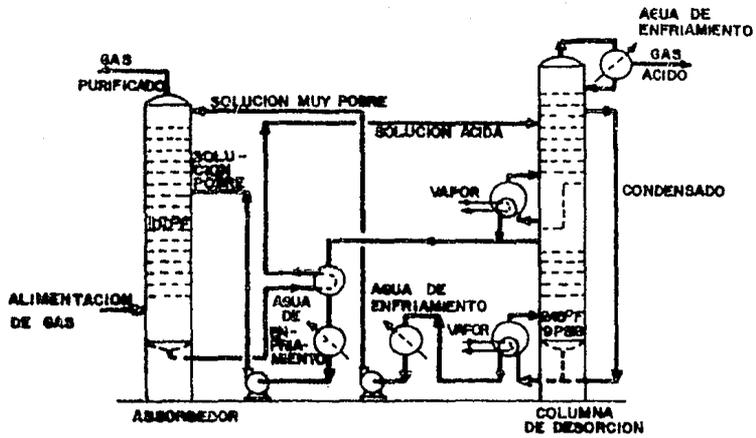


FIG. 5. 59. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE FOSFATO TRIPOTASICO (CICLO DE FLUJO SEPARADO).<sup>(6)</sup>

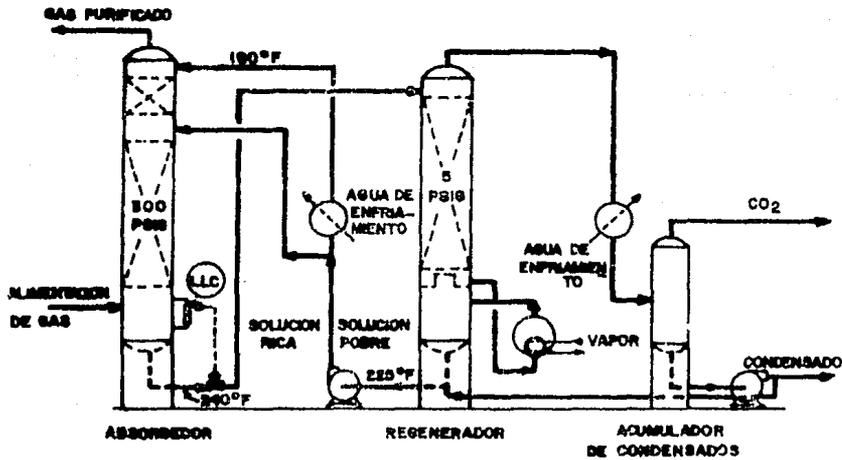


FIG. 5. 60. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE CARBONATO CALIENTE PARA ABSORCION DE CO<sub>2</sub>.<sup>(6)</sup>

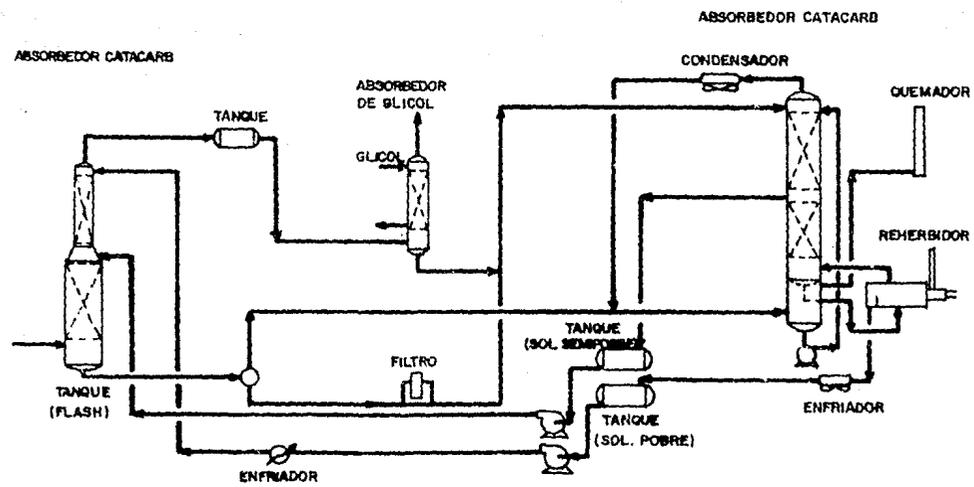


FIG. 5. 61. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO CATABARB.<sup>(6)</sup>

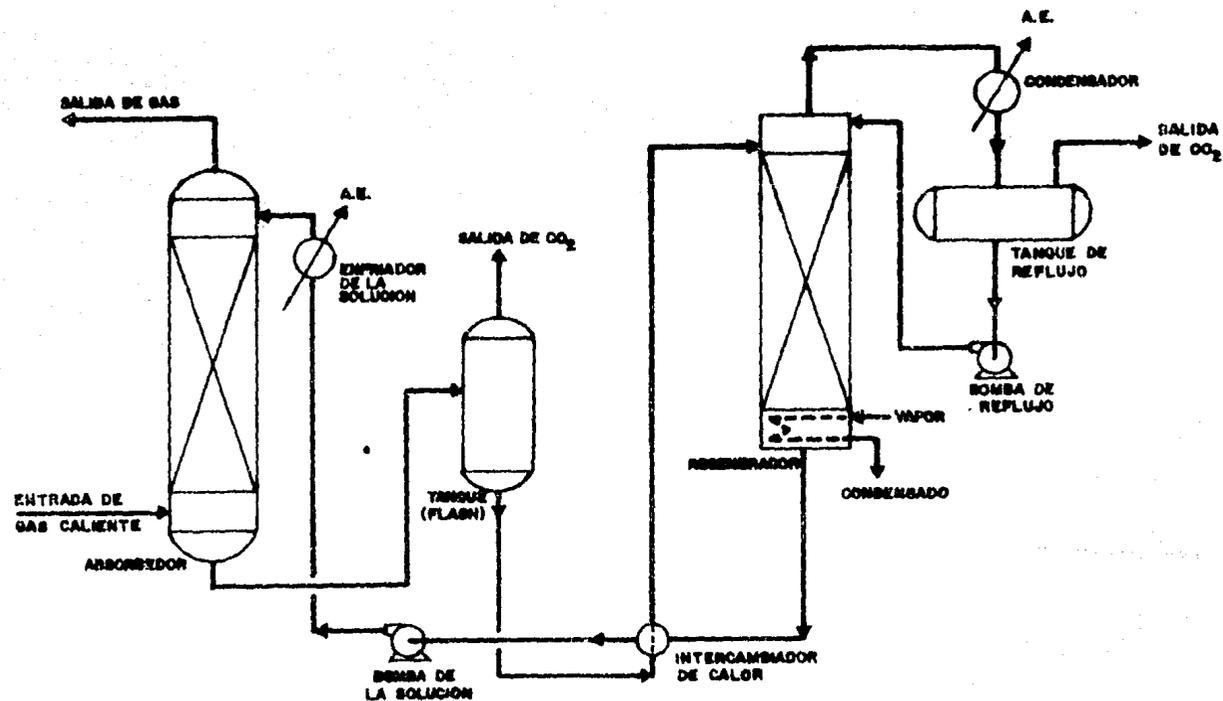


FIG. 5. 62 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO GIAMMARCO-VETROCOKE PARA ELIMINAR EL CO<sub>2</sub> (REGENERACION CON VAPOR)<sup>(6)</sup>

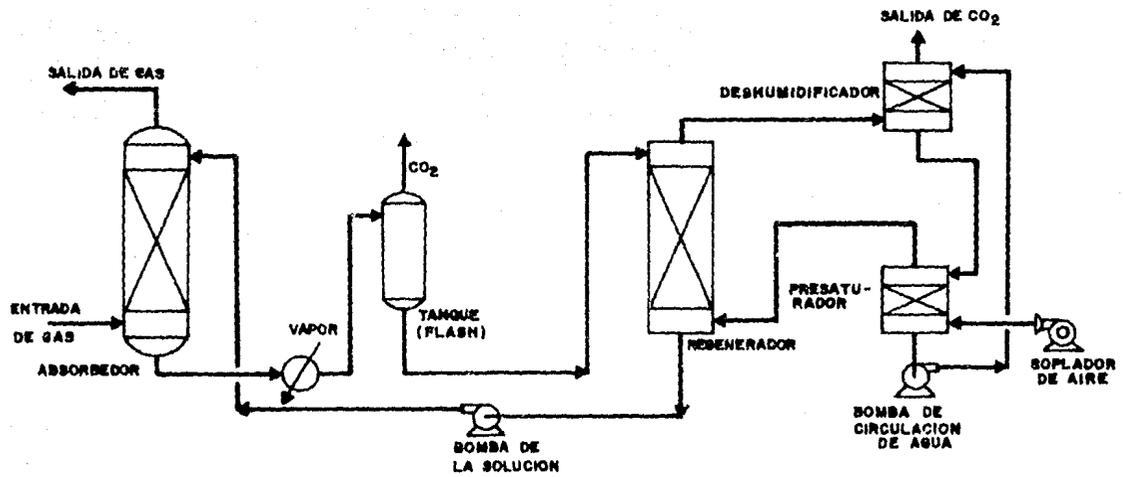
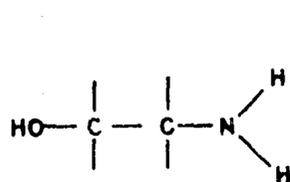
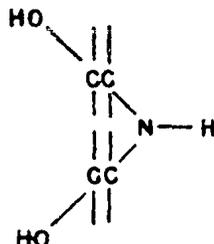


FIG. 5.63. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO GIAMMARCO-VETROCOKE PARA ELIMINAR EL CO<sub>2</sub> (REGENERACION CON AIRE).<sup>(5)</sup>

