

16
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

PROCESOS PARA LA REDUCCION DEL CONTENIDO
DE ACIDO SULFHIDRICO EN EL PETROLEO CRUDO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE.

INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A N.

ERNESTO JESUS LECUONA VERA

EDUARDO MENA BELTRAN

DIRECTOR DE TESIS. M.I. JOSE ANGEL GOMEZ CABRERA

MEXICO. D. F.

1998



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

259087



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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION
60-I-007

**SRS. ERNESTO JESUS LECUONA VERA
EDUARDO MENA BELTRAN**
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor M. en I. José Angel Gómez Cabrera y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero :

**PROCESOS PARA LA REDUCCION DEL CONTENIDO DE ACIDO SULFHIDRICO EN
EL PETROLEO CRUDO**

- I CONCEPTOS FUNDAMENTALES**
- II ANTECEDENTES DEL H₂S**
- III PROCESOS DE ESTABILIZACION Y REDUCCION DEL H₂S EN EL
PETROLEO CRUDO**
- IV ASPECTOS TECNICOS Y ECONOMICOS EN LA REDUCCION DEL
CONTENIDO DE H₂S EN EL PETROLEO CRUDO**
- V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
BIBLIOGRAFIA**

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, a 16 de febrero de 1998
EL DIRECTOR


ING. JOSE MANUEL COVARRUBIAS SOLIS

JMCS*RLR*gtg

“UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO”
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA
DEPARTAMENTO DE EXPLOTACIÓN DEL PETRÓLEO

Tema de Tesis:

“PROCESOS PARA LA REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE ÁCIDO SULFÚRICO EN EL PETRÓLEO CRUDO”.

Integrantes:

Lecuona Vera Ernesto Jesús.

Mena Beltrán Eduardo.

Sinodales:

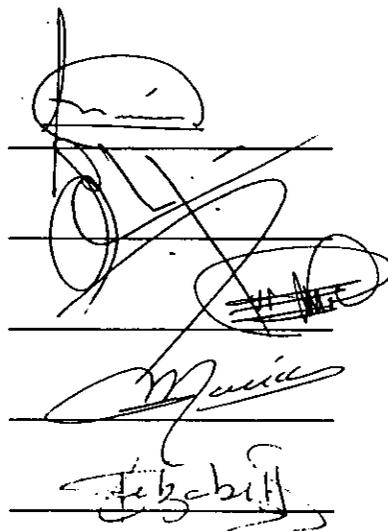
Presidente: M.I. Néstor Martínez Romero.

Vocal: M.I. José Ángel Gómez Cabrera.

Secretario: M.I. Maximino Meza Meza.

1° Suplente: Ing. Salvador Macías Herrera.

2° Suplente: Dra. Jetzabeth Ramírez Sabag



The image shows four handwritten signatures written over a series of horizontal lines. The signatures are: 1. A signature that appears to be 'Néstor Martínez Romero' (President). 2. A signature that appears to be 'José Ángel Gómez Cabrera' (Vocal). 3. A signature that appears to be 'Maximino Meza Meza' (Secretario). 4. A signature that appears to be 'Jetzabeth Ramírez Sabag' (2° Suplente).

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y especialmente a la Facultad de Ingeniería por brindarnos la oportunidad de ser Profesionistas.

A nuestro Director de Tesis:

M.I. José Ángel Gómez Cabrera por la amistad y ayuda brindada en todo momento para poder lograr éste objetivo. Gracias.

A todos los profesores, por su profesionalismo y entusiasmo en la formación de profesionistas competentes; en especial al Ing. Juan de la Cruz Clavel López por su gran apoyo incondicional que siempre nos brindó durante la realización de éste trabajo.

A nuestros compañeros y amigos de la Subdirección de Exploración y Producción del Instituto Mexicano del Petróleo Ing. Juan de la Cruz Clavel López, Ing. Ana Bertha González Moreno, Ing. Juan Ayala Odilón, Biol. Virginia Quintana Reyna, Ing. Alma Rosa Zárate Ruiz, Ing. Luis Manuel Pizano Gallardo, quienes nos facilitaron material para la realización de éste trabajo. Gracias por su amistad y apoyo.

EDUARDO Y ERNESTO

AGRADECIMIENTOS

A Dios por todo lo hermoso que he recibido de él.

A Lorenita quien ha formado parte fundamental en la realización de todas mis metas, ha sido mi complemento y me ha dado fuerzas para seguir adelante. Gracias por el amor y el apoyo que me has brindado en todo momento. TE AMO.

A mis Padres:

Ernesto Lecuona Flores.

Ma. De Lourdes Vera de Lecuona.

Porque me han enseñado a luchar en la vida, por haber infundido en mí el hábito del estudio, por su dedicación y cuidados y por haberme dado la herencia más valiosa, mis estudios. Los Quiero Mucho.

También dedico en especial éste logro a mis suegros:

Jaime Castañón Castillo.

Ma. Elena Reséndiz de Castañón.

Con quienes cuento incondicionalmente, han confiado en mí y por haberme apoyado en la realización de éste trabajo. Gracias por todo.

Con mucho cariño a mis hermanos y cuñados Jaime y Marisela, Manolo y Jenifer, Andrés y Perlita, Gerardo y Laura, Armando y Xóchitl, Pedro y Miriam, Daniel y Ericka, René y Nallely.

A mis sobrinos a quienes espero que les sirva como ejemplo para su superación Israel, Samantha, Estephanie, Edith, Andresito, Gerardito, Evelin, Tania, Rodrigo.

A mis tíos y primos por su apoyo.

A Eduardo Mena Beltrán quien ha sido un buen amigo y compañero y por compartir conmigo ésta experiencia; la realización de nuestra tesis profesional.

A mis amigos porque hemos caminado juntos hasta ésta meta que hoy es realidad, gracias por su apoyo José Luis y Juan Carlos Peña Chaparro, Leonel De Jesús Rodríguez, Pedro Lugo García, Daniel Román Escobar, Gerardo Madrigal Ferrer, Ing. Néstor Martínez Romero, Ing. Enrique Garduño Navarro, Ing. Carlos Balderas Joers, Ing. Adán Rodríguez Covarrubias, Ing. Manuel Garcini Roldán, Ing. Noel Santamaría Guevara, Ing. Félix Bautista Torres, Ing. Alfonso Ortiz Flores y a tantos amigos que es imposible mencionar. Gracias.

ERNESTO

AGRADECIMIENTOS

A Dios:

Por enseñarme lo maravilloso que es la vida y darme todo lo que tengo.

A mis padres:

Ciro Mena Tinoco.

Sofía Beltrán Juárez.

Por el gran esfuerzo que han realizado por sacarme adelante, por confiar en mí, por haber infundido en mí los hábitos de estudio y superación, y por todo el amor que me han dado. Gracias por esta herencia que me dan, mis estudios; los quiero mucho.

A mi Novia:

Martene Salazar Mena.

Por ser siempre tú y por todo el amor, confianza y apoyo que me has brindado, éste logro es de los dos; TE AMO.

A mis hermanas y cuñados:

Elia y Salvador.

Rosa y Cesar.

Alba y Mario.

Por estar siempre conmigo y comprenderme, por que ustedes son parte de lo que soy; gracias.

A mi tío:

Constantino Beltrán Juárez.

Por que supiste comprenderme y apoyarme cuando te necesite y por ser un ejemplo para mí; gracias.

A mis abuelos:

Rosa Juárez y Brigido Beltrán.

Por brindarme todo su amor y cariño; los quiero mucho.

A mis sobrinos:

Juan, Alejandro, Axel; Yesica, Virginia, Yaquelin; Brenda, que éste trabajo sea un ejemplo a seguir para ustedes.

A mi pequeña hermana:

Nancy Mena Beltrán.

A ti, que eres tan frágil y delicada, a quien quiero mucho, puedes contar conmigo; te quiero mucho.

A Ernesto Lecuona Vera:

A ti por que nos conocemos desde que iniciamos la licenciatura, por ser un gran amigo y compañero, y ahora por tener la experiencia de realizar la tesis juntos; Gracias.

En especial a mis suegros:

Arturo Salazar.

Leonor Mena de Salazar

A mi cuñado:

Roberto Salazar Mena.

Por su apoyo y comprensión, por brindarme su confianza y amistad, y por que sé que puedo contar con ustedes; Gracias.

A mis amigos y compañeros:

Juan Carlos y José Luis Peña Chaparro, Pedro Lugo García, Leonel De Jesús Rodríguez, Daniel Roman Escobar, Ing. Juan de la Cruz Clavel, Ing. Enrique Garduño Navarro, Ing. Nestor Martinez Romero, Ing. Carlos Balderas Joers, Ing. Adán Rodríguez covarrubias, y a tantos amigos que es difícil de mencionar a todos, por brindarme su amistad y compañerismo, por todo lo que hemos vivido juntos y por que éste logro lo comparto con ustedes; Gracias.

A todos ustedes gracias por confiar en mi.

EDUARDO.

INDICE GENERAL

	PAG.
- INTRODUCCION.	1
I. CONCEPTOS FUNDAMENTALES.	10
II. ANTECEDENTES DEL H ₂ S.	25
II.1 PROPIEDADES FISICAS DEL SULFURO DE HIDROGENO.	26
- CARACTERISTICAS ESENCIALES.	
- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CONCENTRACION DE H ₂ S EN LA FASE LIQUIDA.	
- MUESTREO PARA EL ANALISIS DEL SULFURO DE HIDROGENO.	
II.2 ANALISIS DEL SULFURO DE HIDROGENO .	30
-METODOS PARA MEDIR LA CANTIDAD DE H ₂ S.	
- DETECCION DEL ACIDO SULFHIDRICO.	
-METODO DE DETECCION DEL ACIDO SULFHIDRICO EN EL EQUIPO SUPERFICIAL.	
II.3 FORMACION DEL SULFURO DE HIDROGENO EN ACEITES RESIDUALES.	41
II.4 CROMATOGRAFO DE GAS/ ESPECTROMETRO DE MASA.	42
- INTRODUCCION.	
- APARATOS.	
- PROCEDIMIENTO.	
II.5 DETECTOR FOTOMETRICO DE FLAMA / CROMATOGRAFO DE GAS.	44
- INTRODUCCION.	
- APARATOS.	
- PROCEDIMIENTO.	
II.6 SULFURO DE HIDROGENO EN ACEITES RESIDUALES Y EN FASE VAPOR EN EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO.	46

II.7 PRUEBA DE LA RELACION DE CONCENTRACION DE H ₂ S FASE LIQUIDA / FASE VAPOR.	47
- DISCUSION.	
- CONCLUSION.	
II.8 EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO DEL SULFURO DE HIDROGENO.	51
II.9 MUESTREO DE ACEITES RESIDUALES.	54
II.10 TRATAMIENTO ADICIONAL DE LOS ACEITES RESIDUALES.	55
II.11 CONTAMINACION POR H ₂ S DE PRODUCTOS DE REFINACION.	56
-PRESENCIA DEL SULFURO DE HIDROGENO DURANTE EL PROCESO DE REFINACION.	
II.12 SEGURIDAD DEL PERSONAL E INSTALACIONES.	60
- LIMITES, ESTANDARES Y ESPECIFICACIONES PARA EL H ₂ S.	
-EXPOSICION AL SULFURO DE HIDROGENO.	
- DETECCION DEL ACIDO SULFHIDRICO.	
- PREVENCIÓN Y CONTROL DE OPERACIONES EN PRESENCIA DE H ₂ S.	
- PROGRAMAS DE CONTINGENCIA.	
- RECOMENDACIONES API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE) PARA LA PREPARACION DEL LUGAR.	
-EQUIPO DE PROTECCION PARA EL PERSONAL E INFORMACION DE LOS RIESGOS EN EL MANEJO DEL H ₂ S.	

III. PROCESOS DE ESTABILIZACION Y REDUCCION DE H₂S EN EL PETROLEO CRUDO.

III.1 TRATAMIENTO FISICO.	69
III.1.A SEPARACION MULTI-ETAPA CON TANQUE ELEVADO (CASO BASE)	71
III.1.B SISTEMAS DE SEPARACION POR INCREMENTO DE TEMPERATURA.	74
III.1.C PROCESO DE ESTABILIZACION POR TORRE DE DESTILACION. - DESCRIPCION DEL EQUIPO DE DESTILACION.	76
III.1.D PROCESO DE ESTABILIZACION CON PRESION DE VACIO. -DESCRIPCION DEL PROCESO DE ESTABILIZACION CON PRESION DE VACIO.	85
III.1.E PROCESO DE ESTABILIZACION POR EXCITACION ULTRASONICA.	89
III.1.F EVALUACION DE LOS METODOS DE ESTABILIZACION DE ACEITE CRUDO.	91
III.2 TRATAMIENTO QUIMICO.	92
III.2.A SECUESTRANTES QUIMICOS.	92
III.2.B ADITIVOS TRATADORES DE H ₂ S EN PRODUCTOS DE REFINACION.	95
III.2.C USO DE AMONIACO PARA NEUTRALIZAR EL H ₂ S.	98

IV. ASPECTOS TECNICOS Y ECONOMICOS EN LA REDUCCION DEL CONTENIDO DE H₂S EN EL PETROLEO CRUDO.

IV.1 PROCESO PROPUESTO CON TRATAMIENTO QUIMICO UTILIZANDO SECUESTRANTES QUIMICOS.	104
IV.2 PROCESO PROPUESTO PARA LA GENERACION DE VACIO UTILIZANDO SOPLADORES.	108
IV.3 PROCESO PROPUESTO PARA LA GENERACION DE VACIO UTILIZANDO EYECTORES.	117
IV.4 EVALUACIÓN ECONOMICA DE LAS ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO DEL PETROLEO CRUDO.	122
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	123
- NOMENCLATURA.	I
- REFERENCIAS.	VII

INTRODUCCION

Actualmente, la producción de crudo promedio en nuestro país es de 2.858 MMBD (millones de barriles diarios), con aportaciones del 47.3 por ciento de la Región Marina Noreste, 27.3 de la Región Marina Suroeste, 22 por ciento de la Sur y 3.4 por ciento de la Norte. Esta producción constituye el volumen más alto en la historia de Petróleos Mexicanos⁽¹⁾.