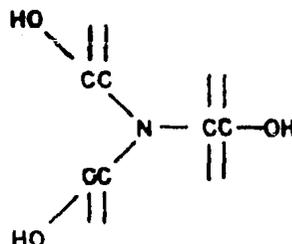
**Fig. 5.64 — FORMULARES MOLECULARES PARA DIFERENTES  
ALCANOLAMINAS**



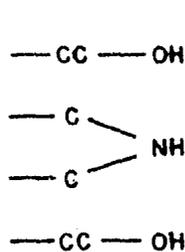
**MONOETANOLAMINA**



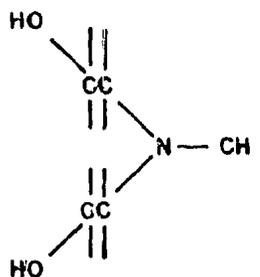
**DIETANOLAMINA**



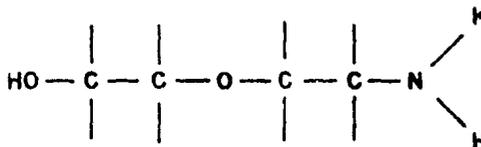
**TRIETANOLAMINA**



**DIISOPROPANOLAMINA**



**METILDIE TANOLAMINA**



**DIGLICOLAMINA**

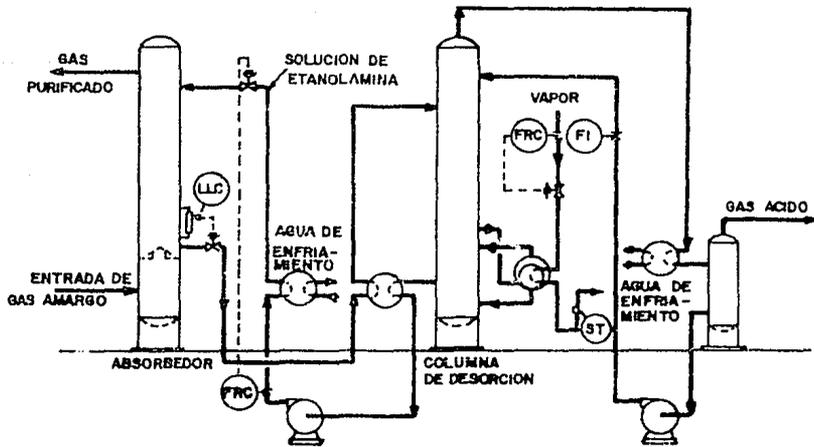


FIG. 5. 65. DIAGRAMA DE FLUJO BASICO DEL PROCESO PARA ELIMINAR GASES ACIDOS POR MEDIO DE ALCANOLAMINAS.<sup>(6)</sup>

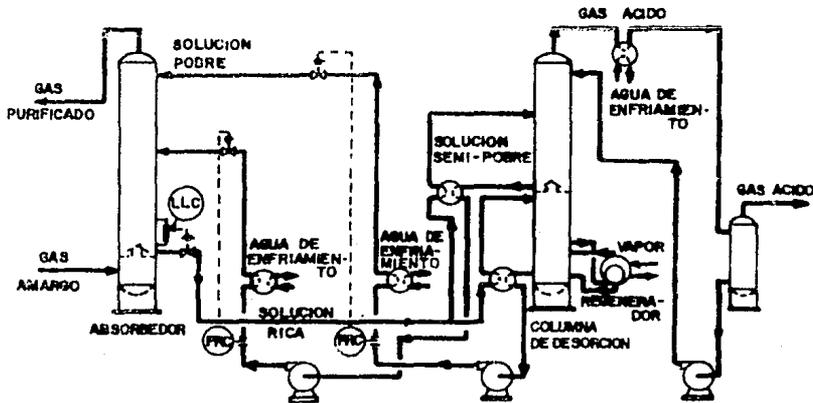
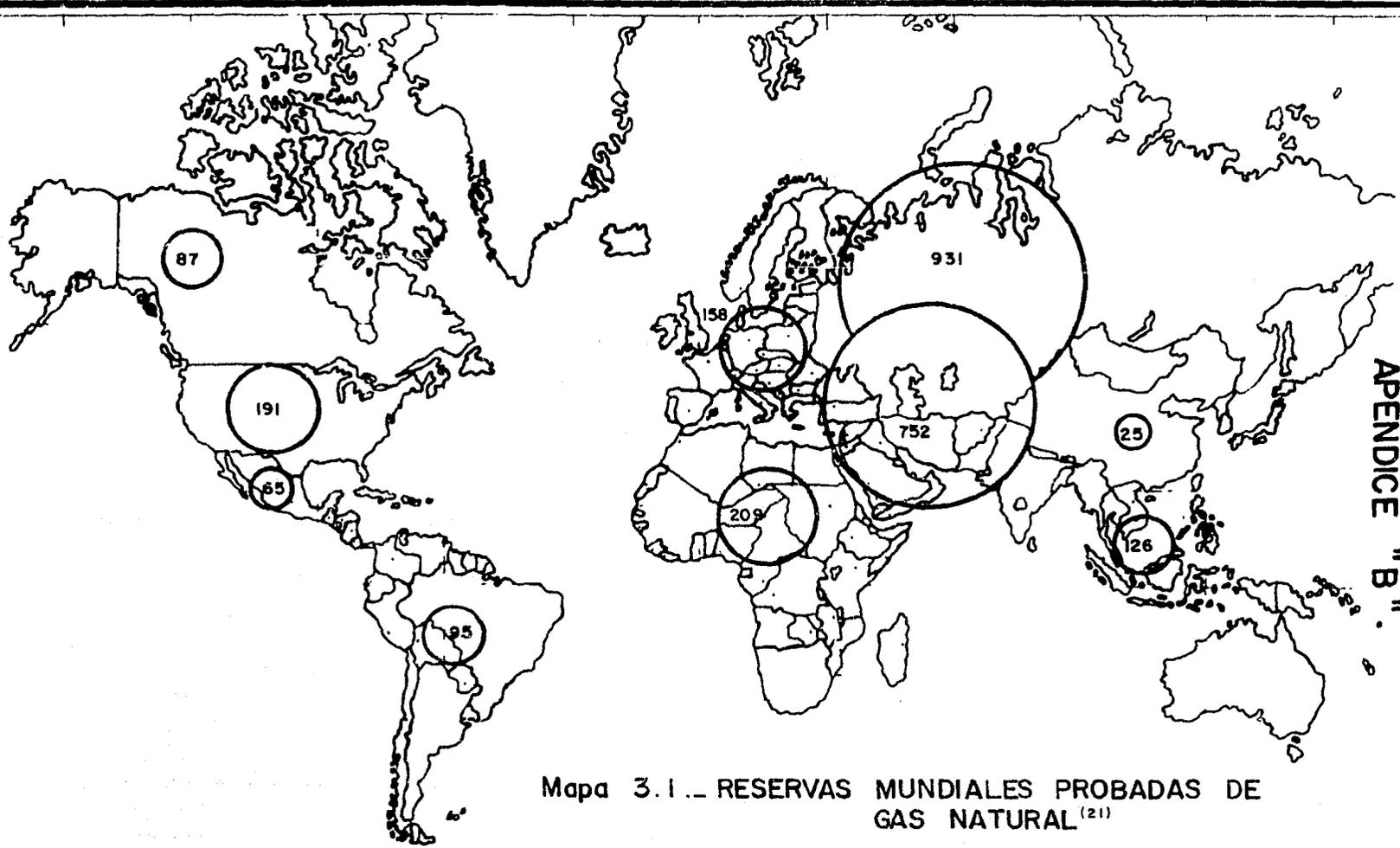
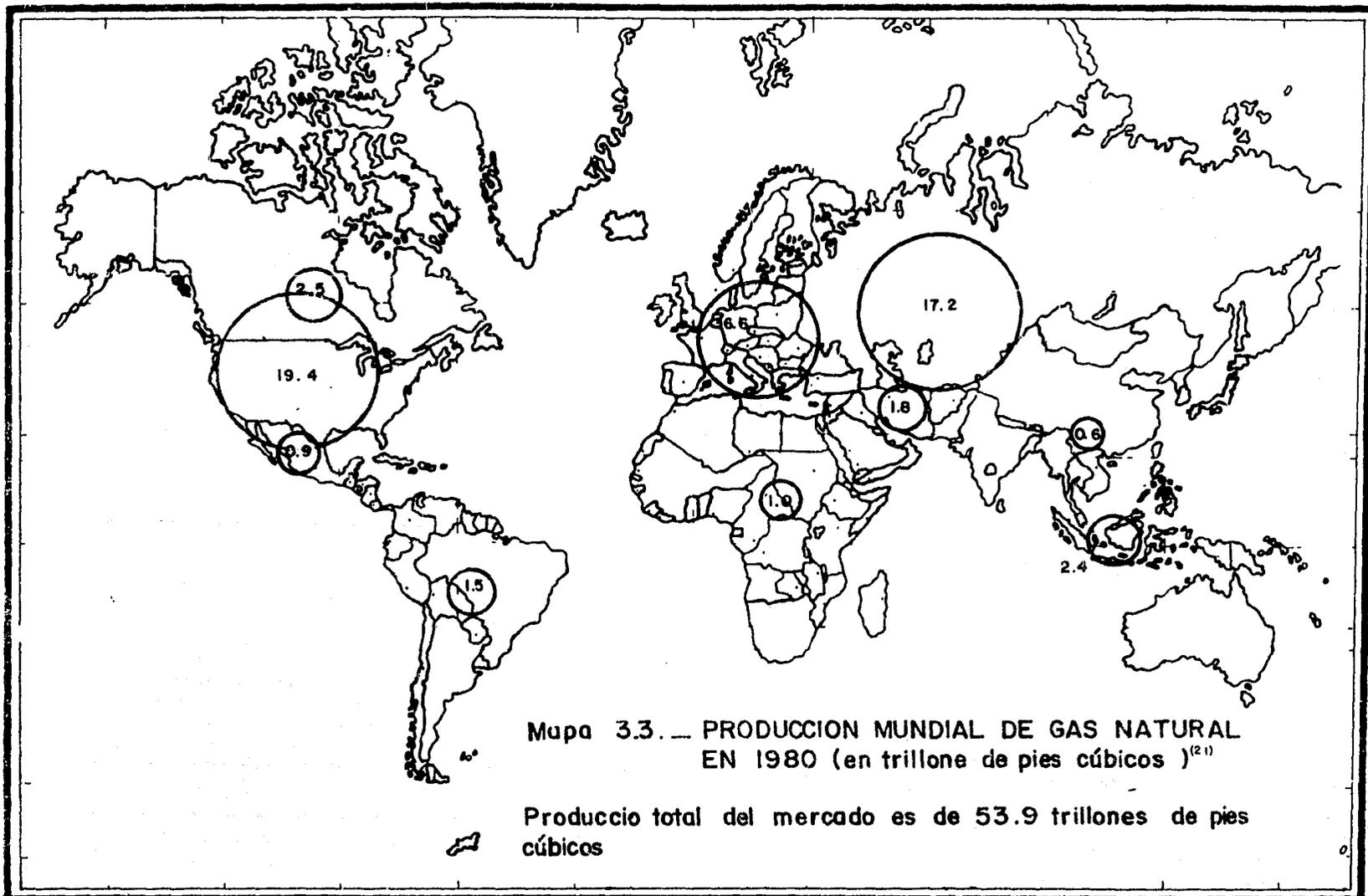


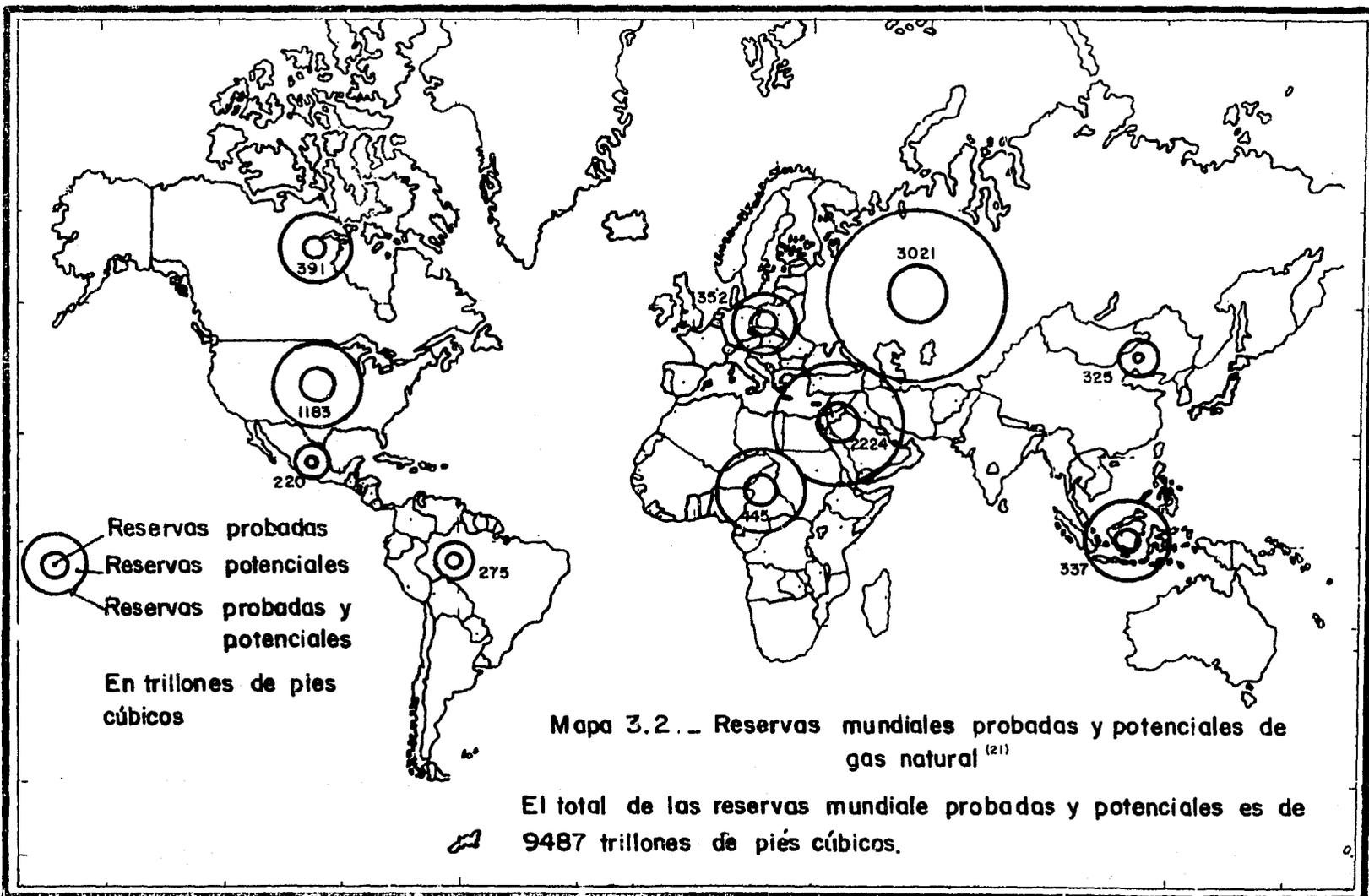
FIG. 5. 66. MODIFICACION AL DIAGRAMA DE FLUJO PARA PLANTA DE AMINA. (CORRIENTES SEPARADAS).<sup>(6)</sup>

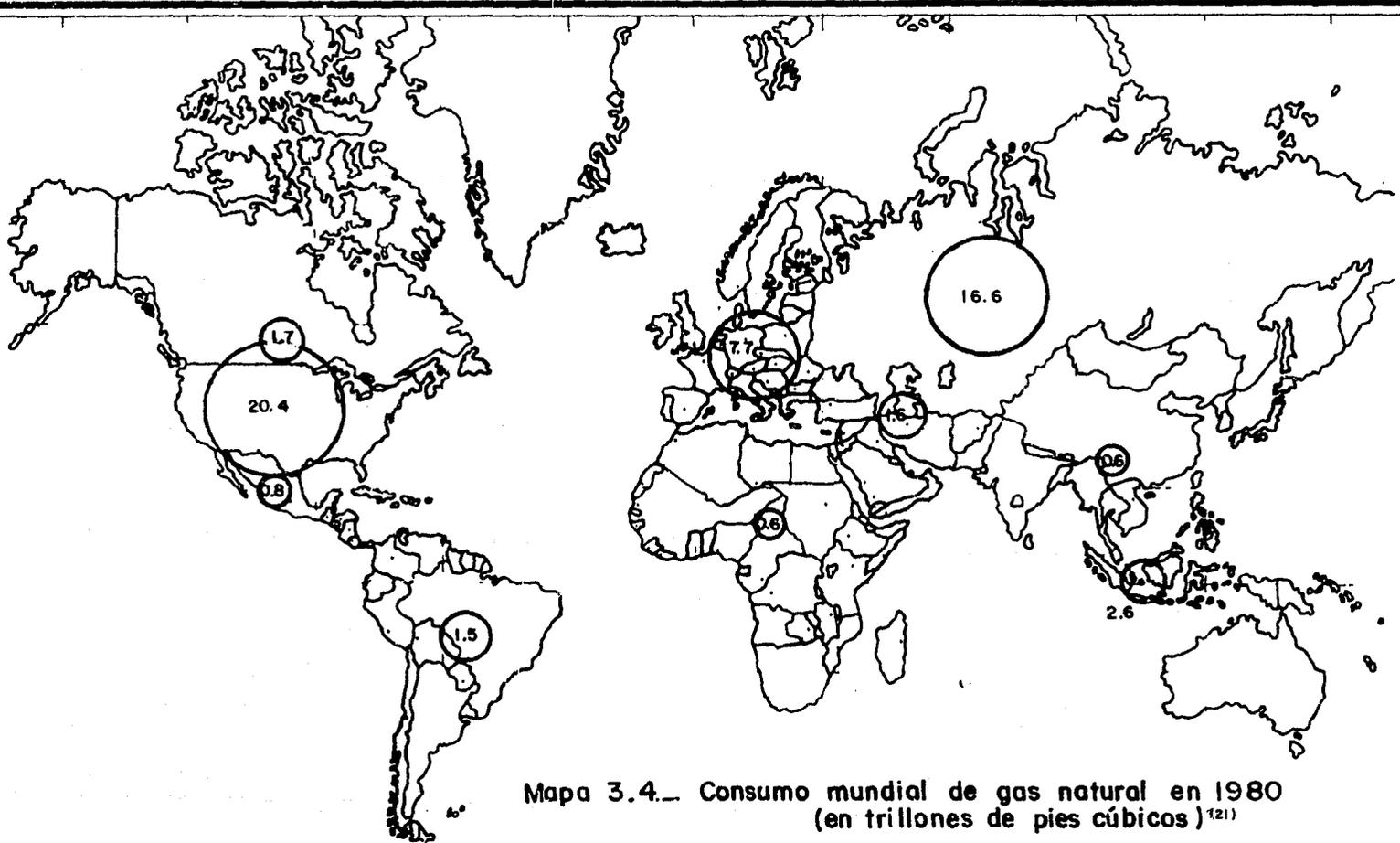


Mapa 3.1... RESERVAS MUNDIALES PROBADAS DE GAS NATURAL <sup>(21)</sup>

- El total de las reservas mundiales probadas de gas es de 2639 trillones de pies cúbicos.







Mapa 3.4... Consumo mundial de gas natural en 1980  
(en trillones de pies cúbicos)<sup>121)</sup>

El consumo mundial total es de 53.9 trillones de pies cúbicos.

**Tabla 1.1 .- COMPOSICIONES TIPICAS DE GAS NATURAL**

COMPONENTE	(% M O L)				
	NIGERIA	ARGELIA*	VENEZUELA	NUEVA ZELANDA *	MEXICO
NITROGENO	0.1	5.8	0.4	3.0	2.0
DIOXIDO DE CARBONO	1.0	0.2	0.2	6.0	4.9
SULFURO DE HIDROGENO	-	-	-	-	2.9
METANO	83.6	83.0	85.0	81.0	60.2
ETANO	6.8	7.2	8.0	6.5	15.7
PROPANO	4.5	2.3	4.4	2.5	10.3
BUTANO	2.6	1.0	2.0	1.0	4.0
GASOLINA NATURAL	1.4	0.3	-	-	-
HELIO	-	0.2	-	-	-

\* No Asociado

APENDICE "C"

TABLA 1.2 Usos del Gas Natural y del GNL

<u>Consumo de Gas Natural</u>	<u>Millones de Ton/Año</u>	
	<u>EE. UU.</u>	<u>R.U.</u>
Doméstico	138	11
Industrial/Comercial	297	13
Para Producción de Amoniaco	12	1
Para Producción de Metanol	<u>3</u>	<u>1</u>
Consumo Total	450	28

<u>Producción/Consumo de GNL</u>	<u>Millones de Ton/Año</u>	
	<u>EE. UU.</u>	
<u>Producción a partir de GNL</u>		
Etano	7	
Propano	17	
Butano	8	
Iso-Butano	<u>3</u>	
Producción Total	35	

<u>Componentes del GNL para Producción de Petroquímicos</u>	
Etano para Etileno	5
Propano para Propileno	1
Butano/Iso-Butano para Butadieno	1
Otros Procesos Petroquímicos	<u>3</u>
Total de GNL para Petroquímicos	10
GNL para Refinación y otros usos	25