En Pémex Exploración y Producción (PEP) las inversiones se han orientado hacia tres aspectos fundamentales: lograr incrementos en la producción, mejorar la cartera de proyectos y aumentar la confiabilidad del sistema de producción.⁽¹⁾

En su programa de incorporación de reservas se consideran los proyectos en los que ya han sido descubiertos yacimientos con reservas probadas haciendo inversiones de menor riesgo. Su objetivo consiste en incrementar los volúmenes de reservas probadas, jerarquizándolos con base al riesgo geológico, a la reserva media estimada y al valor económico. Este programa se integra con 24 proyectos, 19 terrestres y 5 marinos. La mayoría de ellos han sido explotados por varias décadas, sin embargo, no todos alcanzan su etapa de madurez, como son los ubicados en la Sonda de Campeche, en Chiapas-Tabasco y en la Cuenca de Burgos.⁽¹⁾

PEP estableció como su visión a largo plazo, ser reconocida como una empresa de alta productividad en la incorporación de reservas y en la producción y manejo de hidrocarburos, comprometida con el desarrollo y bienestar de su personal y siempre respetuosa de las comunidades y entorno ecológico donde opera.⁽¹⁾

La protección del medio ambiente se ha incrementado en las actividades de PEP y toma una mayor relevancia en años recientes. Se ha puesto especial atención a las actividades petroleras realizadas costa afuera en la plataforma

Referencias al final del trabajo.

continental de la Sonda de Campeche, toda vez que en esa región se obtiene gran parte de la producción nacional de hidrocarburos. ⁽¹⁾

Uno de los objetivos a alcanzar por PEMEX es maximizar la recuperación del valor económico de los yacimientos, por medio de la optimización en las condiciones de explotación y manejo de los crudos, para que México capte una mayor cantidad de divisas. Por lo anterior, Pemex Exploración y Producción se ha dado a la tarea de obtener la más alta eficiencia en los procesos para maximizar el valor económico y calidad de sus productos y así poder ampliar su cartera de clientes para la venta del petróleo crudo, el cual debe cumplir con exigentes normas de calidad.

Como ya se mencionó, México requiere ampliar mercados hacia clientes externos por el lado de la costa del Pacífico, para lo cual se tiene que mejorar la calidad de este producto ya que de no ser así, se estaría a merced de otras empresas petroleras que competirían con un producto de mayor calidad que el crudo Mexicano. Para poder realizar lo anterior, es necesario elevar la calidad del crudo Mexicano, eliminando algunas de las impurezas que contiene el crudo, como por ejemplo el agua, las sales, y en el caso que ocupa el presente análisis, el ácido sulfhídrico (H_2S).

Tradicionalmente en PEP, la preocupación para el acondicionamiento del crudo para su comercialización, lleva a la implantación de procesos de estabilización y deshidratación para cumplir especificaciones de agua, sal y presión de vapor. Sin embargo, la necesidad de abrir nuevos mercados ha orillado a satisfacer otros requerimientos cualitativos en los crudos, por su volumen de producción y rendimiento de utilidades que aporta al Estado, siendo necesario la implantación de un proceso de reducción del contenido de H_2S , para su factible comercialización.

El H_2S es un gas altamente indeseable, ya que por sus propiedades físicas y químicas, es tóxico, corrosivo y causa una disminución en la calidad del aire. En la industria Petrolera a nivel mundial se presenta en las fases de explotación, transporte, almacenamiento, manejo, distribución y procesamiento. Existen tipos de deterioros y ataques por compuestos de azufre. Destaca el sulfuro de hidrógeno por su actividad.

Como se ha mencionado, los problemas que provocan estos fluidos amargos se han presentado en todas las fases de la industria petrolera, mientras que su manejo ha sido común para algunos productores de aceite.

A lo largo del tiempo se han reportado diversos problemas por la presencia del H_2S : corrosión que provoca agrietamiento en presencia de esfuerzos e inducidos por hidrógeno, reducción de la vida útil del equipo y tuberías en la industria del petróleo como resultado del ataque a los materiales por la acción de fluidos amargos, provocando graves problemas que afectan no sólo al equipo, sino también al personal y el medio ambiente que lo rodea. Otro aspecto importante es el efecto de estos fluidos amargos sobre la comercialización de los aceites crudos. Ya que provoca que su venta sea cada vez más complicada, teniéndose que comercializar este crudo con menor valor.

El análisis que se propone a continuación, trata de resumir los estudios que han realizado diversos investigadores trabajando en procesos tecnológicos para la eliminación de contaminantes en el petróleo crudo, enfocándonos en este caso a un petróleo crudo de densidad relativamente alta, para el cual se supone que se tiene este problema, que de ser solucionado, podría incrementar su calidad y por ende, su valor comercial.

El desarrollo de esta tesis abarca diversos aspectos referidos al petróleo crudo, mostrando una semblanza acerca de su producción, manejo y tratamiento en instalaciones superficiales.

Otros aspectos que se incluyen en este trabajo, son el análisis de diversas alternativas de tratamiento, describiendo de manera detallada a más importantes y haciendo una preselección de los procesos que puedan ser de mayor utilidad; la solución del tratamiento que se considerará el óptimo para el petróleo crudo, proporcionando algunas recomendaciones para su instalación, operación y mantenimiento, tomando en cuenta los aspectos de seguridad industrial y protección a las instalaciones.

Para tener estas expectativas de mercado de un petróleo crudo y mayores posibilidades para su venta, se deberá cumplir con dichas especificaciones de calidad. En virtud de que el ácido sulfhídrico es un gas altamente contaminante, que degrada la calidad del medio ambiente, está regulado por normas estrictas a nivel internacional. Este gas es congénito al crudo pero se puede obtener durante algún proceso químico, por lo que debe de prestársele la debida atención a su origen y así poder implantar las medidas de control.

Generalmente, mediante el proceso normal de estabilización se remueve parte de dicho gas; sin embargo, es necesario darle un tratamiento adicional. El presente trabajo de tesis propone un tratamiento dentro de una gama de alternativas que permiten eliminar o reducir satisfactoriamente este gas e incrementar la calidad del crudo para mejorar los niveles de ingresos en sus transacciones comerciales.

Algunas veces se aprueba un sistema o un proyecto que no es óptimo, y por ello se pierde tiempo y dinero para corregir los errores que se presentan. Por lo cual se deben considerar todos y cada uno de los factores que influyen en el proyecto. La operación exitosa del proyecto dependerá de la buena planeación y supervisión de la obra.

Para realizar la presente tesis se investigó en bibliotecas, centros de información, e instituciones de enseñanza superior contando con el apoyo del personal académico de la U.N.A.M y del I.P.N, así como de investigadores del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), cuyo incondicional apoyo constituyó un pilar para la realización de tesis, además se contó con la colaboración de los especialistas de la Gerencia de Enlace Comercial de PEP.

Este trabajo, consta de cinco capítulos, que básicamente contienen lo siguiente:

Se abarcan los conceptos fundamentales utilizados en la tesis, necesarios para comprender los procesos que se mencionarán en los capítulos posteriores, así como utilizados en la industria petrolera.

Previo al análisis de los procesos de reducción del ácido sulfhídrico, se presentan los antecedentes que a su respecto se conocen, es decir, sus propiedades físicas, los métodos conocidos para su detección (cualitativa y cuantitativa), los límites, estándares y especificaciones permitidas en los contratos de compra venta, así como aspectos de seguridad de las instalaciones y principalmente del personal.

También se describen los procesos utilizados para la estabilización del petróleo crudo y la reducción del contenido de ácido sulfhídrico en el mismo, así como el equipo utilizado en cada proceso y su factibilidad técnica y económica.

Existen diversos procesos para la estabilización del petróleo crudo; sin embargo, en este trabajo se consideraron los procesos que a continuación se mencionan, por ser los más factibles a ser utilizados en la producción nacional de hidrocarburos:

- **Separación multietapa con tanque elevado:** Este proceso es el que actualmente se tiene en las instalaciones de producción, pero presenta el problema de la vaporización del crudo en el tanque de almacenamiento, generando mermas en la recuperación de petróleo crudo, una estabilización no adecuada, así como no cumplir con el contenido de H_2S en el petróleo crudo (menor de 70 ppm) que se especifica en los contratos de venta, así mismo provoca impacto al medio ambiente.
- **Proceso por incremento de temperatura:** La recuperación de aceite por este proceso puede ser tan alto como en el proceso de reducción de presión, pero presenta el inconveniente de necesitar separadores trifásicos para evitar las incrustaciones de sales, provocadas por el agua que se encuentra en el crudo, así como equipo para incrementar la temperatura y estabilizar el aceite crudo.
- Por otra parte, se requiere de un proceso de estabilización de los condensados utilizando una torre de destilación de dimensiones relativamente pequeñas.
- **La estabilización por torre de destilación:** Es otro de los procesos en que la recuperación de aceite crudo es relativamente alta, pero debido a que es necesario una torre estabilizadora de grandes dimensiones o varias de menor tamaño para poder estabilizar el petróleo, lo cual es técnicamente complejo y económicamente no resulta factible llevarlo a cabo cuando se manejan altos gastos de producción. Por lo anterior, es recomendable efectuar un análisis económico para cada caso que se presente.
- **El proceso de estabilización con presión de vacío:** Este proceso presenta una gran recuperación de hidrocarburos líquidos de la mayor calidad posible, al igual que en el proceso de torre estabilizadora y de transferencia de calor, ya que también cuenta con un proceso de estabilización de condensados utilizando torre de destilación, presentando la ventaja de no tener pérdidas por la emanación de vapores, siendo uno de los procesos propuestos para realizar su evaluación económica. Este proceso es recomendable cuando se presenta

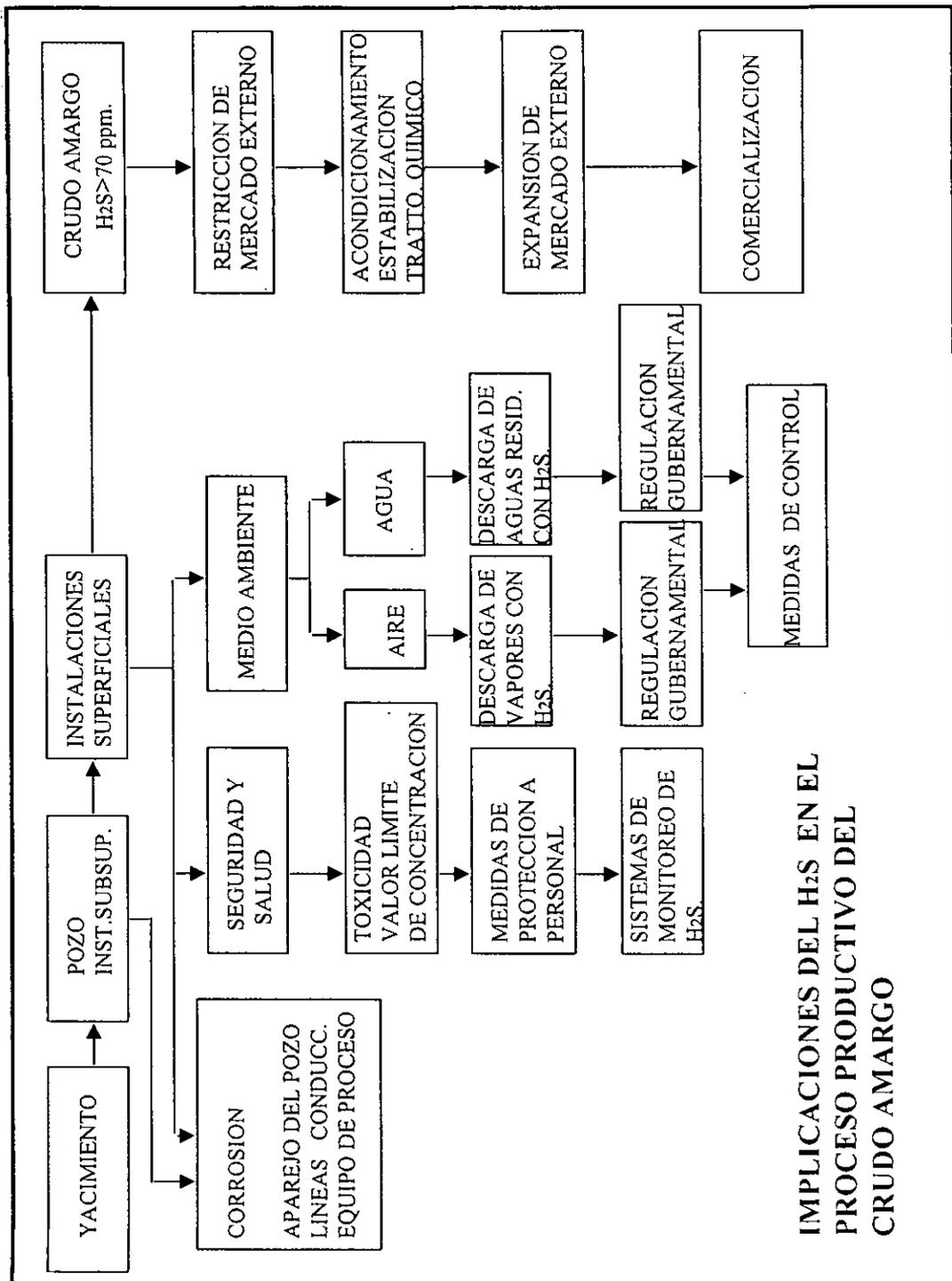
una producción relativamente alta, además de tener una baja relación de solubilidad.