Tabla 1.1 Valores de Z<sup>(1)</sup>

T <sub>r</sub>	P							P							
	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	0.0029	0.0145	0.0290	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315	0.2892	0.3470	0.4335	0.5775	0.8648	1.4366	2.0048	2.8507
0.35	0.0026	0.0130	0.0261	0.0522	0.1043	0.1564	0.2084	0.2604	0.3123	0.3901	0.5195	0.7775	1.2902	1.7987	2.5539
0.40	0.0024	0.0119	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904	0.2379	0.2853	0.3563	0.4744	0.7095	1.1758	1.6373	2.3211
0.45	0.0022	0.0110	0.0221	0.0442	0.0882	0.1322	0.1762	0.2200	0.2638	0.3294	0.4384	0.6551	1.0841	1.5077	2.1338
0.50	0.0021	0.0103	0.0207	0.0413	0.0825	0.1236	0.1647	0.2056	0.2465	0.3077	0.4092	0.6110	1.0094	1.4017	1.9801
0.55	0.9804	0.0098	0.0195	0.0390	0.0778	0.1166	0.1553	0.1939	0.2323	0.2899	0.3853	0.5747	0.9475	1.3137	1.8520
0.60	0.9849	0.0093	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1476	0.1842	0.2207	0.2753	0.3657	0.5446	0.8959	1.2398	1.7440
0.65	0.9881	0.9377	0.0178	0.0356	0.0710	0.1063	0.1415	0.1765	0.2113	0.2634	0.3495	0.5197	0.8526	1.1773	1.6519
0.70	0.9904	0.9504	0.8958	0.0344	0.0687	0.1027	0.1366	0.1703	0.2038	0.2538	0.3364	0.4991	0.8161	1.1241	1.5729
0.75	0.9922	0.9598	0.9165	0.0336	0.0670	0.1001	0.1330	0.1656	0.1981	0.2464	0.3260	0.4823	0.7854	1.0787	1.5047
0.80	0.9935	0.9669	0.9319	0.8539	0.0661	0.0985	0.1307	0.1626	0.1942	0.2411	0.3182	0.4690	0.7598	1.0400	1.4456
0.85	0.9946	0.9725	0.9436	0.8810	0.0661	0.0983	0.1301	0.1614	0.1924	0.2382	0.3137	0.4591	0.7388	1.0071	1.3943
0.90	0.9954	0.9768	0.9528	0.9015	0.7800	0.1006	0.1321	0.1630	0.1935	0.2383	0.3114	0.4527	0.7220	0.9793	1.3496
0.93	0.9959	0.9790	0.9573	0.9115	0.8059	0.6635	0.1359	0.1664	0.1963	0.2405	0.3122	0.4507	0.7138	0.9648	1.3257
0.95	0.9961	0.9803	0.9600	0.9174	0.8206	0.6967	0.1410	0.1705	0.1998	0.2432	0.3138	0.4501	0.7092	0.9561	1.3108
0.97	0.9963	0.9815	0.9625	0.9227	0.8338	0.7240	0.5580	0.1779	0.2055	0.2474	0.3164	0.4504	0.7052	0.9480	1.2968
0.98	0.9965	0.9821	0.9637	0.9253	0.8398	0.7360	0.5887	0.1844	0.2097	0.2503	0.3182	0.4508	0.7035	0.9442	1.2901
0.99	0.9966	0.9826	0.9648	0.9277	0.8455	0.7471	0.6138	0.1959	0.2154	0.2538	0.3204	0.4514	0.7018	0.9406	1.2835
1.00	0.9967	0.9832	0.9659	0.9300	0.8509	0.7574	0.6353	0.2001	0.2237	0.2583	0.3229	0.4522	0.7004	0.9372	1.2772
1.01	0.9968	0.9837	0.9669	0.9322	0.8561	0.7671	0.6542	0.4648	0.2370	0.2640	0.3260	0.4533	0.6991	0.9339	1.2710
1.02	0.9969	0.9842	0.9679	0.9343	0.8610	0.7761	0.6710	0.5146	0.2629	0.2715	0.3297	0.4547	0.6980	0.9307	1.2650
1.05	0.9971	0.9855	0.9707	0.9401	0.8743	0.8002	0.7130	0.6026	0.4437	0.3131	0.3452	0.4604	0.6956	0.9222	1.2441
1.10	0.9975	0.9874	0.9747	0.9485	0.8930	0.8323	0.7649	0.6880	0.5984	0.4580	0.3953	0.4770	0.6950	0.9110	1.2232
1.15	0.9978	0.9891	0.9780	0.9554	0.9081	0.8576	0.8032	0.7443	0.6803	0.5798	0.4760	0.5042	0.6987	0.9033	1.2021
1.20	0.9981	0.9904	0.9808	0.9611	0.9205	0.8779	0.8330	0.7858	0.7363	0.6605	0.5605	0.5425	0.7069	0.8990	1.1844
1.30	0.9985	0.9926	0.9852	0.9702	0.9396	0.9083	0.8764	0.8438	0.8111	0.7624	0.6908	0.6344	0.7358	0.8998	1.1580
1.40	0.9988	0.9942	0.9884	0.9768	0.9534	0.9298	0.9062	0.8827	0.8595	0.8256	0.7753	0.7202	0.7761	0.9112	1.1414
1.50	0.9991	0.9954	0.9909	0.9818	0.9636	0.9456	0.9278	0.9103	0.8933	0.8689	0.8328	0.7887	0.8200	0.9247	1.1339
1.60	0.9993	0.9964	0.9928	0.9856	0.9714	0.9575	0.9439	0.9308	0.9180	0.9000	0.8738	0.8410	0.8617	0.9518	1.1320
1.70	0.9994	0.9971	0.9943	0.9886	0.9775	0.9667	0.9563	0.9463	0.9367	0.9234	0.9043	0.8809	0.8984	0.9745	1.1343
1.80	0.9995	0.9977	0.9955	0.9910	0.9823	0.9739	0.9659	0.9583	0.9511	0.9413	0.9275	0.9118	0.9297	0.9961	1.1391
1.90	0.9996	0.9982	0.9964	0.9929	0.9861	0.9796	0.9735	0.9678	0.9624	0.9552	0.9456	0.9359	0.9557	1.0157	1.1452
2.00	0.9997	0.9986	0.9972	0.9944	0.9892	0.9842	0.9796	0.9754	0.9715	0.9664	0.9599	0.9550	0.9772	1.0328	1.1516
2.20	0.9998	0.9992	0.9983	0.9967	0.9937	0.9910	0.9886	0.9865	0.9847	0.9826	0.9806	0.9827	1.0094	1.0600	1.1635
2.40	0.9999	0.9996	0.9991	0.9983	0.9969	0.9957	0.9948	0.9941	0.9936	0.9935	0.9935	0.9945	1.0011	1.0313	1.0793
2.60	1.0000	0.9998	0.9997	0.9994	0.9991	0.9990	0.9990	0.9993	0.9998	1.0010	1.0040	1.0137	1.0463	1.0926	1.1792
2.80	1.0000	1.0000	1.0001	1.0002	1.0007	1.0013	1.0021	1.0031	1.0042	1.0063	1.0106	1.0223	1.0565	1.1016	1.1830
3.00	1.0000	1.0002	1.0004	1.0008	1.0018	1.0030	1.0043	1.0057	1.0074	1.0101	1.0153	1.0284	1.0635	1.1075	1.1848
3.50	1.0001	1.0004	1.0008	1.0017	1.0035	1.0055	1.0075	1.0097	1.0120	1.0156	1.0221	1.0368	1.0723	1.1138	1.1834
4.00	1.0001	1.0005	1.0010	1.0021	1.0043	1.0066	1.0090	1.0115	1.0140	1.0179	1.0249	1.0401	1.0747	1.1136	1.1773

Tabla 2-2 Valores de Z<sup>(1)</sup>

T <sub>r</sub>	P.							P.							
	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	-0.0006	-0.0010	-0.0011	-0.0161	-0.0323	-0.0484	-0.0645	-0.0806	-0.0966	-0.1207	-0.1608	-0.2407	-0.3996	-0.5572	-0.7915
0.35	-0.0009	-0.0016	-0.0023	-0.0185	-0.0370	-0.0554	-0.0738	-0.0921	-0.1105	-0.1379	-0.1834	-0.2738	-0.4523	-0.6279	-0.8863
0.40	-0.0010	-0.0018	-0.0025	-0.0190	-0.0380	-0.0570	-0.0758	-0.0946	-0.1134	-0.1414	-0.1879	-0.2799	-0.4603	-0.6365	-0.8936
0.45	-0.0009	-0.0017	-0.0024	-0.0187	-0.0374	-0.0560	-0.0745	-0.0929	-0.1113	-0.1387	-0.1840	-0.2734	-0.4475	-0.6162	-0.8606
0.50	-0.0009	-0.0015	-0.0020	-0.0181	-0.0360	-0.0539	-0.0716	-0.0893	-0.1069	-0.1330	-0.1762	-0.2611	-0.4253	-0.5831	-0.8099
0.55	-0.0014	-0.0023	-0.0031	-0.0172	-0.0343	-0.0513	-0.0682	-0.0849	-0.1015	-0.1263	-0.1669	-0.2465	-0.3991	-0.5446	-0.7521
0.60	-0.0020	-0.0031	-0.0042	-0.0164	-0.0326	-0.0487	-0.0646	-0.0803	-0.0960	-0.1192	-0.1572	-0.2312	-0.3718	-0.5047	-0.6928
0.65	-0.0027	-0.0040	-0.0054	-0.0156	-0.0309	-0.0461	-0.0611	-0.0759	-0.0906	-0.1122	-0.1476	-0.2160	-0.3447	-0.4653	-0.6346
0.70	-0.0033	-0.0049	-0.0066	-0.0148	-0.0294	-0.0438	-0.0579	-0.0718	-0.0855	-0.1057	-0.1385	-0.2013	-0.3184	-0.4270	-0.5785
0.75	-0.0040	-0.0059	-0.0080	-0.0143	-0.0282	-0.0417	-0.0550	-0.0681	-0.0808	-0.0996	-0.1298	-0.1872	-0.2929	-0.3901	-0.5250
0.80	-0.0048	-0.0070	-0.0095	-0.0140	-0.0272	-0.0401	-0.0526	-0.0648	-0.0767	-0.0940	-0.1217	-0.1736	-0.2682	-0.3545	-0.4740
0.85	-0.0057	-0.0082	-0.0111	-0.0135	-0.0268	-0.0391	-0.0509	-0.0622	-0.0731	-0.0888	-0.1138	-0.1602	-0.2439	-0.3201	-0.4254
0.90	-0.0067	-0.0095	-0.0126	-0.0142	-0.0274	-0.0396	-0.0503	-0.0604	-0.0701	-0.0840	-0.1059	-0.1463	-0.2195	-0.2862	-0.3788
0.93	-0.0075	-0.0105	-0.0138	-0.0154	-0.0286	-0.0407	-0.0514	-0.0602	-0.0687	-0.0810	-0.1007	-0.1374	-0.2045	-0.2661	-0.3516
0.95	-0.0082	-0.0114	-0.0148	-0.0162	-0.0294	-0.0415	-0.0514	-0.0607	-0.0678	-0.0788	-0.0967	-0.1310	-0.1943	-0.2526	-0.3339
0.97	-0.0090	-0.0124	-0.0159	-0.0172	-0.0304	-0.0425	-0.0526	-0.0612	-0.0679	-0.0789	-0.0972	-0.1290	-0.1887	-0.2491	-0.3323
0.98	-0.0098	-0.0134	-0.0170	-0.0182	-0.0314	-0.0435	-0.0537	-0.0623	-0.0689	-0.0800	-0.0987	-0.1350	-0.1975	-0.2597	-0.3450
0.99	-0.0106	-0.0144	-0.0181	-0.0192	-0.0324	-0.0445	-0.0548	-0.0634	-0.0700	-0.0812	-0.0999	-0.1400	-0.2050	-0.2689	-0.3560
1.00	-0.0114	-0.0154	-0.0191	-0.0202	-0.0334	-0.0455	-0.0559	-0.0645	-0.0711	-0.0824	-0.1011	-0.1450	-0.2125	-0.2780	-0.3670
1.01	-0.0122	-0.0163	-0.0200	-0.0211	-0.0344	-0.0465	-0.0570	-0.0656	-0.0722	-0.0836	-0.1023	-0.1500	-0.2200	-0.2870	-0.3780
1.02	-0.0130	-0.0172	-0.0209	-0.0220	-0.0354	-0.0475	-0.0580	-0.0666	-0.0732	-0.0847	-0.1034	-0.1550	-0.2270	-0.2960	-0.3890
1.05	-0.0140	-0.0183	-0.0220	-0.0231	-0.0366	-0.0487	-0.0592	-0.0678	-0.0744	-0.0860	-0.1047	-0.1600	-0.2350	-0.3060	-0.4010
1.10	-0.0150	-0.0194	-0.0231	-0.0242	-0.0378	-0.0499	-0.0604	-0.0690	-0.0756	-0.0873	-0.1060	-0.1650	-0.2420	-0.3150	-0.4120
1.15	-0.0160	-0.0205	-0.0242	-0.0253	-0.0390	-0.0511	-0.0616	-0.0702	-0.0768	-0.0886	-0.1073	-0.1700	-0.2490	-0.3240	-0.4270
1.20	-0.0170	-0.0216	-0.0253	-0.0264	-0.0402	-0.0523	-0.0628	-0.0714	-0.0780	-0.0900	-0.1087	-0.1750	-0.2560	-0.3330	-0.4400
1.30	-0.0180	-0.0228	-0.0265	-0.0276	-0.0416	-0.0537	-0.0642	-0.0728	-0.0794	-0.0912	-0.1100	-0.1780	-0.2610	-0.3390	-0.4480
1.40	-0.0190	-0.0239	-0.0276	-0.0287	-0.0428	-0.0549	-0.0654	-0.0740	-0.0806	-0.0925	-0.1113	-0.1820	-0.2670	-0.3470	-0.4570
1.50	-0.0200	-0.0249	-0.0286	-0.0297	-0.0440	-0.0561	-0.0666	-0.0752	-0.0818	-0.0938	-0.1126	-0.1860	-0.2730	-0.3550	-0.4670
1.60	-0.0210	-0.0259	-0.0296	-0.0307	-0.0450	-0.0571	-0.0676	-0.0762	-0.0828	-0.0949	-0.1137	-0.1900	-0.2790	-0.3630	-0.4760
1.70	-0.0220	-0.0269	-0.0306	-0.0317	-0.0460	-0.0581	-0.0686	-0.0772	-0.0838	-0.0960	-0.1148	-0.1950	-0.2860	-0.3720	-0.4870
1.80	-0.0230	-0.0279	-0.0316	-0.0327	-0.0470	-0.0591	-0.0696	-0.0782	-0.0848	-0.0971	-0.1161	-0.2000	-0.2930	-0.3810	-0.4940
1.90	-0.0240	-0.0289	-0.0326	-0.0337	-0.0480	-0.0601	-0.0706	-0.0792	-0.0858	-0.0982	-0.1173	-0.2050	-0.3000	-0.3900	-0.5000
2.00	-0.0250	-0.0299	-0.0336	-0.0347	-0.0490	-0.0611	-0.0716	-0.0802	-0.0868	-0.0993	-0.1184	-0.2100	-0.3070	-0.3990	-0.5100
2.20	-0.0260	-0.0309	-0.0346	-0.0357	-0.0500	-0.0611	-0.0716	-0.0802	-0.0868	-0.0993	-0.1184	-0.2150	-0.3140	-0.4080	-0.5200
2.40	-0.0270	-0.0319	-0.0356	-0.0367	-0.0510	-0.0621	-0.0726	-0.0812	-0.0878	-0.0999	-0.1190	-0.2200	-0.3210	-0.4170	-0.5300
2.60	-0.0280	-0.0329	-0.0366	-0.0377	-0.0520	-0.0631	-0.0736	-0.0822	-0.0888	-0.1010	-0.1200	-0.2250	-0.3280	-0.4200	-0.5400
2.80	-0.0290	-0.0339	-0.0376	-0.0387	-0.0530	-0.0641	-0.0746	-0.0832	-0.0898	-0.1020	-0.1210	-0.2300	-0.3350	-0.4300	-0.5500
3.00	-0.0300	-0.0349	-0.0386	-0.0397	-0.0540	-0.0651	-0.0756	-0.0842	-0.0908	-0.1030	-0.1220	-0.2350	-0.3420	-0.4350	-0.5600
3.50	-0.0310	-0.0359	-0.0396	-0.0407	-0.0550	-0.0661	-0.0766	-0.0852	-0.0918	-0.1040	-0.1230	-0.2400	-0.3490	-0.4450	-0.5700
4.00	-0.0320	-0.0369	-0.0406	-0.0417	-0.0560	-0.0671	-0.0776	-0.0862	-0.0928	-0.1050	-0.1240	-0.2450	-0.3560	-0.4550	-0.5800

Tabla 2.3... COMPARACION DE DATOS REPORTADOS  
CON LA ec (2.1-7)<sup>(39)</sup>

DATOS DE LA MEZCLA	
COMPONENTE	FRACCION MOL
Ne	0.0943
CO <sub>2</sub>	0.0672
H <sub>2</sub> S	0.4000
Metano	0.3036
Etano	0.0498
Propano	0.0207
i. Butano	0.0097
n. Butano	0.0122
i. Pentano	0.0040
n. Pentano	0.0057
n. Hexano	0.0053
Heptanos +	0.0295
	1.0000

Densidad relativa  
= 1.1153

T<sub>pc</sub> = 499.3° R

P<sub>pc</sub> = 852.56 psia

			Ec. (2.1-7)	
Psia	P <sub>R</sub>	Z (exp.)	(Z calc.)	% error
T <sub>R</sub> 1.421		250° F		
10 039	11.775	1.2520	1.2774	-2.036
8 025	9.413	1.0780	1.0932	-1.415
6 150	7.214	0.9260	0.9245	0.157
4 163	4.884	0.7680	0.7673	0.089
2 585	3.032	0.7130	0.7233	-1.454

% Error absoluto promedio 0.942

**Tabla 2-4. VALORES DE LA REFRACION  
MOLECULAR DE EYKMAN<sup>(2)</sup>**

COMPUESTO	EMR
C <sub>1</sub>	14.115
C <sub>2</sub>	24.365
C <sub>3</sub>	34.628
iso-C <sub>4</sub>	44.741
n C <sub>4</sub>	44.243
iso-C <sub>5</sub>	55.302
n C <sub>5</sub>	55.267
n C <sub>6</sub>	65.575
n C <sub>7</sub>	75.875
n C <sub>8</sub>	89.193
n C <sub>9</sub>	96.529
n C <sub>10</sub>	106.859
n C <sub>11</sub>	117.173
n C <sub>12</sub>	127.499
- N <sub>2</sub>	9.407
CO <sub>2</sub>	15.750
H <sub>2</sub> S	19.828
O <sub>2</sub>	8.495
H <sub>2</sub>	4.450

Tabla 2.5 Valores del parametro de Interacción  $K_{ij}$  para el uso de la correlación generalizada. (10)

Methane	Ethylene	Ethane	Propylene	Propane	i-Butane	n-Butane	i-Pentane	n-Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Decane	Undecane	Nitrogen	Carbon dioxide	Hydrogen sulfide	
0.0	1.0	1.0	2.1	2.3	2.75	3.1	3.6	4.1	5.0	6.0	7.0	8.1	9.2	10.1	2.5	5.0	5.0	Methane
0.0	0.0	0.0	0.3	0.31	0.4	0.45	0.5	0.6	0.7	0.85	1.0	1.2	1.3	1.5	3.0	4.8	4.5	Ethylene
		0.0	0.3	0.31	0.4	0.45	0.5	0.6	0.7	0.85	1.0	1.2	1.3	1.5	3.0	4.8	4.5	Ethane
			0.0	0.0	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5	0.6	0.8	1.0	1.1	1.3	10.0	4.5	4.0	Propylene
				0.0	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5	0.6	0.8	1.0	1.1	1.3	10.0	4.5	4.0	Propane
					0.0	0.0	0.08	0.1	0.15	0.18	0.2	0.25	0.3	0.3	11.0	5.0	3.0	i-Butane
						0.0	0.08	0.1	0.15	0.18	0.2	0.25	0.3	0.3	12.0	5.0	3.4	n-Butane
							0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.4	5.0	2.7	i-Pentane
								0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.8	5.0	2.7	n-Pentane
									0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.2	5.0	0.0	Hexane
										0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	5.0	0.0	Heptane
											0.0	0.0	0.0	0.0	22.8	5.0	0.0	Octane
												0.0	0.0	0.0	26.4	5.0	0.0	Nonane
													0.0	0.0	29.4	5.0	0.0	Decane
														0.0	32.2	5.0	0.0	Undecane
															0.0	0.0	0.0	Nitrogen
																0.0	3.5	Carbon dioxide
																	0.0	Hydrogen sulfide