- **Proceso de estabilización por excitación ultrasónica:** Este proceso se encuentra en etapa de experimentación, por lo que es necesario realizar pruebas piloto para medir su eficiencia; teniendo en cuenta que no existen trabajos anteriores empleando esta tecnología (al menos no aplicados a la industria petrolera), es necesario definir los alcances y beneficios de este proceso para poder aplicarlo a la estabilización del petróleo crudo.
- **Secuestrantes químicos reductores del contenido de H₂S en el petróleo crudo:** En este proceso se utilizan secuestrantes químicos para reducir el contenido de ácido sulfhídrico en el petróleo crudo. Debido a que se requieren grandes volúmenes de este producto, se incrementan los costos de producción, por lo que se considera no factible económicamente.

Por otra parte, todos los procesos mencionados deben ir acompañados por la separación multietapa antes de llegar a la etapa de estabilización.

El objetivo fundamental de este trabajo es reducir el contenido de ácido sulfhídrico en el petróleo crudo, a niveles inferiores de 70 ppm., por lo que encontrar el proceso más recomendable económicamente es lo fundamental en este capítulo. Para lograr esto fue necesario realizar la evaluación económica de los procesos seleccionados (estabilización con presión de vacío utilizando sopladores y eyectores, y secuestrantes químicos reductores de H₂S), considerando baterías de separación y una central de estabilización y tratamiento de petróleo crudo hipotéticos; llegando a la conclusión de que el proceso de mayor factibilidad técnica y económica es el proceso de estabilización con presión de vacío utilizando sopladores.

Al final se presentan las conclusiones a las que se llegó en el desarrollo de este trabajo, así como las ventajas y desventajas de los procesos evaluados.



IMPLICACIONES DEL H₂S EN EL PROCESO PRODUCTIVO DEL CRUDO AMARGO

CAPITULO I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

I. CONCEPTOS FUNDAMENTALES.

Algunos conceptos fundamentales utilizados en la industria petrolera concernientes a esta tesis son:

PETROLEO CRUDO.

Son los líquidos resultantes del proceso de separación y tratamiento, clasificado como una mezcla multicomponente de hidrocarburos e impurezas como son N_2 , CO_2 , H_2S y H_2O , cuya composición se obtiene mediante análisis de laboratorio.

PRESION DE VAPOR.

Es la presión que ejerce el vapor sobre su propio líquido cuando ambos se encuentran en equilibrio. El equilibrio se establece cuando el ritmo de evaporación de una sustancia es igual al ritmo de condensación de su vapor.

Cualquier líquido en un recipiente abierto, hierve cuando es calentado a una temperatura tal que su presión de vapor es la presión atmosférica. Inversamente, un líquido no hierve mientras que su presión de vapor es menor que dicha presión. De este modo, si la presión de vapor del aceite crudo en un tanque es menor que la presión atmosférica, no se presenta la evaporación. ⁽²⁾

El crudo es almacenado frecuentemente en tanques expuestos al calor del sol. La presión de vapor del aceite a la entrada al tanque puede ser menor a la atmosférica, de esta manera inicialmente no ocurre la vaporización; pero como el tanque absorbe el calor del medio ambiente, la presión del vapor del aceite se incrementa y puede llegar a ser mayor que la atmosférica, comenzando la evaporación.

Como se ha observado, la presión de vapor se incrementa cuando la temperatura se eleva. Una mezcla de hidrocarburos que tiene una presión de vapor menor que la presión atmosférica, puede entrar a un tanque atmosférico sin que ocurra la vaporización. Sin embargo, si los líquidos absorben el suficiente calor del medio para incrementar su temperatura hasta el punto en el cual su presión de vapor alcanza la presión atmosférica, comenzará la vaporización. Así, la presión de vapor de un líquido que está entrando en el tanque, debe ser lo suficientemente baja para que no ocurra vaporización si es calentado durante su almacenamiento o su transporte al destino final. ⁽²⁾

EQUILIBRIO VAPOR – LIQUIDO.

Cantidad de moléculas que se vaporizan es igual a la cantidad de moléculas que se condensan.

DENSIDAD API.

En el mercado se prefieren los crudos ligeros por su valor, por consiguiente se tratará de alcanzar un grado API tan alto como sea posible, ya que lo que se busca es dejar en el aceite la mayor cantidad de componentes ligeros. Se puede atribuir al crudo un valor comercial adicional, por cada grado API que se logra aumentar.

$$^{\circ}\text{API} = 141.5/\gamma_o - 131.5$$

ESTABILIZACION DE CRUDO.

Ajuste de la Presión de Vapor Reid del crudo a un nivel tal que no se experimente la vaporización del petróleo crudo en el tanque de almacenamiento a la temperatura máxima probable que se pueda presentar en el mismo.

Independientemente del proceso de separación utilizado, la estabilización de los hidrocarburos líquidos es necesaria a fin de que no experimenten pérdidas substanciales por vaporización, al transportarlos o almacenarlos a condiciones superficiales. Por lo tanto la estabilización se realiza considerando el concepto de

presión de vapor, y no es más que un ajuste de ésta, de tal manera que sea menor que la atmosférica a la temperatura máxima esperada.⁽²⁾

Cuando se desarrolló el estándar de la prueba PVR, se intentó contar con un procedimiento rápido y aproximado para determinar el grado de estabilidad de hidrocarburos líquidos y correlacionarlo con la presión de vapor verdadera.

CONDICIONES ESTANDAR.

Las condiciones estándar son definidas por los reglamentos de los Estados o Países por ejemplo, en el estado de Texas las condiciones base son: $p=14.65$ lb/pg² abs y $T=60$ °F, mientras que en Colorado son: $P=15.025$ lb/pg² abs y $T=60$ °F. En México se consideran $P=14.69$ lb/pg² abs y $T=60$ °F.

DENSIDAD RELATIVA DE UN GAS.

Es el peso molecular de un gas entre el peso molecular del aire, el cual es de 28.97 lb/lb mol. El metano, con un peso molecular de 16.04 lb/lb mol, tiene una densidad relativa de $16.04/28.97 = 0.55$.

$$\gamma_g = PM_g / PM_{\text{aire}}$$

ENCOGIMIENTO.

Es la disminución de un volumen que experimenta una fase líquida por efecto de la liberación del gas disuelto y por su contracción térmica. El factor de encogimiento es el recíproco del factor de volumen.

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD.

Se denomina también factor de desviación o factor de supercompresibilidad. Es un factor que se introduce a la ley de los gases ideales para tomar en cuenta la desviación que experimenta un gas real con respecto a un gas ideal, es decir $PV=ZnR(T+460)$, donde Z es el factor de compresibilidad.

FACTOR DE VOLUMEN DEL GAS.

Se define como el volumen de una masa de gas medido a presión y temperatura del yacimiento o de escurrimiento, dividido por el volumen de la misma masa de gas medido a condiciones estándar.

$$B_g = V_{g @ c.y} / V_{g @ c.s}$$

FACTOR DE VOLUMEN DE UN LIQUIDO.

Es la relación del volumen de un líquido, medido a condiciones de yacimiento o de escurrimiento, con el volumen de dicho líquido medido en el tanque de almacenamiento (a condiciones estándar), después de pasar por los separadores.

$$B_o = V_{o @ c.y} / V_{o @ c.s}$$

FASE.

Cantidad de materia homogénea tanto en composición química como en estructura física. Los sistemas de hidrocarburos generalmente se presentan en dos fases: gaseosa y líquida.

GAS DISUELTO.

Es el conjunto de hidrocarburos que a condiciones atmosféricas constituyen un gas, pero que forman parte de la fase líquida a ciertas condiciones de yacimiento o de flujo.

MOLE.

Es el peso molecular de un compuesto o el peso atómico de un elemento expresado en gramos-mol.

RELACION GAS-ACEITE.

Son los pies cúbicos de gas producido por cada barril de aceite producido, medidos ambos volúmenes a condiciones estándar. Las condiciones de separación como presión, temperatura y etapas, afectan el valor de dicha relación.

$$RGA = Vg @ c.s / Vo @ c.s$$

RELACION DE SOLUBILIDAD.

Son los pies cúbicos de gas disuelto en el aceite a ciertas condiciones de presión y temperatura, por cada barril de aceite en el tanque, medidos ambos volúmenes a condiciones estándar.

CATALISIS.

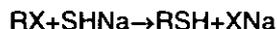
Efecto producido por una sustancia (catalizador) que al añadirse a otra produce una reacción química que aumenta o disminuye su velocidad, sin consumirse en el proceso. En una reacción $A \rightarrow C$, la adición de un catalizador X proporciona un camino que varía la velocidad según $A+X \rightarrow B$ y $B \rightarrow C+X$. Al regenerarse X puede intervenir nuevamente en el proceso.

MERCAPTANO.

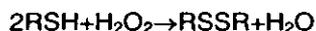
Compuesto orgánico derivado del azufre. El grupo fundamental es SH, análogo al OH de los alcoholes. Se denominan también tioalcoholes. Generalmente tienen olor pestilente.

Obtención:

- Derivados halogenados+ bisulfuro sódico



Propiedades: Son reductores. Con agua oxigenada forman disulfuros.



CONTENIDO DE H₂S.

El azufre presente en el aceite crudo debe ser eliminado, ya que al contacto con el agua produce sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico. En las instalaciones de proceso y líneas de conducción produce corrosión, mientras que en las personas causa desde simple irritación en los ojos hasta la muerte, dependiendo esto de la concentración y tiempo de exposición.

Las razones para eliminar el H₂S del crudo son numerosas, pero entre las más importantes están:

1. Es corrosivo para todos los metales normalmente en uso y asociado con sistemas de tuberías, aunque algunos metales son menos susceptibles a la corrosión que otros. Por ejemplo, se supone que el H₂S no es corrosivo en acero inoxidable, aunque esto no es completamente cierto, es aceptable para consideraciones generales. El bronce y aleaciones de bronce son altamente susceptibles a la corrosión del H₂S y no debe ser expuesto de ninguna manera al gas con contenido de H₂S.⁽³⁾
2. Es altamente tóxico.
3. El H₂S forma SO₂ en combustión, el cual es también altamente tóxico y corrosivo (los depósitos sólidos algunas veces observados alrededor de las salidas del quemador probablemente contengan grandes cantidades de SO₂).
4. Tanto el H₂S como el SO₂ emiten un olor desagradable, parecido al de los huevos podridos o al de un cerillo recién encendido.
5. Son altamente perjudiciales tanto para el equipo que lo maneje como para la gente expuesta a éste y el medio ambiente.
6. Comercialmente hablando, reduce el precio del crudo que lo contenga.

Es factible la eliminación casi total del ácido sulfhídrico mediante el uso de diversos procesos, entre ellos el uso de mallas moleculares, pero por su alto costo, no sería económicamente factible su uso. Como ya se mencionó, existen razones obvias para eliminar el azufre presente en el crudo, ya que cuando éste contiene agua, el azufre se disuelve formando una solución ácida (entre otros H_2S) corrosiva de fierro e hidrógeno. Esta reacción corrosiva se produce por átomos de hidrógeno que son absorbidos por los de Fierro.

Cuando un fluido del pozo contiene ácido sulfhídrico (H_2S), se debe de tomar en cuenta durante el tratamiento de estabilización y además considerarse como una importante obligación adicional el bajar el contenido de H_2S del crudo almacenado, hasta un cierto valor que no represente ningún peligro para la seguridad de las personas ni que provoque problemas de corrosión, ni en su transporte.