**Tabla 2.6. VALORES DE  $A_j$  Y  $B_j$  PARA CALCULAR  
LOS PARAMETROS DE LA ECUACION DE ESTADO  
GENERALIZADA DE HAN STARLING<sup>(1)</sup>**

SUBINDICE ( j )	$A_j$	$B_j$
1	0.443690	0.115449
2	1.28438	- 0.920731
3	0.356306	1.70871
4	0.544979	- 0.270896
5	0.528629	0.349261
6	0.484011	0.754130
7	0.0705233	- 0.044448
8	0.405087	1.32245
9	0.0307452	0.179433
10	0.0732828	0.463492
11	0.006450	- 0.022143

	Temp. critica ° F	Densidad critica mol/pla <sup>3</sup>	Peso molecular	Factor Acentrico
<b>METANO</b>	<b>116.43</b>	<b>0.6274</b>	<b>16.042</b>	<b>0.013</b>
<b>ETANO</b>	<b>90.03</b>	<b>0.4218</b>	<b>30.068</b>	<b>0.1018</b>
<b>PROPANO</b>	<b>206.13</b>	<b>0.3121</b>	<b>44.094</b>	<b>0.157</b>
<b>I-BUTANO</b>	<b>274.96</b>	<b>0.2373</b>	<b>58.12</b>	<b>0.183</b>
<b>n-BUTANO</b>	<b>305.67</b>	<b>0.2448</b>	<b>58.12</b>	<b>0.197</b>
<b>I-PENTANO</b>	<b>369</b>	<b>0.2027</b>	<b>72.146</b>	<b>0.226</b>
<b>n-PENTANO</b>	<b>385.42</b>	<b>0.2007</b>	<b>72.146</b>	<b>0.252</b>
<b>n-HEXANO</b>	<b>453.45</b>	<b>0.1696</b>	<b>86.172</b>	<b>0.302</b>
<b>n-HEPTANO</b>	<b>512.85</b>	<b>0.1465</b>	<b>100.198</b>	<b>0.353</b>
<b>n-OCTANO</b>	<b>563.79</b>	<b>0.1284</b>	<b>114.224</b>	<b>0.412</b>
<b>n-NONANO</b>	<b>610.5</b>	<b>0.1150</b>	<b>128.25</b>	<b>0.475</b>
<b>n-DECANO</b>	<b>651.9</b>	<b>0.1037</b>	<b>142.276</b>	<b>0.54</b>
<b>n-UNDECANO</b>	<b>692.31</b>	<b>0.0946</b>	<b>156.30</b>	<b>0.6</b>
<b>ETILENO</b>	<b>49.82</b>	<b>0.5035</b>	<b>28.05</b>	<b>0.101</b>
<b>PROPILENO</b>	<b>197.4</b>	<b>0.3449</b>	<b>42.08</b>	<b>0.15</b>
<b>NITROGENO</b>	<b>232.6</b>	<b>0.6929</b>	<b>28.016</b>	<b>0.035</b>
<b>DIOXIDO DE CARBONO</b>	<b>87.8</b>	<b>0.6641</b>	<b>44.01</b>	<b>0.21</b>
<b>SULFURO DE HIDROGENO</b>	<b>212.7</b>	<b>0.6571</b>	<b>34.076</b>	<b>0.105</b>
<b>CICLOHEXANO</b>	<b>535.6</b>	<b>0.2027</b>	<b>84.156</b>	<b>0.210</b>
<b>BENCENO</b>	<b>552</b>	<b>0.2401</b>	<b>78.108</b>	<b>0.215</b>
<b>OXIDO NITROSO</b>	<b>97.77</b>	<b>0.6483</b>	<b>44.02</b>	<b>0.155</b>
<b>OXIDO NITRICO</b>	<b>135.69</b>	<b>1.0764</b>	<b>30.01</b>	<b>0.600</b>
<b>TOLUENO</b>	<b>605.5</b>	<b>0.1924</b>	<b>92.134</b>	<b>0.260</b>

**TABLA 2.7. PROPIEDADES FISICAS DE MATERIALES PUROS.**

COMPOSICION DEL SISTEMA % mol	TEMPERATURA <sup>o</sup> F		Max. Presión	Dev. Abs. Prom. %
	Min	Max		
75.3 % CH <sub>4</sub> — 24.7 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	238	32	5 000	1.06
50.0 % CH <sub>4</sub> — 50.0 % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	184	32	5 000	2.31
22.1 % CH <sub>4</sub> — 77.9 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184	32	5 000	0.86
80.0 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> — 60.0 % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	100	220	1 500	1.78
60.0 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> — 40.0 % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	100	220	1 500	0.95
40.0 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> — 60.0 % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	100	220	1 500	0.73
20.0 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> — 80.0 % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	100	220	1 500	0.95
5.3 % CH <sub>4</sub> — 47.3 % C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> — 47.4 % C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	100	460	4 000	0.95
7.7 % CH <sub>4</sub> — 23.1 % C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> — 69.2 % C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	100	460	4 000	2.58
7.7 % CH <sub>4</sub> — 69.2 % C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> — 23.1 % C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	100	460	4 000	1.25
20.0 % CH <sub>4</sub> — 60.0 % C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> — 20.0 % C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	100	460	4 000	0.52
MEZCLA GNL No. 1*	283	256	14.7	0.96
MEZCLA GNL No. 2*	283	256	14.7	0.80
MEZCLA GNL No. 3*	283	256	14.7	0.53

\* MEZCLA No. 1: 4.2 % N<sub>2</sub> — 88.3 % CH<sub>4</sub> — 4.7 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 1.4 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> — 1.3 % C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
 MEZCLA No. 2: 5.7 % N<sub>2</sub> — 87.6 % CH<sub>4</sub> — 3.0 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 2.0 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> — 1.8 % C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
 MEZCLA No. 3: 3.4 % N<sub>2</sub> — 84.8 % CH<sub>4</sub> — 7.8 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 1.8 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> — 0.8 % C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

TABLA 2.8 PREDICION DE LAS DENSIDADES DE MEZCLA UTILIZANDO LA ECUACION DE ESTADO HAN STARLING.<sup>(11)</sup>

Tabla 2-9. — PARAMETROS DEL  
POTENCIAL DE STOCKMAYER<sup>(1)</sup>

COMPUESTO	MOMENTO DIPOLO $\mu_p$ , debyes	$\sigma$ Å	$\frac{\epsilon}{k}$ °K	$\delta$
- H <sub>2</sub> O	1.85	2.52	775	1.0
NH <sub>3</sub>	1.47	3.15	358	0.7
HCl	1.08	3.36	328	0.34
HBr	0.80	3.41	417	0.14
HJ	0.42	4.13	313	0.029
SO <sub>2</sub>	1.63	4.04	347	0.42
- H <sub>2</sub> S	0.92	3.49	343	0.21
NOCl	1.83	3.53	690	0.4
CHCl <sub>3</sub>	1.013	5.31	355	0.07
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.57	4.52	483	0.2
CH <sub>3</sub> Cl	1.87	3.94	414	0.5
CH <sub>3</sub> Br	1.80	4.25	382	0.4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	2.03	4.45	423	0.4
CH <sub>3</sub> OH	1.70	3.69	417	0.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.69	4.31	431	0.3
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1.69	4.71	495	0.2
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1.69	4.64	518	0.2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	1.30	4.21	432	0.19
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1.15	5.49	362	0.08
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	1.20	4.50	549	0.11
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	1.72	5.04	418	0.2
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.78	5.24	499	0.16
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	2.15	4.16	290	2.3

TABLA 2.9-A.- Potenciales de Lennard-Jones<sup>+</sup> (9)

He	Helio	2.551	10.72
Aire	Aire	3.711	70.6
CCl <sub>4</sub>	Tetracloruro de Carbono	3.947	322.7
CH <sub>4</sub>	Metano	3.752	148.6
CO	Monóxido de Carbono	3.690	91.7
COS	Sulfuro de Carbonilo	4.130	336.0
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono	3.941	195.2
CS <sub>2</sub>	Disulfuro de Carbono	4.483	467.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etileno	4.163	224.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano	4.443	215.7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Cianuro	4.361	348.6
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	Propileno	4.678	298.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano	5.118	237.1
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-Butano	4.687	531.4
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	iso-Butano	5.278	530.1
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-Pentano	5.784	341.1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benceno	5.349	412.3
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Ciclohexano	6.182	297.1
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexano	5.949	399.3
HCH	Cianuro de Hidrógeno	3.630	569.1
HCl	Cloruro de Hidrógeno	3.339	344.7
H <sub>2</sub>	Hidrógeno	2.827	59.7
H <sub>2</sub> O	Agua	2.641	809.1
H <sub>2</sub> S	Sulfuro de Hidrógeno	3.623	301.1
NH <sub>3</sub>	Amoníaco	2.900	558.3
NO	Oxido Nítrico	3.492	116.7
N <sub>2</sub>	Nitrógeno	3.798	71.4
O <sub>2</sub>	Oxígeno	3.467	166.7
SO	Dióxido de Azufre	4.112	335.4

\* Se incluyen los componentes comúnmente encontrados en el gas natural; para obtener información más amplia, deberá recurrirse a la bibliografía no. 9 de los libros localizada en el Apéndice "C".

TABLA 2.10.- Valores de la contribución de Grupos  $C_i$  para la Estimación de  $C_i$  en micropoisés

Grupo	Contribución $C_i$
- $CH_2$	9.04
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2$ (1)	6.47
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH -$ (1)	2.67
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C$ (1)	- 1.53
= $CH_2$	7.68
= $CH -$ (1)	5.53
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C =$ (1)	1.73
$\equiv CH$	7.41
$\equiv C -$ (1)	5.24
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2$ (2)	6.91
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH -$ (2)	1.16
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C$ (2)	0.23
= $CH -$ (2)	5.90
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C =$ (2)	3.59
- F	4.46
- Cl	10.06
- Br	12.83
- OH (alcoholes)	7.96
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$ (1)	3.59
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C = O$ (1)	12.02
- CHO (aldehidos)	14.02
- COOH (ácidos)	18.65
- COO - (esteres)	13.41
- $NH_2$	9.71
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH$ (1)	3.68
= $N -$ (2)	4.97
- SH	18.13
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} S$ (2)	8.86

(1) Sin estar ligado a un anillo.

(2) Ligado a un anillo.