En general, este valor se fija en el rango de 60 a 80 ppm, siendo 10 ppm el valor mínimo posible (ver Tabla 1). La presencia de H_2S en la mezcla proveniente del pozo es de suma importancia, ya que según este valor y la especificación deseada para el crudo a estabilizar, se imponen ciertos procesos de estabilización. Además, puede limitar la recuperación del crudo cuando el valor de la especificación de H_2S requiere que se prosiga con la estabilización más de lo necesario para cumplir a su vez con la especificación de presión de vapor.

TABLA 1. COMPARACION DEL SULFHIDRICO CON OTROS GASES RESPECTO A SU GRADO DE PELIGROSIDAD.⁽³⁾

NOMBRE COMUN	FORMULA	DENSIDAD RELATIVA (AIRE = 1.0)	LÍMITE (PPM)	LÍMITE RESERVA (PPM/HR)	CONCENTRACION NORMAL (PPM)
CIANURO DE					
HIDROGENO ACIDO	HCN	0.94	10	150	300
SULFHIDRICO	H ₂ S	1.19	10	250	600
DIOXIDO DE AZUFRE	SO ₂	2.21	5	---	1000
CLORO	CL ₂	2.45	1	4	1000
MONOXIDO DE CARBONO	CO	0.97	50	400	1000
DIOXIDO DE CARBONO	CO ₂	1.52	5000	0.05	0.10

CONTENIDO DE SALES Y AGUA.

Los tratamientos de desalación-deshidratación que acompañan a la estabilización del crudo requieren que el proceso de desalación sea colocado corriente arriba para evitar riesgos de depositación de sales en los rehervidores y las bandejas o platos de la columna de estabilización. Además, se fija como límite máximo 30 lb/1000 bl de aceite, en promedio. Adicionalmente el contenido de agua y sedimento tendrá como límite máximo 0.5% en volumen.⁽²⁾

Si el petróleo crudo vendido tuviera un contenido de agua y sedimento mayor al 0.5%, el vendedor debe compensar al comprador, los gastos de manejo del exceso de agua y sedimento.

Para efectuar la valoración de los aceites crudos, se realizarán los procedimientos ASTM que a continuación se señalan:⁽²⁾

DETERMINACION	METODO
GRADOS API A 60 °	ASTM-287
PESO ESPECIFICO 20/4 °	ASTM-1298
PESO ESPECIFICO 60/60 °	ASTM-1298
AGUA POR DESTILACION	ASTM-4006
SAL lbs/1000 bl DE ACEITE	ASTM-22
VISCOSIDAD S.S.U. a 37.8 °C	ASTM-88
AZUFRE % EN PESO (RAYOS X)	ASTM-4284
PRESION DE VAPOR REID (PSIA)	ASTM-323
TEMPERATURA DE ESCURRIMIENTO °C	ASTM-97
SED. POR EXTRACCION% EN VOL.	ASTM-472

México produce petróleo crudo de diversas calidades y densidad relativa, la cual varía a partir de 11 ° API, de los cuales los denominados como Istmo, Maya y Olmeca satisfacen las especificaciones de calidad de los crudos internacionales destinados a exportación. A continuación se mencionan las especificaciones para su venta:

LIGERO

° API	32-36°
AGUA Y SEDIMENTOS % EN VOL.	0.5 máx.
AZUFRE % DEL PESO.	1.5 máx.
PRESION DE VAPOR REID (PVR) psia.	6.5 máx.
SALINIDAD (lbs/1000bls)	30.0 máx.

PESADO TIPO MAYA

° API	22-23°
AGUA Y SEDIMENTOS % EN VOL.	0.5 máx.
AZUFRE % DEL PESO.	3.5 máx.
PRESION DE VAPOR REID (PVR) psia.	6.5 máx.
SALINIDAD (lbs/1000bls)	30.0 máx.

OLMECA

° API	38° min.
AGUA Y SEDIMENTOS % EN VOL.	0.5 máx.
AZUFRE % DEL PESO.	0.9 máx.
PRESION DE VAPOR REID (PVR) psia.	6.5 máx.
SALINIDAD (lbs/1000bls)	30.0 máx.

ISTMO

° API	33° min.
AGUA Y SEDIMENTOS % EN VOL.	0.5 máx.
AZUFRE % DEL PESO.	2.0 máx.
PRESION DE VAPOR REID (PVR) psia.	6.5 máx.
SALINIDAD (lbs/1000bls)	30.0 máx.

SEPARACION DE LOS FLUIDOS PRODUCIDOS.

La separación de una corriente de líquido y gas es por mucho la más común de las operaciones en el manejo de la producción y también uno de los procesos más críticos. La composición de la mezcla, la presión y la temperatura del fluido, determinan el criterio para dimensionar y seleccionar un separador para una corriente.⁽⁴⁾

Una etapa de separación es un proceso mediante el cual los hidrocarburos son separados en fases líquida y gaseosa por una separación instantánea.

Los equipos de separación, como su nombre lo indica, se utilizan en la industria petrolera para separar mezclas de líquido y gas.

Las mezclas de líquido y gas, se presentan en los campos petroleros principalmente por las siguientes causas:

a) Por lo general los pozos producen líquidos y gas mezclados en una sola corriente.

b) Hay tuberías en las que aparentemente se maneja sólo líquido o gas; pero debido a los cambios de presión y temperatura que se producen a través de éstas, hay vaporización de líquido o condensación de gas, dando lugar al flujo de dos fases.

c) En ocasiones el flujo de gas arrastra líquidos de las compresoras y líquidos de procesamiento, en cantidades apreciables.

Las razones principales por las que es importante efectuar una separación adecuada de líquido y gas, son:

a) En campos de gas y aceite, donde se cuenta con el equipo de separación adecuado y además el gas se quema, una cantidad considerable de aceite ligero que es arrastrado por el flujo del gas también es quemado, ocasionando grandes pérdidas si se considera que el aceite ligero es el de más alto valor comercial.

b) Aunque el gas se transporte a una cierta distancia para tratarlo, es conveniente eliminarle la mayor cantidad de líquido, ya que éste ocasiona problemas, tales como: corrosión y abrasión del equipo de transporte, aumento de las caídas de presión y reducción en la capacidad de transporte de las líneas.

c) Como se menciona, el flujo de gas frecuentemente arrastra líquidos de proceso, como el glicol, los cuales se deben recuperar, ya que tienen un valor considerable.

En la industria petrolera, entre los equipos de separación aplicados con mayor frecuencia, están los siguientes:

SEPARADORES.

Son equipos utilizados para separar corrientes de aceite y gas que provienen directamente de los pozos. Las relaciones gas-aceite de estas corrientes disminuyen en ocasiones, debido a las cabezadas de líquido que repentinamente se presentan, siendo éstas más frecuentes cuando los pozos producen artificialmente.⁽⁴⁾

SEPARADORES A BAJA TEMPERATURA.

Son dispositivos que se utilizan para la separación de gas y condensados a baja temperatura, mediante una expansión. Están diseñados para manejar y fundir los hidratos que se pueden formar al disminuir la temperatura del flujo.

ELIMINADORES.

Estos dispositivos se utilizan para eliminar los líquidos (hidrocarburos y agua) de una corriente de gas a alta presión. Se utilizan generalmente en los sistemas de separación a baja temperatura. Algunos eliminadores sólo separan el agua de la corriente de gas.

DEPURADORES.

Son dispositivos que se utilizan para manejar corrientes con altas relaciones gas-líquido. Se aplican también para separar gotas muy pequeñas de líquido suspendidas en corriente de gas, ya que éstas no son eliminadas generalmente por un separador ordinario. Dentro de este tipo específico de separadores están los depuradores de polvo y los filtros, que eliminan además de las gotas pequeñas de líquido, el polvo arrastrado en la corriente de gas. Es muy recomendable instalar depuradores antes de las compresoras, con el fin de protegerlas de los daños que pueden causar las impurezas arrastradas por el gas.

ASPECTOS AMBIENTALES.

Hoy día el cuidado del medio ambiente se ha convertido en un aspecto de suma importancia dentro de toda la actividad industrial a nivel mundial, al grado que todo proceso de transformación se está reglamentando. Es por esto que se mencionan algunos aspectos sobre cuidado ambiental involucrados exclusivamente durante el proceso de estabilización y almacenaje de aceite crudo, ya que como se sabe, una de las industrias más frecuentemente responsabilizada

de provocar deterioros e incluso catástrofes ecológicas debido a los accidentes que se suceden, es la industria de extracción, procesamiento y transporte de petróleo.

El deterioro de la calidad ambiental que se inició cuando por primera vez el hombre se reunió en aldeas y utilizó el fuego, ha existido como problema bajo el impacto cada vez más creciente de la población, aumentando exponencialmente con la sociedad industrializada. La contaminación ambiental del aire, el agua, el suelo y el alimento se ha convertido en una amenaza para la continuación en la existencia de muchas especies de plantas y animales del ecosistema y puede llegar a poner en peligro la propia supervivencia de la raza humana.

Es evidente que la civilización seguirá necesitando cantidades crecientes de combustibles, sustancias químicas industriales, abonos y otros muchos productos que continuarán produciendo productos de desecho variados.⁽²⁾

CAPITULO II

ANTECEDENTES DEL H₂S

II. ANTECEDENTES DEL H₂S.

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) es un gas producido en muchos de los aceites crudos del mundo. Durante las operaciones de refinación, adicionalmente el H₂S es formado por el rompimiento de los compuestos de sulfuro en el aceite cuando se expone a altas temperaturas y acción catalítica.

Combustibles obtenidos de la refinación, tales como gasolinas, diesel y aceite para uso doméstico, son procesados a través de endulzadoras o procesos catalíticos para remover parcial o totalmente el sulfuro contenido en los productos, incluyendo el H₂S. Los combustibles y asfaltos no siempre son tratados de este modo, en el tanque de almacenamiento la fase líquida o la fase vapor pueden contener una alta concentración de H₂S.

La presencia de H₂S implica considerar rigurosas medidas de seguridad en todas las áreas de la industria petrolera; esto es importante por la necesidad de procesar los crudos pesados con alto contenido de sulfuro. El mayor problema es que el H₂S es un gas extremadamente venenoso, mientras el olor de "huevo podrido" es inconfundible a muy bajas concentraciones, puede entorpecer el sentido del olfato provocando que no se pueda detectar el olor.

La concentración típica de H₂S en los vapores procedentes de refinación de las corrientes de aceite pesado (marino y terrestre) y asfalto, es letal. La exposición accidental por derrame o descuido en el muestreo del producto e inspección a través del tanque, pueden causar serios daños y/o la muerte. Quienes limpian o reparan cualquier parte de un sistema de manejo de aceite que contenga H₂S, pueden inconscientemente estar en peligro. ⁽³⁾

II.1 . PROPIEDADES FISICAS DEL SULFURO DE HIDROGENO.

El sulfuro de hidrógeno es un gas muy tóxico y contiene materiales que requieren especial manejo para garantizar la seguridad. Fallas respiratorias pueden ocurrir después de la inhalación de concentraciones tan bajas como de 100 ppm de H₂S (tabla II.A y II.B).⁽³⁾

En dosis muy bajas, produce jaquecas, vértigo y náuseas. Es rápidamente reconocido por su olor característico y detectable a niveles tan bajos como 0.002 mg H₂S/l de aire, tiene una tendencia a paralizar el sentido del olfato y entonces puede viajar sin ser detectado. El sulfuro de hidrógeno es relativamente soluble en muchos hidrocarburos y soluciones en ellos guardados, exhibiendo altas concentraciones en la fase de vapor, dependiendo de la temperatura.

CARACTERÍSTICAS ESENCIALES:

- Gas
- Incoloro
- Tóxico
- Olor característico, semejante al de los huevos podridos.
- Olor detectable > 10 ppm.
- Paraliza el sistema del olfato.
- LCS0 (límite de emulsión agua-aceite) = 713 ppm.
- Ácido débil.
- Fácilmente oxidable al contacto con el aire.
- Absorbido por metales
- La solubilidad es dependiente de la temperatura, de la composición del combustible, y de la ley de Henry (ley de solubilidad).

**TABLA II.A. PROPIEDADES FISICAS Y CARACTERISTICAS DEL
ACIDO SULFHIDRICO.⁽³⁾**

NOMBRES COMUNES	GAS AGRIO, GAS ACIDO, GAS SULFUROSO, ACIDO SULFHIDRICO SULFURO DE HIDROGENO, H ₂ S.
FORMULA QUIMICA	H ₂ S.
PESO MOLECULAR	34.08.
DENSIDAD RELATIVA	1.1893 A 25 °C (AIRE=1.0).
COLOR	NINGUNO.
TEMPERATURA DE AUTOIGNICION	482 °C., SE QUEMA CON UNA FLAMA AZUL Y PRODUCE DIOXIDO DE AZUFRE (SO ₂).
LIMITES EXPLOSIVOS	4.3 A 46% POR VOLUMEN DE AIRE.
OLOR	COMPARADO CON HUEVOS PODRIDOS.
CORROSIVIDAD	REACCIONA CON METALES.
POTENCIAL HIDROGENO	3, DISUELTO EN AGUA.
SOLUBILIDAD	ES SOLUBLE EN AGUA, ESTA SOLUBILIDAD DISMINUYE AL AUMENTAR LA TEMPERATURA DEL AGUA.
CONCENTRACIONES PERMISIBLES	10 ppm: EN 8 HORAS DE EXPOSICION, ES 6 VECES MÁS TOXICO QUE EL CO ₂ .