COMPOSICION DEL SISTEMA % mol	Temperatura °F		Presión psia	Dev. Abs. Prom. Btu/lb
	Min.	Max.		
43.4% N <sub>2</sub> - 56.6% CH <sub>4</sub>	250	250	2000	1.03
34.8% CH <sub>4</sub> - 5.2% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	250	250	2000	1.31
88.3% CH <sub>4</sub> - 11.7% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	250	250	2000	1.44
72.0% CH <sub>4</sub> - 28.0% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	250	250	2000	2.25
49.4% CH <sub>4</sub> - 50.6% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	250	250	2000	3.48
23.4% CH <sub>4</sub> - 76.6% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	250	250	2000	2.74
76.3% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 23.7% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	240	240	2000	1.80
49.8% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 50.2% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	240	240	2000	1.37
27.6% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 72.7% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	240	240	2000	1.92
36.6% CH <sub>4</sub> - 31.1% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 32.3% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	240	240	2000	1.74
79.3% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 20.7% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	280	680	1400	1.15
61.2% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 38.8% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	280	680	1400	1.40
38.5% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 61.5% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	300	680	1400	1.17
19.7% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 80.3% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	400	680	1400	2.91
80.9% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 19.1% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	75	600	1400	3.36
59.7% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 40.3% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	75	600	1400	3.59
39.2% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 60.8% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	75	600	1400	4.32
21.8% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 78.2% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	75	600	1400	3.03
50.0% CH <sub>4</sub> - 50.0% Tolueno	100	600	2500	2.04
20.0% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 20.2% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 59.8% Benceno	380	600	1400	2.26
33.3% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 33.4% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 33.3% Benceno	340	600	1400	2.35
60.1% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 20.0% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 19.9% Benceno	320	600	1400	2.32
Gas natural - Mezcla GNL	200	200	1000	1.66

Composición de Mezcla gas natural - GNL 0.6% N<sub>2</sub> - 95.79% CH<sub>4</sub> - 3.0% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> -  
- 0.39% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - 0.07% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> - 0.03% C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> - 0.01% C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> - 0.025% 3 metil pentano  
- 0.015% 2 metil hexano. 0.07% i C<sub>4</sub> H<sub>10</sub>

TABLA 2. II. PREDICION DE LA ENTALPIA DE MEZCLA UTILIZANDO LA ECUACION DE ESTADO HAN STARLING.<sup>(11)</sup>

TABLA 3.1 RESERVAS PROBADAS DE GAS NATURAL<sup>(19)</sup>

Países seleccionados  
(Miles de millones de pies cúbicos)

Países	World Oil	Petroleum	Oil and Gas Journal	
	31-12-81	Economist <sup>1</sup> 1°-01-79	1°-01-79	1°-01-80
URSS <sup>2</sup>	813,645	971,154	910,000	900,000
Irán	371,955	377,867	500,000	490,000
Estados Unidos	200,302	201,858	205,000	194,000
Argelia	122,002	104,884	105,000	132,000
Arabia Saudita	67,700	74,337	93,900	93,230
Canadá	62,697	66,073	59,000	85,500
México	58,935	60,847	32,000	59,000
Katar	58,499	11,018	40,000	60,000
Holanda	58,231	58,622	62,000	59,500
Nigeria	51,775	40,258	42,000	41,400
Venezuela	42,138	42,024	41,000	42,800
Kuwait	37,262	39,552	31,300	31,000
Libia	30,568	24,543	24,200	24,000
Malasia	29,194	16,880	17,000	17,000
Australia	28,193	29,946	31,000	31,000
Irak	26,660	27,898	27,800	27,500
China	26,000	24,967	25,000	25,000
Reino Unido	24,710	24,896	27,000	25,000
Indonesia	24,186	38,422	24,000	24,000
Pakistán	22,000	10,947	16,000	15,800
Abu Dhabi	18,737	27,545	20,000	19,000
Argentina	15,255	7,769	12,000	15,200
Noruega	14,331	16,703	24,000	23,500
Bangladesh	-	9,181	8,000	8,000
Brunei	6,842	7,769	8,000	7,700
Italia	6,354	7,062	8,000	-
Trinidad y Tobago	6,000	8,475	8,000	8,000
<b>TOTAL MUNDIAL</b>	<b>2.368,801</b>	<b>2.431,558</b>	<b>2.505,010</b>	<b>2.573,241</b>
Total OPEP	851,728 <sup>3</sup>	815,628	957,200	990,930
Total Medio Oriente	616,302	570,226	730,660	740,330
Total América	396,959	406,401	376,950	424,000
Total Europa Occidental	119,847	123,566	143,260	135,376
Total Europa del Este <sup>4</sup>	840,229	990,718	-	-
Total Africa	-	-	-	210,350
Total Asia/Pacífico	-	-	-	128,185

<sup>1</sup> Datos presentados en metros cúbicos y convertidos a pies cúbicos  $m^3 = 35.3147$  pies<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Reservas probadas, probables y potenciales.

<sup>3</sup> No incluye Sharjah.

<sup>4</sup> Incluye a la URSS.

TABLA 3.2 Relaciones de Reservas/Producción<sup>(21)</sup>

	Reservas/Producción Probadas (años)	Reservas/Producción Probadas y Potencia- les (años)
Estados Unidos de Norteamérica	10	61
Europa Occidental	24	53
Canadá	35	156
Medio Este	418	1247
México	72	244
Centro y Sudamérica	63	183
África	209	445
Asia	53	286
Europa Oriental (URSS)	54	176
Asia Comunista (China)	42	542
Promedio	49	169

TABLA 3.3 Crecimiento en la Producción  
de Gas Natural (20)  
1980 - 1990

	Producción en 1980 (tpc)	Crecimiento 1980 - 1985 ( % )	Crecimiento 1985 - 1990 ( % )
Estados Unidos de Norteamérica	19.4	- 0.5	0.0
Europa Occidental	6.6	2.5	1.0
Canada	2.5	4.5	1.8
Medio Este	1.8	9.3	3.3
México	0.9	12.5	9.5
Centro y Sudamérica	1.5	3.7	2.1
África	1.0	18.0	6.1
Asia	2.4	5.4	5.3
Europa Oriental (URSS)	17.2	4.4	4.5
Asia Comunista (China)	0.6	6.0	11.9
<b>Promedio Total</b>	<b>53.9</b>	<b>3.3</b>	<b>3.1</b>

TABLA 3.4 Crecimiento en el Consumo de Gas Natural  
 1980 - 1990 (21)

	Consumo en 1980 (tpc)	Crecimiento 1980 - 1985 ( % )	Crecimiento 1985 - 1990 ( % )
Estados Unidos de Norteamérica	20.4	0.5	0.6
Europa Occidental	7.7	3.9	2.4
Canadá	1.7	4.4	2.6
Medio Este	1.6	9.3	2.2
México	0.8	8.5	11.0
Centro y Sudamérica	1.5	3.7	0.0
África	0.5	2.0	2.0
Asia	2.6	4.1	5.0
Europa Oriental (URSS)	16.6	4.6	4.9
Asia Comunista (China)	0.6	6.0	12.0
Promedio Total	53.9	3.3	3.1

TABLA 3.5 Inportaciones Netas <sup>(2)</sup>  
 (trillones de pies cúbicos)

	<u>1980</u>	<u>1985</u>	<u>1990</u>
Estados Unidos de Norteamerica	0.9	2.0	2.7
Europa Occidental	1.1	1.8	2.6
Canada	- 0.8	- 1.0	- 1.0
Medio Este	- 0.2	- 0.3	- 0.5
México	- 0.1	- 0.4	- 0.5
Centro y Sudamerica	--	--	- 0.2
Africa	- 0.4	- 1.6	- 2.3
Asia	0.1	0.1	0.1
Europa Oriental (URSS)	- 0.6	- 0.6	- 0.9
Asia Comunista (China)	--	--	--

Tabla 5-1 . . PROPIEDADES DE LOS GLICOLES

PROPIEDAD	ETILEN GLICOL (EG)	DIETILEN GLICOL (DEG)	TRIEILEN GLICOL (TEG)	TETRAETILEN GLICOL (TEG)
Formula	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Peso molecular	62.1	106.1	150.2	194.2
Punto de ebullición g 14.7 psia.	197.6°C (387.7°F)	245.8°C (474.74°F)	288.0°C (550.4°F)	314.0°C (597.2°F)
Temperatura de descomposición	329°F	328°F	404°F	-
Densidad g 77°F (25°C) lb/ft <sup>3</sup>	69.23	69.42	69.79	69.86
Punto de congelación	-12.7°C (9.1°F)	-7.8°C (17.6°F)	-7.2°C (19.04°F)	-5.6°C (22.0°F)
Viscosidad abs, cp. g 77°F(25°C)	16.5	28.2	37.3	39.9
g 140°F(60°C)	5.08	7.6	9.6	10.2
Calor específico g 77°F(25°C), Btu/lb°F	0.58	0.55	0.53	0.52
Calor de vaporización Btu/lb (14.7 psia)	364	232	174	-

**Tabla 5-2... RESUMEN DE VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS LIQUIDOS PARA ABSORCION<sup>(2)</sup>**

LIQUIDO	VENTAJA	DESVENTAJA
Cloruro de calcio	Barato	Emulsifica con los condensados Corroe electrolíticamente Baja depresión en el punto de rocío 20-35°F Forma precipitados con el H <sub>2</sub> S
Cloruro de litio	Alta capacidad con respecto al agua Baja velocidad de corrosión No se hidroliza fácilmente Depresión en el punto de rocío	Costoso Las impurezas en grado comercial causan corrosión
10-30% MEA 60-85 % DEG 5-10% Agua	Elimina simultáneamente CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S y agua El Glicol reduce la tendencia de espuma de la amina Deshidrata y purifica el gas en una operación	Mayor acarreo que con el Teg. Propósitos prácticos limitados para deshidratar gas amargo A elevadas temperaturas de regeneración produce problemas de corrosión La depresión en el punto de rocío es menor que con el Teg.
Diétilen Glicol (DEG)	Poco acarreo en el gas No solidifica en soluciones concentradas Altamente higroscópico Estable en presencia de azufre, oxígeno y CO <sub>2</sub> a temperaturas de operación normal	Acarreo con el gas, mayor que con el Teg. No puede obtenerse una solución por encima de 95% tan fácilmente Menor depresión en el punto de rocío que con el Teg 30-60°F. Elevado costo inicial.
Triétilen Glicol (TEG)	No solidifica en soluciones concentradas Estable en presencia de azufre, oxígeno y CO <sub>2</sub> a temperaturas de operación normal Altamente higroscópico Puede regenerarse fácilmente a una concentración del 99 % Poco acarreo en el gas Alta depresión en el punto de rocío, 50-85°F.	Exhibe algo de tendencia de espuma en presencia de hidrocarburos líquidos ligeros, pudiendo añadirse agentes antiespumantes

Tabla 5-3 ...PROPIEDADES FISICAS IMPORTANTES DE LOS MATERIALES  
DISECANTE TIPICOS<sup>(2)</sup>

PROPIEDADES FISICAS	TIPO DE DISECANTE (PRODUCTO COMERCIAL.)					
	1..SILICA GEL	2..GRANULOS DE SILICA	3..ALUMINA ACTIVADA	4..ESFERAS DE GEL-ALUM.	5..BAUXITA ACTIVADA	6..TAMICES MOLECULARES
Densidad relativa	2.1-2.2	-	3.3	3.1-3.3	3.40	-
Densidad global, lb/cu ft (malla 4-8)	38-45	49	52-55	51-53	50-52	40-45
Porosidad promedio, %	50-65	-	51	65	35	-
Conductividad térmica Btu/(sq ft)(hr)(°F)(in)	- 1.0	- -	1.0 (100°F) 1.45 (200°F)	- -	1.09 (360°F, malla 4-8)	- -
Calor específico, Btu/(lb)(°F)	0.22	0.25	0.24	-	0.24	0.2
Contenido de agua (regenerada), %	4.5-7	-	6.5	6.0	4-6	varia
Temperatura de reactivación, °F	250-450	300-450	350-600	350-850†	350†	300-600
Forma de la partícula	granular	esferoidal	granular	esferoidal	granular	granulos cilindricos
Area superficial m <sup>2</sup> /g	-	650	210	390	-	-

**Tabla 5-4. ANALISIS QUIMICO  
DE LA SILICA GEL COMERCIAL <sup>(6)</sup>**

Silica ( $\text{SiO}_2$ )	99.71	%
Fierro como $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.03	%
Aluminio como $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.10	%
Titanio como $\text{TiO}_2$	0.09	%
Sodio como $\text{Na}_2\text{O}$	0.02	%
Calcio como $\text{CaO}$	0.01	%
Zirconio como $\text{ZrO}_2$	0.01	%
Trazas de otros elementos	0.03	%

**Tabla 5-5. ANALISIS DE ALUMINA  
ACTIVADA <sup>(6)</sup>**

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	92.00	%
Perdida de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )	6.50	%
Oxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	0.90	%
Oxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0.08	%

**Tabla 5-6. COMPOSICION DE LA BAUXITA ACTIVADA <sup>(6)</sup>**

$\text{Al}_2\text{O}_3$	70-75	%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3 - 4	%
$\text{SiO}_2$	11-12	%
$\text{TiO}_2$	3 - 4	%
Volátiles (agua)	4 - 6	%

Tabla 5-7.\_ TIPOS BASICOS DE TAMICES MOLECULARES DE LA UNION CARBIDE CORP.<sup>(6)</sup>

TIPO BASICO	DIAMETRO DE PORO NOMINAL °A	DENSIDAD GLOBAL DEL GRANULO lb/cu ft.	CAPACIDAD H <sub>2</sub> O (%/peso) *	MOLECULAS ADSORBIDAS T	MOLECULAS EXCLUIDAS	APLICACIONES COMUNES
3 A	3	47	20	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>	Etano y mayores	Deshidratación de hidrocarburos insaturados.
4 A	4	45	22	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano y mayores	Disecante en sistemas de refrigeración Disecante de hidrocarburos saturados
5 A	5	43	21.5	n - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH,	Anillos compuestos de 4 carbonos y mayores	Separa los n-parafinas de hidrocarburos ramificados y ciclicos
10 X	8	36	28	Isoparafinas y olefinas	Di-n-butilamina	Separa los hidrocarburos aromáticos
13 X	10	38	28.5	Di-n-propilamina	(C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N y mayores	Coadsorción de H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub>

\* lbs H<sub>2</sub>O/100lbs de adsorbente activado a una presión parcial de 0.34 psia y 77° F.

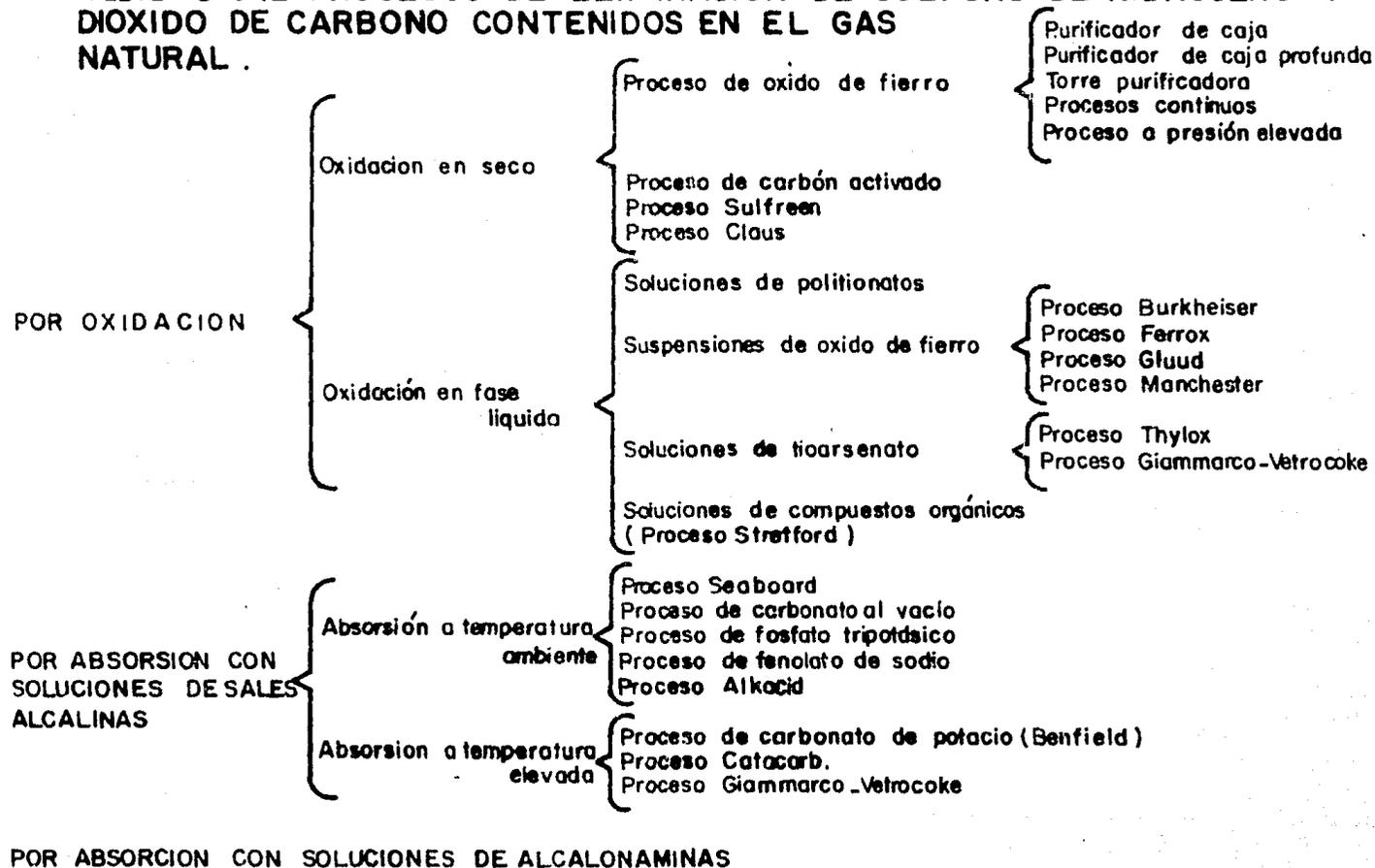
T. Cada tipo adsorbe los compuestos listados más los que le preceden.

**Tabla 5-8 ... POSICION DE LAS VALVULAS DE LA PLANTA DE DESHIDRATACION DE LA Fig. 5-4 DURANTE LOS CICLOS DE OPERACION \* (6)**

VALVULA N°	LECHO N° 1 EN SERVICIO DE DESHIDRATACION		LECHO N° 2 EN SERVICIO DE DESHIDRATACION	
	LECHO N° 2		LECHO N° 1	
	Regeneración	Enfriamiento	Regeneración	Enfriamiento
1	O	O	C	C
2	C	C	O	C
3	C	C	C	O
4	O	O	C	C
5	C	C	C	O
6	C	C	O	C
7	C	C	O	O
8	O	C	C	C
9	C	O	C	C
10	C	C	O	O
11	C	O	C	C
12	O	C	C	C

\*C = Cerrado, O = Abierto

**Tabla 5.9... PROCESOS DE ELIMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO Y DIOXIDO DE CARBONO CONTENIDOS EN EL GAS NATURAL .**



**Tabla. 5-10. \_ PROPIEDADES FISICAS DE LAS  
ETANOLAMINAS<sup>(1)</sup>**

PROPIEDAD	MEA <sup>*</sup>	DEA <sup>*</sup>	TEA <sup>*</sup>	M DEA <sup>*</sup>	DIPA <sup>*</sup>	DGA <sup>**</sup>
Peso molecular	6.09	105.14	149.19	119.17	133.19	105.14
Densidad relativa, 20/20°C	1.0179	1.0919 30/20°C	1.1259	1.0418	0.9890 45/20°C	1.0550
Punto de ebullición (°C) °F	760 mmHg (171) 339.8 50 mmHg (100) 212 10 mmHg (69) 156.2	decomp (187) 368.6 (150) 302	(360) 680 (244) 471.2 (208) 406.4	(247.2) 477 (164) 327.2 (128) 262.4	(248.7) 479.6 (167) 326.6 (133) 271.4	(221) 429.8 — —
Presión de vapor, mmHg a 68°F	0.36	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Punto de congelación (°C) °F	(10.5) 50.9	(28) 82.4	(21.2) 70.1	(-21) -5.8	(42) 107.6	(-9.5) 14.9
Solubilidad en agua, % en peso a 68°C	Completo	96.4	Completo	Completo	87	Completo
Viscosidad absoluta, cps a 68°F	24.1	380(30°) 86°	1013	101	198(45°C) 113	26(24°C) 75
Calor de vaporización, Btu/lbs a 14.7 psia	355	288 (23mm) (168.5°C) 335°F	230	223	184.5	219.1
Costo aproximado \$US/lb	0.47	0.48	0.49	0.97	0.44	0.68

\*Datos de Union Carbide Chemicals Company

\*\*Datos de Jefferson Chemical Company, Inc.