**TABLA II.B. RELACION DE CONCENTRACIONES Y EFECTOS
DEL H₂S EN LOS SERES HUMANOS.⁽³⁾**

<i>VOL. DE H₂S EN EL AIRE (%)</i>	<i>PARTES POR MILLON (PPM)</i>	<i>EFECTOS PRODUCIDOS POR EXPOSICION</i>
0.001	10	CONCENTRACION MAXIMA PERMISIBLE PARA 8hrs. DE EXPOSICION
0.005	50	CONJUTIVITIS, LIGERA IRRITACION DEL SISTEMA RESPIRATORIO.
0.01	100	DESPUES DE 1hr. DE EXPOSICION, IRRITACION DE LOS OJOS, PERDIDA DEL SENTIDO DEL OLFATO
		DESPUES DE 2 A 15min. MAREOS Y DOLOR DE OJOS.PARA UNA HORA DE EXPOSICION IRRITACION DE LA GARGANTA.
0.02	200	CONJUTIVITIS MARCADA E IRRITACION DEL SISTEMA RESPIRATORIO.
0.05	500	PERDIDA DE LA CONCIENCIA Y POSIBLEMENTE LA MUERTE EN MEDIA HORA.
0.07	700	RAPIDAMENTE SE PRODUCE INCONSCIENCIA
		ACOMPAÑADA DEL CESE DE LA RESPIRACION.
0.50	5000	FATAL.
1.00	10000	FATAL.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CONCENTRACION DE H₂S EN LA FASE LIQUIDA.

Los niveles en la fase líquida son influenciados por:

- La temperatura de la fase líquida.
- La viscosidad del líquido.
- La composición del líquido.
- La agitación.
- Relación vapor/líquido. ⁽³⁾

MUESTREO PARA EL ANALISIS DEL SULFURO DE HIDROGENO.

1. Se requiere un buen procedimiento de muestreo para monitorear datos exactos del contenido H₂S.
2. Errores comunes:
 - A. El almacenamiento de las muestras de aceite antes de su análisis.
 - B. El almacenamiento del aceite en contenedores de metal.
 - C. El enfriamiento de muestras calientes de aceite antes de sellarlas.
 - D. Derrame excesivo, transferencia de la muestra, etc.
3. Pérdida de H₂S por calor: a mayor temperatura menor viscosidad del aceite, pero si se reduce la temperatura, entonces aumenta la viscosidad del aceite.
4. Valores de pruebas influenciadas por:
 - A. Agitación
 - B. Temperatura de la prueba.
 - C. Relación vapor/líquido. ⁽³⁾

II.2. ANALISIS DEL SULFURO DE HIDROGENO. METODOS PARA MEDIR LA CANTIDAD DE H₂S.

Método Cromatográfico.- Con este método se obtiene una separación entre los componentes sulfurosos del gas natural, como son el sulfuro de hidrógeno y el sulfuro de Carbono.⁽³⁾

Este método utiliza el cromatógrafo de gas equipado con un detector fotométrico de flama, dos válvulas de aguja y tres columnas. Una computadora integrada es usada para el control del cromatógrafo y para el cálculo de la concentración de los componentes.

Este análisis eleva y separa algunos componentes en una columna que se registra en un instante. El procedimiento tiene la ventaja de minimizar el tiempo de análisis y mejora la forma de los picos en el cromatograma. Es un instrumento muy sencillo que se aplica para controlar la pureza del gas natural.

El cromatógrafo de gas es la técnica más adecuada para la determinación de estos componentes y de todos los componentes individuales de sulfuro que necesitan ser determinados en rangos amplios de concentración.

El análisis cuantitativo de los sulfuros en líneas o trazas de concentración, es muy difícil de lograr, por la fuerte tendencia de los materiales para absorber y reaccionar con trazas de agua. El análisis es hecho con un cromatógrafo de gas de alta sensibilidad y usando al mismo tiempo un detector fotométrico de flama con alta sensibilidad y selectividad.

Los problemas de adsorción y reacción son minimizados por eliminación con materiales activos y por el uso de polifluoroetileno (PTFE) o polímeros de fluoroetileno (FEP). Grandes concentraciones de hidrocarburos en el gas natural

disminuyen la acción del detector fotométrico por la disolución de los componentes sulfurosos, a no ser que se use un detector dual de flama.

El sistema cromatográfico está conformado por los siguientes elementos:
Un cromatógrafo de gas, equipado con un detector fotométrico de flama, 3 válvulas y un muestreador.

Las válvulas son instaladas en un horno directamente sobre la columna y mantenidos a 230 °F. Todos los conductos o tubos de trabajo son de PTFE y las columnas son de FEP, con medidas de 3.0 mm de diámetro interior y 5.0 mm de diámetro exterior.

Las columnas operan bajo condiciones isotérmicas a 239 °F. La separación de los componentes sulfurosos es realizada por una columna de análisis de un metro de longitud, hecha de Porapak PS (80-100 malla), esterilizada con acetona. La columna de dos pasos tiene una longitud de 2 m y está hecha con Porapak QS (80-100 malla, esterilizada con acetona), usada para aislar los componentes sulfurosos durante el análisis. Una columna tope de 0.2 m está hecha con Porapak QS y colocada inmediatamente después del detector de presión.⁽³⁾

Las columnas son inicialmente conectadas en serie y con una separación entre ellas de 4 mm. La muestra es inyectada dentro de la columna de análisis. Los hidrocarburos separados rápidamente a través de las columnas, son detectados por la generación de una pequeña señal o respuesta.

El sulfuro de hidrógeno y el sulfuro de carbono pasan desde la columna de análisis a la columna de doble paso que traslada dentro de la columna de análisis al sulfuro de hidrógeno y el sulfuro de carbono que es detectado y separado.

Una posición de la válvula de aguja admite la muestra de gas que es purgada por la válvula de muestras del cromatógrafo, en la posición contraria la

muestra puede salir. Después de empezar cualquier análisis, esta válvula es operada para desviar la muestra a la salida y para prevenir una sobrepresión dentro del cromatógrafo, después de la inyección de la muestra, la válvula de aguja retorna a su posición original, que deja purgar la válvula de muestra del cromatógrafo, para la preparación del siguiente análisis.

La operación del cromatógrafo y el sistema de muestras son controlados por una computadora integrada. El controlador integra la frecuencia de calibración, determina los factores de respuesta, calcula las concentraciones y reporta los resultados de los análisis.

El análisis de un aceite con H_2S , puede ser usualmente difícil debido a factores tales como la insolubilidad del aceite en una titulación o la presencia de compuestos tales como mercaptanos los cuales pueden interferir con el procedimiento analítico. En conclusión, diferentes resultados pueden ser obtenidos cuando un análisis múltiple es hecho en el mismo material, debido a errores de muestreo, en especial cuando es analizado un aceite residual. El sulfuro de hidrógeno es también muy volátil y se pierde prontamente de la muestra cuando el contenedor con el material que se analiza es abierto al aire. La determinación de sulfuros en un aceite puede de esta manera dificultar y requerir una variedad de métodos para evaluar exactamente una muestra. Al analizar el producto del líquido, dos métodos son generalmente usados: El primero implica pasar un gas inerte, tal como el nitrógeno o argón a través de una muestra contaminada para limpiar cualquier sulfuro presente, el gas inerte es pasado a través de una solución que contiene un agente, el cual removerá el H_2S (usualmente como un precipitado de sulfuro de metal). La solución usada para atrapar el H_2S comúnmente contiene compuestos de metal, los cuales forman un sulfuro de metal insoluble al agua y de este modo precipita; los acetatos y sulfatos de cadmio son usados para este propósito. El nivel de H_2S en el aceite original puede entonces ser calculado por el peso del precipitado. Para una mejor aproximación, puede titularse con una solución de yodo.

El segundo método es una variación del método anterior, el gas inerte puede ser pasado a través de una solución de acetato de zinc, como se lleva al aceite. El azul de metileno formado puede después medirse para registrarse la absorbencia de la solución a 630 nm. El valor puede después compararse con una curva de calibración y la cantidad de H_2S en el aceite original se determina. Este método es capaz de determinar los niveles de H_2S a varias partes por millón (ppm) en un aceite. Usualmente el problema es encontrarlos en aceites viscosos, en los que es difícil la limpieza de todo el H_2S de la muestra en un tiempo razonable.⁽³⁾

Por ejemplo, se reportó que limpiando un aceite pesado con N_2 a razón de $50 \text{ m}^3 / \text{h}$ solamente se redujo la concentración de la muestra de 6.8, 7.3 y 6.4 ppm (estratos arriba, medio y bajo) a 1.9, 2.0 y 1.9 ppm, respectivamente después de 6 hrs. Un problema adicional encontrado es la limpieza de compuestos tales como mercaptanos de la muestra, la cual puede también causar una precipitación, dependiendo del metal y condiciones usadas.

Una titulación potenciométrica del aceite con nitrato de plata, es también un método común de análisis. Este método usa un electrodo selectivo de ión que determina el punto final de la titulación. El procedimiento es rápido y puede detectar H_2S en niveles tan bajos como de 1 ppm en muchos aceites. Los mercaptanos no intervienen con la titulación de H_2S y su concentración puede determinarse independientemente. Sin embargo, una muestra que contenga H_2S y mercaptanos, dará un potencial inicial en el rango de 800 a 900 mv (milivolts). Una vez comenzada la titulación, el potencial cambiará rápidamente al punto final de titulación de H_2S , generalmente en el rango de 500 a 600 mv. La adición de más titulaciones dará otro intervalo en la titulación a aproximadamente 200 mv para los mercaptanos en el aceite. Si los mercaptanos solamente presentan el milivolt inicial, estará en el rango de 400 mv. El método tiene varias desventajas, la más importante es la falla de los electrodos debido a la muestra de aceite, esto lo

hace menos sensitivo a niveles bajos de sulfuro y frecuentemente el electrodo también dará una curva de titulación brusca con muchos puntos finales. Para prevenir el error en los resultados de titulación, el electrodo tiene que ser limpiado después de varias pruebas. Hay muchos aceites residuales también insolubles en los solventes de titulación, en estos casos solventes mezclados de un compuesto aromático (Tolueno o Xileno) con 2- Propanol puede ser usado. ⁽³⁾

El nivel de H₂S en la fase vapor arriba de un liquido, es requerido en algún instante, tal como determinar la concentración de sulfuros en la fase líquida de un tanque de almacenamiento. La concentración de sulfuro de hidrógeno en este caso es determinada por la ley de Henry :

$$P_B = X_B K_B$$

donde:

P_B- Es la presión de vapor del soluto (H₂S)

X_B- Es la fracción mol del soluto.

K_B- Es una constante la cual predice la relación vapor/liquido para soluciones no ideales.

Los valores de la constante, K_B, en la ecuación anterior, es dependiente de factores tales como el contenido de carbonos en el aceite y el nivel de heteroátomos presentes en la muestra. Una determinación teórica de varios de estos parámetros ha sido publicada para aceites pesados. Los resultados de la determinación experimental del rango de concentración de H₂S, en la fase vapor, a 140 ° F también ha sido publicada para aceites residuales, en esta prueba una relación a 50:1 (relación vapor/líquido) fue encontrada. En la prueba, a valores de temperatura muy altos, de 320 a 400:1, han sido determinados a 180 ° F.

Existen diversos procedimientos para el análisis de la fase vapor. El método más fácil implica el uso de tubos detectores, que son de vidrio llenados con un absorbente, el cual se decolora en contacto con el H_2S ; la cantidad de decoloración en el tubo es un indicador de cuánto H_2S está presente en el vapor. Hay varios tubos abastecedores, cada uno con diferentes rangos de concentraciones que detectan el H_2S . Pueden presentarse errores en los resultados al determinar la cantidad de decoloración en el tubo detector, o debido a la decoloración del absorbente por compuestos presentes en la muestra de aceite. Los agentes que pueden decolorar otros tubos detectores de sulfuro de hidrógeno, incluye óxidos de sulfuros, mercaptanos y algunos alcanos.

Algunos errores se cometen cuando el contenedor de la muestra se abre para permitir la inserción del tubo detector y al retirar la muestra de la fase líquida.

El principio de decoloración de un absorbente ha sido también usado en un sistema automatizado. En este sistema, una tira de papel impregnada de acetato, como conductor, es expuesta al vapor arriba del aceite y la relación de oscurecimiento de la tira se determina fotométricamente. Este método permite la detección de niveles pequeños de sulfuro en la fase de vapor. La cromatografía del gas es un método adicional para el análisis de la fase líquida. En este método las condiciones cromatográficas del gas (columna, programa de temperatura, relación de flujo de gas, etc.) son ajustadas permitiendo la separación de H_2S en la muestra de otros gases presentes en el vapor. La concentración de H_2S presente es después determinada a partir del área del pico registrada por el detector usado para el análisis. Cuando se usa un espectrómetro de masa para monitorear iones singulares como un detector. Los niveles, en partes por millón, disminuyen ligeramente en la fase líquida y pueden ser fácilmente medidos.⁽³⁾

En algunos casos el error en los resultados puede ser grande. Por lo tanto, muestras que son analizadas deben ser manejadas cuidadosamente y no dejarlas abiertas a la atmósfera. Una muestra de aceite marino fue analizada por su contenido de H_2S en la fase líquida, se tomaron tres muestras separadas en un contenedor de 5 galones. La muestra inicial dio un análisis de la fase líquida de 8800 ppm a 180 ° F. Una segunda muestra tomada después de varias porciones de 500 g han sido removidos del contenedor, solamente mostró 1500 ppm. Finalmente, una tercera muestra tomada después de un procedimiento similar, dio un valor de solamente 400 ppm dejando el original de 8800 ppm.

DETECCION DEL ACIDO SULFHIDRICO.

Se tienen en uso varios tipos de equipos para detectar el ácido sulfhídrico, éstos pueden estar fijos en un lugar, como monitores, o bien en forma de detectores personales sujetos a la ropa de los obreros. Los monitores pueden ser cualitativos o cuantitativos y pueden funcionar con sensores químicos o electrónicos.

Lo más importante de cualquier detector de ácido sulfhídrico es la ubicación apropiada de las unidades sensoras. Ya que el ácido sulfhídrico es más pesado que el aire, tenderá a asentarse en las partes bajas. Las unidades personales usualmente se sujetan a la ropa, de la cintura hacia arriba.

Los monitores electrónicos tienen cabezas sensoras portátiles las cuales deben ubicarse en áreas bajas.

El sentido del olfato a menudo puede usarse como detector de ácido sulfhídrico en bajas concentraciones, ya que huele a huevos podridos, pero en

concentraciones mayores, como de 100 a 150 ppm; el ácido sulfhídrico neutraliza los nervios sensores de la nariz, haciéndolos insensibles al ácido sulfhídrico. Por esta razón el sentido del olfato no debe considerarse como un método confiable de detección.

DETECCION DEL ACIDO SULFHIDRICO EN EL EQUIPO SUPERFICIAL.

DETECTORES DE PAPEL DE ACETATO DE PLOMO.

Algunos detectores semicuantitativos de ácido sulfhídrico se basan en el papel de acetato de plomo, ya que conforme el gas lo toca, el acetato de plomo impregnado en el papel reacciona para formar sulfuro de plomo, lo que hace que el papel cambie de color de blanco a varios tonos de café o negro, lo que depende de la concentración del ácido sulfhídrico, la cual se puede estimar aproximadamente comparando el color observado con una tabla de control.⁽³⁾

La principal ventaja de estos detectores es que pueden ser llevados por cada obrero permitiéndoles detectar el gas donde quiera que se encuentren, esto da una medida adicional de seguridad a cada uno, así como una atmósfera de seguridad total. Cuando es necesario, el papel puede cambiarse para tener una nueva superficie química para la detección del gas.

El tiempo de acción requerido para que el detector funcione, es una desventaja, ya que de los tres a cinco minutos necesarios, pueden ser excesivos y peligrosos cuando se encuentran grandes cantidades o concentraciones de ácido sulfhídrico. También es necesario considerar que el papel de acetato de plomo es un indicador cualitativo y no un medidor de la concentración de ácido sulfhídrico.

Los dos tipos más empleados son los de tipo bandera y de señal de mancha.

El detector de tipo bandera se usa adherido a la ropa, mientras que el de señal de mancha puede llevarse en la mano o en el bolsillo.⁽³⁾

DETECTOR DE CAPSULA.

El detector de cápsula asemeja una cápsula del tipo amonia, y esta lleno con gránulos químicos. La cápsula se rompe y se adhiere a la ropa con una cuerda. Si el ácido sulfhídrico contacta los granos, se observará una coloración café.

Este detector debe usarse solamente como un indicador de ácido sulfhídrico debido a las limitaciones de la cápsula. La vida del tubo es de aproximadamente 6 días después de roto, y la máxima concentración que puede determinar con presión, es de 20 ppm.⁽³⁾

DETECTOR DRAEGER.

La unidad Draeger es una de las más ampliamente usadas para la detección cuantitativa de gas, ya que puede medir casi cualquier tipo de gas, y como resultado es extensamente usado en la detección del ácido sulfhídrico.

La herramienta consiste en un tubo de vidrio calibrado y lleno con gránulos de acetato de plomo. Se usa una bomba para poner muestras del gas dentro del tubo y el nivel del cambio de color, denota la concentración del ácido sulfhídrico.⁽³⁾

Usualmente se tienen algunas escalas graduadas en el tubo para denotar concentraciones altas y bajas.

La operación tan simple de esta herramienta incrementa su utilidad. Las uniones del tubo detector se rompen y se inserta a la salida de succión de la unidad Draeger. Entonces, se requiere compresión de los fuelles para asegurar una lectura precisa en bajas concentraciones de ácido sulfhídrico.

La precisión de la medición depende del entrenamiento y práctica del personal que usa la unidad, ya que las cantidades de aire que se metan a la unidad, harán variar las mediciones cada vez que se bombee. En concentraciones altas de ácido sulfhídrico, se requiere sólo una compresión para activar la escala alta de la unidad.

Las mediciones obtenidas con la unidad Draeger son confiables usualmente, ya que no hay partes electrónicas, por lo que no está sometida a fallas de este tipo. La vida útil de un tubo pequeño sin romper es de aproximadamente dos años, y después de roto, el tubo puede usarse hasta que haya indicación de presencia de ácido sulfhídrico. ⁽³⁾

DETECTORES DE CINTURON.

El detector del ácido sulfhídrico de tipo cinturón, es una unidad electrónica comúnmente sujeta al cinturón del obrero, es operado por una batería recargable. El detector tiene un sensor que monitoreará el ácido sulfhídrico y reportará en una lectura visible, concentraciones de 0 a 50 ppm. Puede utilizarse una alarma audible calibrada a 20 ppm y con 35 segundos de duración. ⁽³⁾

MONITORES DEL EQUIPO.

Los monitores en el equipo son localizaciones fijas con dispositivos electrónicos diseñados para la operación permanente durante las 24 horas del día. Las cabezas detectoras se ubican en varios lugares en el equipo y se unen a la unidad detectora, la cual está cubierta con una coraza de metal o de plástico duro. En el monitor se mostrará una lectura en ppm de concentración. También se activará automáticamente una luz giratoria o de estroboscopia cuando se alcance a detectar una cantidad específica de gas. Puede usarse una alarma audible para denotar un mayor nivel en concentración. El tiempo de respuesta es de aproximadamente 35 segundos para concentraciones de 0 a 10 ppm.

El monitor debe localizarse en lugares notorios, los sensores deben ubicarse cerca de los puntos de concentración del ácido sulfhídrico. Las unidades detectoras dependiendo del fabricante, pueden tener de uno a doce canales para los sensores. La unidad más común tiene de cuatro a seis canales.

La unidad monitora del equipo y los detectores de cinturón, deben calibrarse y probarse periódicamente para asegurar su correcto funcionamiento, para lo cual se usan instrumentos de calibración. Se ubica una muestra de concentración conocida cerca de la máquina y se pone dentro del monitor, si éste no responde con precisión, se debe ajustar. La unidad calibradora funciona independientemente con baterías recargables.⁽³⁾

II.3. FORMACION DEL SULFURO DE HIDROGENO EN ACEITES RESIDUALES.

El sulfuro de hidrógeno se presenta en pequeñas cantidades en casi todos los aceites residuales. La concentración será normalmente más alta en combustibles producidos de componentes, que hayan sido expuestos a las más severas condiciones en el proceso de refinación y para aquellos que contengan los más altos porcentajes de compuestos de azufre de fácil degradación. Las observaciones experimentales han demostrado que el tipo de estructura de los compuestos de azufre, predominante en el aceite, es el mejor indicador de que la producción de H_2S es más bien el contenido total de azufre del material. Algunos aceites crudos producen combustibles con altos niveles de azufre, aún cuando el contenido de sulfuro del crudo es relativamente bajo. Durante el tratamiento, en la descarga residual de la unidad de refinación, mientras continúa muy caliente, la temperatura permanecerá alta hasta que el aceite es enfriado corriente abajo, en los cambiadores de calor o por la combinación con otros compuestos.⁽³⁾

El tiempo de residencia del aceite a altas temperaturas es corto, no obstante, el craqueo de los compuestos de azufre es tan rápido que pequeñas cantidades de ácido sulfhídrico se generan antes de que se enfríe corriente abajo y se detenga la degradación. Como se mencionó anteriormente, las pequeñas concentraciones formadas en el aceite pueden llevar a muy altos niveles en la fase vapor corriente abajo en los tanques de almacenamiento. Como los materiales residuales son mezclas complejas de diferentes compuestos de sulfuros, la formación de H_2S ocurre sobre un amplio rango de temperaturas. A temperaturas mayores de $600^{\circ}F$, algunos de los compuestos de sulfuros presentes en el aceite son inestables y comienzan a degradarse. Mientras la pendiente de la curva es más pequeña a bajas temperaturas, donde los compuestos tales como los polisulfuros se degradan, debe notarse que el H_2S se sigue produciendo.

Los materiales como residuos de una torre de vacío, pueden ser almacenados a temperaturas entre 300 y 400 °F. A esta temperatura almacenada, la producción de H₂S por craqueo puede continuar siendo substancial, especialmente si el tiempo de residencia en el tanque es muy grande.

La hidrólisis de compuestos de sulfuro en el aceite, puede contribuir a la contaminación del aceite. Las cantidades formadas son menores comparadas con las cantidades producidas por el craqueo. La reacción de la hidrólisis ilustra la dificultad encontrada en remover todo el ácido sulfhídrico de un combustible destilado. En algunos procesos de refinación, el vapor es utilizado para quitar el aceite del material volátil. Si las condiciones son favorables para que la hidrólisis se lleve a cabo, uno encuentra más H₂S que se está produciendo, mientras que el desprendimiento está tratando de removerlo. El efecto total es que la cantidad de sulfuro de hidrógeno que a menudo aparece en un aceite, no puede ser reducido a cero. ⁽³⁾

II.4. CROMATOGRAFO DE GAS/ESPECTROMETRO DE MASA.

ANALISIS DE SULFURO DE HIDROGENO DE COMBUSTIBLES RESIDUALES.

INTRODUCCION

Este método fue desarrollado para el análisis del sulfuro de hidrógeno en la fase vapor, arriba de los combustibles residuales. El detector del espectrómetro de masa en contacto con el cromatógrafo de gas permite mediciones de H₂S en ppm. Para grandes cantidades de H₂S en la fase líquida, otros detectores pueden ser suficientes o satisfactorios. ⁽³⁾

APARATOS.

- Una botella de vidrio con un peso de 4 onzas, con una abertura de 24 mm.
- Un tapón de manga adaptado a una abertura de 24 mm.
- Alambre de cobre
- Una jeringa de gas impermeable de 1 ml.
- Columna de cromatógrafo de gas de vidrio o teflón de 6 pies.
- Un baño de agua capaz de sostener una temperatura de 180 °F.

PROCEDIMIENTO.

Una muestra de 50 gr. del aceite por analizarse, es colocada en la botella de vidrio. El tapón es colocado después por encima de la botella y atado en el lugar con alambre de cobre, asegurando que no ocurra un escape de gases durante el periodo de calentamiento. La muestra es colocada en el baño de agua por 1.5 horas y después es sacudida vigorosamente con las manos, por 30 segundos. Una muestra de 1.0 ml de la fase de vapor arriba del aceite, es después retirada a través del tapón con la jeringa de gas. La muestra es inyectada en el cromatógrafo de gas y el área de pico del H_2S es registrada por el espectrómetro de masa. El pico registrado es después comparado con el obtenido de la muestra de referencia de concentración de H_2S conocida. Las condiciones del cromatógrafo de gas deben ser establecidas permitiendo al H_2S manifestarse como un pico agudo simple.

Generalmente con la columna de teflón de 6 pies, el sulfuro de hidrógeno tiene un tiempo de retención similar a los butanos y de este modo la temperatura de la columna y la razón de flujo del portador de gas debe permitir separación de los picos.

Si se presentan grandes cantidades de H_2S (aproximadamente 1000 ppm) en la fase de vapor, el cromatógrafo de gas podrá ser interferido con un detector de conductividad térmica. Otra comparación del área de pico del H_2S con los obtenidos de estándares, dará la cantidad de H_2S en la fase de vapor. Los estándares de gas contienen H_2S /helio o H_2S /mezclas de nitrógeno. Un cromatógrafo típico enseña múltiples muestras inyectadas.

II.5. DETECTOR FOTOMETRICO DE FLAMA/CROMATOGRAFO DE GAS.

METODO PARA ANALISIS DEL CONTENIDO DE SULFURO DE HIDROGENO DE LA FASE LIQUIDA DE COMBUSTIBLES RESIDUALES.

INTRODUCCION.

Este método fue desarrollado para el análisis de sulfuro de hidrógeno en la fase vapor, arriba de los combustibles residuales. Un sistema de detector fotométrico de flama / cromatógrafo de gas, es usado para medir el contenido de sulfuro de hidrógeno de una muestra de la fase líquida obtenida con una jeringa impermeable de gas. La raíz cuadrada de la altura del pico del H_2S , obtenida del sistema del cromatógrafo de gas, es comparada a valores obtenidos de una curva de calibración, para la determinación final de niveles de H_2S en ppm. El método es aproximado para valores de H_2S de 2000 a 100 ppm. ⁽³⁾

APARATO.

- Botella de vidrio con un peso de 4 onzas, con una abertura de 24 mm.
- Tapón de manga adaptado a una abertura de 24 mm.
- Alambre de cobre.
- Una jeringa impermeable para gas de 1.0 ml.

- Columna de cromatógrafo de gas de vidrio o teflón de 6 pies
- Un baño de agua capaz de sostener una temperatura de 180 ° F.
- Cromatógrafo de gas con un detector fotométrico de flama.

PROCEDIMIENTO.

Se calibra la curva construida usando gases de referencia, con niveles de H_2S conocidos, cubriendo el rango de valores esperados del análisis de la muestra. La raíz cuadrada de los picos altos de H_2S en el cromatograma es trazada contra la concentración de H_2S . La muestra a ser analizada es preparada vaciando 50 g. del aceite dentro de la botella de vidrio y sellándola con el tapón. El tapón es después amarrado con un alambre de cobre para asegurar que no ocurra derrame durante el periodo de calentamiento. Si un aditivo es probado, éste debe colocarse en la botella en la cantidad deseada, antes de la adición del aceite.

El contenedor es agitado vigorosamente con las manos por 30 segundos y después se coloca en un baño a 180 ° F, la muestra es agitada otra vez con las manos por 30 segundos, después de 30 y 60 minutos de calentamiento. Una muestra de la fase líquida es obtenida del contenedor, a través del tapón, usando la jeringa impermeable para gas. El volumen de la muestra removida debe ser equivalente a la usada al hacer la calibración de la curva. La muestra es inyectada dentro del cromatógrafo de gas y la raíz cuadrada de la altura del pico de H_2S es obtenida. Este método es aproximado para mediciones de contenido de H_2S en la fase líquida, en el rango de 100 a 2000 ppm. Valores mayores que 2000 ppm requieren dilución de la muestra o inyección de pequeños volúmenes de muestra, los cuales aumentan la cantidad de error asociado con la medición.⁽³⁾

II.6. SULFURO DE HIDROGENO EN ACEITES COMBUSTIBLES RESIDUALES Y EN LA FASE DE VAPOR EN EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO.

El H₂S (sulfuro de hidrógeno) ha sido por muchos años un contaminante común en los combustibles residuales. Debido a la toxicidad y características del sulfuro de hidrógeno se han desarrollado métodos analíticos para medir concentraciones en un sistema y ha aumentado el conocimiento de los niveles potenciales de daño, los cuales frecuentemente están presentes. Cualquier primer contacto con el sulfuro durante algún mantenimiento, muestreo, etc, en el tanque, sería peligroso, ya que el H₂S paraliza el olfato, evitando detectar el olor característico de éste, así la persona podría estar en contacto con altos niveles de ácido sulfhídrico y no percatarse de su existencia. Exposiciones tan bajas como 15 ppm en 15 minutos, es dañino mientras, que exposiciones a niveles arriba de 700 ppm, podría conducir a inconsciencia con respiración lenta.⁽³⁾

Mientras que la cantidad de la fase líquida contaminada del aceite, es comúnmente baja, menos de 10 mg/l, los vapores pueden presentar un peligro cuando es almacenado en un lugar cerrado. Los estudios han mostrado que cada mg/l de H₂S presente en el aceite, puede generar concentración de vapores entre 50 y 400 ppm, dependiendo de la temperatura y composición del aceite.

Muchos factores influyen en la cantidad de sulfuro de hidrógeno que queda disuelto en el aceite donde está relativamente en forma inocua y como muchos se liberan a la fase vapor donde la probabilidad de exposición de las personas es muy grande. Varias pruebas realizadas han mostrado que a tanque lleno se determina la seguridad, debido al poco espacio que el H₂S tendría en un alto espacio para la concentración de vapor, después que el material ha sido transferido a un segundo tanque.

El conocimiento de las variables que determinan la liberación del sulfuro de hidrógeno de un aceite y la habilidad para predecir si esas variables producirán una situación peligrosa durante el manejo y uso del combustible, es vital para la seguridad del personal.

II.7. PRUEBA DE LA RELACION DE CONCENTRACION DE H₂S FASE LIQUIDA / FASE VAPOR.

Las mediciones de sulfuro de hidrógeno en el petróleo líquido del aceite residual y en la fase vapor del aceite residual en el tanque de almacenamiento y en contenedores de muestra, fueron tomadas para determinar si existía una correlación útil entre el líquido y la concentración de sulfuro de hidrógeno en la fase vapor. Como una cercana aproximación, la fase vapor a una correlación con la fase líquida fue encontrada alrededor de 50:1. La correlación mostrada consideraba variaciones que aumentaban con el incremento de concentraciones de sulfuro de hidrógeno. La correlación revelaba que el análisis de la fase líquida del sulfuro de hidrógeno en combustibles residuales podía ser usado, identificándose en productos de aceite, los cuales requerían controles en la salud de los ocupantes.⁽³⁾

La concentración de sulfuro de hidrógeno en la fase líquida del aceite residual de petróleo de varias muestras, fue determinada de la siguiente manera: las muestras de líquido fueron recolectadas de tanques de almacenamiento de petróleo y de buques-tanque. Cada muestra de líquido fue comparada con una muestra de sulfuro de hidrógeno, la cual fue tomada simultáneamente de la fase de vapor del compartimiento de almacenamiento de líquido o de la fase líquida del contenedor de una muestra.

Las muestras en la fase vapor fueron recolectadas por un tubo detector Draeger (National Draeger Inc. Pittsburgh. Pa) las cuales estuvieron muy abajo de 0.3 m (1.0 pies) en la fase de vapor del compartimiento de almacenamiento o insertadas en la fase líquida del contenedor de muestra.

Mientras la temperatura del líquido era de 60 ° C (140 ° F), la temperatura en la fase vapor en los puntos de medición se aproximaba a la temperatura ambiente.⁽²⁾

DISCUSION.

Las muestras analizadas fueron evaluadas por datos comparados de la regresión lineal para concentraciones de la fase líquida, entre límites de detección analítica y 14 ppm. La mejor relación adaptada fue encontrada siendo una función de poder de la forma $y=30(x)^{12}$, donde "y" es la concentración de la fase vapor (ppm por volumen) y "x" es la concentración de la fase líquida (ppm por peso). Como una cercana aproximación, esta fase líquida a la correlación de la fase de vapor puede ser observada como una relación lineal 50:1.

El coeficiente de determinación de la mejor curva adaptada es 0.88. El valor predictivo de la relación es severamente limitada arriba de 8 ppm de concentración de sulfuro de hidrógeno en la fase líquida, por la variación considerada en los datos.

Como se esperaba, las concentraciones de sulfuro de hidrógeno en ambas fases disminuyen con el tiempo donde aceites residuales fueron almacenados en tanques de almacenamiento ventilados. La transferencia del producto y la agitación del líquido aceleró la disminución en la concentración de sulfuro de hidrógeno en ambos, la fase vapor y en la fase líquida. La concentración en la fase líquida del sulfuro de hidrógeno cayó de 6.80 a 0.68 ppm, y la concentración de la

fase vapor cayó de 150.0 a 40.0 ppm, como un resultado de una transferencia típica del producto.

Las concentraciones del sulfuro de hidrógeno en el líquido, fueron muy altas en muestras tomadas del líquido cerca del fondo del tanque, comparadas con muestras de líquido tomadas de la superficie. Por ejemplo, las concentraciones en la fase líquida de sulfuro de hidrógeno fueron encontradas en tres muestras de 4.08, 4.25 y 5.44 ppm, respectivamente, en muestras de la cima, en medio y del fondo de un barco y otras de tanques de almacenamiento.

Las concentraciones de sulfuro de hidrógeno en la fase de vapor, fueron esencialmente homogéneas del nivel de líquido a la cima del compartimiento de almacenamiento. Las concentraciones de la fase de vapor, como siempre, fueron encontradas con una variación considerable respecto a la altura de muestreo.⁽³⁾

CONCLUSION.

Muy bajas (varias ppm) concentraciones en la fase líquida de sulfuro de hidrógeno en aceite residual pueden producir altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno en la fase de vapor (cientos de ppm). Consecuentemente, el control de la salud de los ocupantes puede requerirse cuando son manejados esos productos o cuando entran a espacios confinados envolviendo esos productos. Las concentraciones de sulfuro de hidrógeno en la fase líquida, arriba de 8 ppm por peso, pueden producir atmósferas inmediatamente peligrosas para vivir o para la salud (IDLH) en tanques de almacenamiento de aceite residual y en barcos. La correlación entre el líquido y la concentración de sulfuro de hidrógeno en la fase vapor, no pueden ser usadas como un sustituto para un lugar de trabajo monitoreando la exposición, pero puede ser una guía útil para identificar aceites residuales que contienen cantidades significativas de sulfuro de hidrógeno.

Un efectivo programa de comunicación de peligro, es necesario para advertir a los empleados de los peligros del sulfuro de hidrógeno en combustibles de petróleo residual, e informar de las precauciones propias para el manejo de estos materiales.

II.8. EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO DEL SULFURO DE HIDROGENO.

Cuando un combustible viaja a través de una tubería en un sistema de distribución, hay un pequeño espacio para el vapor, donde el sulfuro gaseoso puede migrar. Sin embargo, cuando el aceite llega al tanque de almacenamiento, se presenta un mayor volumen producido de vapor del líquido, particularmente si el tanque no está lleno. De esta forma el H_2S es fácilmente liberado de la fase líquida dentro del espacio de vapor en el tanque de almacenamiento. La cantidad que escapa de líquido, tiene una dependencia lineal con la cantidad de gas presente en el líquido. ⁽³⁾

A bajas concentraciones los niveles relativos en ambas fases, líquido y vapor, son descritos por la ley de Henry.

$$P_{H_2S} = (X_{H_2S})(K)$$

donde:

P_{H_2S} = Es la presión de vapor del H_2S sobre la fase líquida.

X_{H_2S} = Es la fracción molar del sulfuro de hidrógeno en la fase líquida.

K = Es la constante de proporcionalidad.

El establecimiento de los rangos predichos por la ecuación de Henry, puede ser debido a la alta viscosidad del aceite residual. La alta viscosidad tiende a atrapar el gas en el líquido y previene su liberación dentro del tanque de almacenamiento en la parte superior. La temperatura a la cual el aceite se

mantiene en el tanque es también crítica y enormemente influenciada por la relación antes descrita. Un incremento en la temperatura no sólo disminuye la viscosidad del aceite permitiendo escapar al gas, sin que esto disminuya la solubilidad del gas en el aceite. Así como la solubilidad en el líquido disminuye, un mayor porcentaje del gas fraccionará dentro del vapor. La consideración de la temperatura juega un papel crítico en el equilibrio vapor-líquido, que es extremadamente importante. Si se lleva a cabo un análisis del ácido sulfhídrico a bajas temperaturas en un sistema, la concentración más baja de ácido sulfhídrico que resulte, no indica los niveles más altos presentes en un sistema a altas temperaturas. El efecto contrario también será cierto. Si el análisis se realiza en un lugar a mayores temperaturas, los valores probablemente serán más altos que en otros puntos de temperaturas más bajas en el sistema.

La composición del aceite juega un papel importante en la determinación de los parámetros de solubilidad del sulfuro de hidrógeno. Así como a relación inversa entre la solubilidad y la temperatura mencionadas con anterioridad en un aceite disminuye, ya que el promedio de la larga cadena de carbono de los compuestos presentes, aumenta. De esta manera el H_2S es más soluble en un material como la gasolina que en el queroseno. Debido a esta diferencia de solubilidad, si una cantidad dada de sulfuro de hidrógeno se agrega a una muestra de gasolina y de queroseno, una mayor concentración de azufre se encontrará en el vapor por encima del queroseno.

Por ejemplo, la agitación del aceite en el tanque durante la combinación, llenado o traslado, ayuda a vencer el efecto de alta viscosidad y permite la liberación rápida del gas en el líquido, así los valores en la parte superior del tanque son normalmente muy altos cada vez que el aceite en el contenedor es agitado. La relación entre el volumen del espacio de vapor y el volumen de la fase líquida determina también la concentración en la parte superior del tanque.

Cuando un tanque de almacenamiento está siendo llenado, al principio existe un gran espacio de vapor comparado con el volumen del aceite en el tanque, el efecto que se da es que la atmósfera existente en el tanque diluye al H_2S escapando del aceite y de esta manera se observa una baja concentración en la fase líquida.⁽³⁾

Un último parámetro de operación es la duración del tiempo en el cual el aceite ha sido almacenado en un contenedor. El sulfuro de hidrógeno presente en la parte superior escapará del tanque de almacenamiento a través de las descargas y salidas del tanque. La oxidación y pérdida del material a través de las descargas tiene el efecto de disminuir la concentración observada en la parte superior del tanque.

Los periodos largos de almacenamiento son característicos de las más bajas concentraciones. La cantidad de procesos varía de sistema a sistema y a menudo es demasiado lenta, para garantizar las condiciones de seguridad presentes.

La mayoría de los sistemas son dinámicos con combustible que es añadido constantemente y eliminado de los tanques de almacenamiento. De esta manera algunos de los factores anteriormente discutidos están ocurriendo al mismo tiempo, por ejemplo, ya que el combustible está siendo añadido al tanque, la agitación y disminución del volumen en la parte superior aumentará la concentración de H_2S en el espacio de vapor observado. Los procesos del aceite, al igual que el enfriamiento en el tanque y el aumento de la viscosidad tenderá como resultado a disminuir la concentración. Los valores en la parte superior del tanque pueden de esta manera variar, tanto como todas esas variables interactúen con unos o con otros, algunas son más influyentes bajo ciertas condiciones que otras.⁽³⁾

II.9. MUESTREO DE ACEITES RESIDUALES.

Una parte importante de cualquier análisis es obtener muestras representativas del sistema. El correcto muestreo y rápido análisis de esas muestras son críticos para la obtención de buenos resultados, ya que las muestras deben de ser reunidas en recipientes con resinas epóxicas, selladas inmediatamente y ordenadas. Las pérdidas de sulfuro al abrir los contenedores son rápidas, un error común es tomar una muestra de un tanque dentro de un recipiente y entonces sacar el recipiente destapado para permitir que la muestra se enfríe y evitar hacer un vacío en el contenedor. Si tal procedimiento es utilizado en un muestreo, la mayoría de los sulfuros se perderán, incluso antes de que la prueba analítica se lleve a cabo. Las muestras no deben manipularse excesivamente en el laboratorio, antes del análisis. ⁽³⁾

Se hicieron tres mediciones de sulfuro de hidrógeno en muestras, de las cuales se obtuvo lo siguiente: El primer resultado dio un valor de 8800 ppm encontrados, un segundo análisis hecho, después de que varias porciones de aceite fueron quitadas de la botella, dio como resultado 1500 ppm de H_2S , así, al realizar un tercer análisis se encontró tan sólo 400 ppm de los 8800 ppm que fueron encontrados en la primera prueba. Las muestras de los análisis tampoco deben de ser almacenados por muchos días, debido a la rápida acción corrosiva observada en pequeñas muestras. La corrosión es el resultado del sulfuro reaccionando con la pared del contenedor y debido al aire de oxidación, ocurriendo dentro de la muestra.

También es recomendable que si la concentración de H_2S en un tanque de almacenamiento va a ser determinada, que las muestras se tomen en la parte superior, media y del fondo del tanque, debido a que la estratificación en los tanques con contenido de H_2S en el aceite es muy común, siendo mayor la concentración en el fondo del tanque que en la parte superficial del mismo.

II.10. TRATAMIENTO ADICIONAL DE LOS ACEITES RESIDUALES.

El tratamiento químico de los combustibles es común cuando un aceite se encuentra contaminado con H_2S , y es considerado dañino para el equipo. Los neutralizadores y aditivos son los dos tipos principales de químicos utilizados para eliminar el H_2S . Los neutralizadores comunes incluyen el hidróxido de sodio y ciertas aminas, los aditivos intentan tomar ventaja del ácido débil natural del sulfuro de hidrógeno. Las sales formadas con hidróxido de sodio son térmicamente estables, mientras que aquellas formadas con aminas no lo son. En general, una muestra de amina neutralizadora no puede ser utilizada para tratar combustibles arriba de 150 a 160 ° F, a menos que un gran exceso de amina sea utilizado, ambos tipos de neutralizadores no son específicos para el H_2S y neutralizarán otros compuestos en el aceite, los cuales son ácidos más fuertes. El hidróxido de sodio aumenta también el agua y el contenido de Sodio en el combustible, lo cual no es benéfico. ⁽³⁾

El segundo tipo de químico utilizado para tratar un combustible, es el derivado de reactivos, estos materiales reaccionan con el H_2S para convertirlo en sulfuro alquílico o mercaptanos menos dañinos. Los materiales reaccionan rápidamente con el H_2S y con el aceite para formar productos térmicamente estables. En efecto, en una aplicación común de refinación, el aditivo es agregado al aceite a temperaturas tan altas como 300 a 400 ° F, la alta temperatura aumenta la velocidad de reacción entre los reactivos, al igual que reduce la viscosidad del aceite y por eso facilita la mezcla del aditivo con el aceite.

II.11. CONTAMINACION POR H₂S DE PRODUCTOS DE REFINACION.

El sulfuro de hidrógeno (H₂S), es un gas tóxico, el cual se presenta comúnmente en muchos tipos de productos de refinación. Los estudios indican que los sulfuros pueden ser generados y contaminar un producto por una variedad de mecanismos, implicando la degradación de compuestos de sulfuro presentes en varias unidades. Los tipos de condiciones de proceso de hidrocarburos y los contenidos de sulfuro de todos los suministros de alimentación han sido demostrados e influyen la cantidad de sulfuro generado.⁽³⁾

La presencia de H₂S es indeseable, es un producto muy peligroso para que sea manejado por consumidores o personal de refinería.

Típicamente, los sulfuros de metal e hidrógeno, son productos de la corrosión. Por instancia, el cobre permite H₂S y se forma una capa de sulfuro de color oscuro en la superficie de metal. Tal es la película del sulfuro que puede hacer imposible a un producto, pasar las pruebas de especificación comunes de corrosión, tal como la de ASTM D-130.

La contaminación de un producto por el H₂S representa una serie de problemas para una refinería. Una comprensión de cómo los sulfuros pueden generarse en un proceso, es muy importante. Métodos para medir exactamente el nivel de sulfuro en el líquido, así como en la fase vapor, son importantes para que alguien pueda determinar cómo el material puede ser manejado con seguridad. Finalmente, métodos eficientes y económicos para remover el H₂S son importantes a fin de que productos previamente contaminados, pueden ser usados por un consumidor.

PRESENCIA DE SULFURO DE HIDROGENO DURANTE EL PROCESO DE REFINACION.

La cantidad de sulfuro de hidrógeno generado en un material durante el proceso en la refinación, es directamente asociado con los niveles y tipos de compuestos presentes en el sulfuro en el suministro de alimentación. En el más simple de los casos, puede disolverse en el aceite y liberarse cuando es calentado. ⁽³⁾

Bajo condiciones más severas, la reacción del sulfuro elemental, es con los hidrocarburos o con agua, la reacción de los compuestos del sulfuro (inorgánico u orgánico) con agua, o la degradación termal (Cracking) de compuestos contenidos en el sulfuro, todos pueden producir sulfuro de hidrógeno como un producto.

El tipo de reacciones ocurridas es dependiente de las condiciones de proceso usadas y la composición del aceite mismo. En más aceites crudos una variedad de compuestos de sulfuro pueden ser responsables de la generación de H₂S. Sulfuros elementales, mercaptanos, dialkasulfuros, polisulfuros y tiofenos, todos tienen que ser identificados en el aceite crudo y pueden formar H₂S bajo condiciones apropiadas. Los compuestos de sulfuro guardan concentraciones en el aceite como los componentes más volátiles (nafta o gasolina) son removidos. Como se incrementa la temperatura en el proceso, estos compuestos pueden comenzar a degradarse.

Ha sido demostrado que después de una adición de sulfuros elementales al aceite crudo, seguido de la destilación, que la evolución del H₂S ocurrió y alcanzó un nivel máximo de aproximadamente 284 ° F. Con combustibles residuales también a temperaturas muy bajas se generaría H₂S. Por instancia los estudios en adición de sulfuros a combustibles marinos mezclados (20 g. de sulfuro/l de

combustible) dan niveles tan altos como 15,000 ppm de H_2S en la fase líquida de la muestra después de calentar a $200^\circ F$ por unos pocos minutos.

La reacción del sulfuro elemental con agua (vapor) ha sido demostrada ser dependiente de las condiciones de reacción pero pueden proceder de temperaturas también muy bajas que las listadas anteriormente. De este modo las reacciones convierten el sulfuro elemental en H_2S completamente fácil, y pueden guiar la producción de cantidades grandes de sulfuros durante el proceso. La reacción es entonces fácil, ya que también las operaciones de mezclado pueden ser consideradas un recurso potencial de generación de H_2S . Si uno de los componentes de la mezcla contiene sulfuros elementales y la temperatura a la cual el mezclado o almacenamiento ocurre es suficiente para que se dé el H_2S .

La hidrólisis de un compuesto de organosulfuro es otro camino importante por el cual el sulfuro de hidrógeno puede ser generado durante el proceso de un aceite. Típicamente en la fuente de agua por hidrólisis puede ser inyectado vapor en la unidad de refinación o puede ser llevado en el aceite crudo después del paso del material a través de una unidad de desalado.⁽³⁾

Las condiciones bajo las cuales la hidrólisis de compuestos de sulfuro ocurre, son generalmente más severas que aquellas bajo las cuales los sulfuros elementales reaccionan, pero son menos severas que aquellas requeridas para reacciones en el cracking.

En adición aparece que la hidrólisis es catalizada por una variedad de metales. Verdaderamente evidencias han sido presentadas las cuales sugieren que el mismo H_2S puede ser autocatalítico, siempre que una buena fuente de protón sea usada para bombardear los compuestos orgánicos de sulfuro y de este modo activarlo hacia la hidrólisis. Las reacciones de la hidrólisis también tienden a

generar CO_2 como un biproducto y de este modo ellos pueden ser diferenciados de mecanismos implicando sulfuros elementales o degradaciones térmicas donde el CO no es un biproducto.

Los sulfuros de metal que se presentan en un aceite pueden también hidrolizarse en reacción con el vapor. Esta conversión fácil, de óxido de metal y H_2S , ocurre a temperaturas más altas (572°F a 752°F) que las reacciones que implican compuestos orgánicos de sulfuro.

La degradación térmica de compuestos de sulfuro (cracking) es también un proceso importante para la generación de H_2S en un producto de refinación. Cuando un aceite es sometido a temperaturas arriba de 600°F , en el cracking ocurre que se quedan grandes cantidades de H_2S . Comúnmente la evolución de sulfuros ocurre tempranamente después de que comienza a calentarse. En un estudio de la termólisis de asfaltenos obtenidos de un aceite crudo de California, se observó al H_2S en un nivel tan grande que 10 mg de H_2S / g. de asfalteno fue generado en los primeros 15 minutos de calentamiento a 752°F .

Una mayor estabilidad térmica de los compuestos del sulfuro en el orden de tiofenos, mercaptanos, alquilosulfuros, disulfuros y polisulfuros fue observada. Realmente la diferencia en la estabilidad térmica de compuestos del sulfuro ha sido usada para cuantificarlos en productos de petróleo. La temperatura a la cual el H_2S evoluciona es observada durante la termólisis y puede ser correlacionada con los tipos de compuestos presentes.⁽³⁾

La cantidad de sulfuro generado también puede correlacionarse con la cantidad de compuestos presentes. Tiofenos son generalmente los compuestos de sulfuro más estables térmicamente, se presentan en el aceite y requieren

temperaturas en el orden de 660 ° F, antes de que la degradación ocurra en razón apreciable.

El sulfuro de hidrógeno puede tenerse en productos del petróleo de otras fuentes, tal como ataque por bacterias. En este origen las bacterias convierten los iones de sulfato presentes en el aceite, en H₂S. Típicamente la contaminación de productos por estos orígenes es limitada a tanques de almacenamiento conteniendo agua en el fondo donde las condiciones son favorables para el crecimiento de las bacterias.⁽³⁾

II.12. SEGURIDAD DEL PERSONAL E INSTALACIONES.

La seguridad del personal es importante en toda industria, y la industria petrolera no es la excepción; el personal encargado debe estar consciente del riesgo que corre si no efectúa adecuadamente los procedimientos aplicando las normas y estándares de seguridad que se tienen en las instalaciones, pues esto no sólo afecta a la persona que ocasiona el problema, sino también a terceros y a las instalaciones mismas.⁽³⁾

LIMITES, ESTANDARES Y ESPECIFICACIONES PARA EL H₂S. EXPOSICION AL SULFURO DE HIDROGENO.

OSHA afirma que 8 horas de trabajo en ese medio no debe exceder 10 ppm de H₂S. Un término limitado de exposición de 15 ppm por 15 minutos tiene también que ser establecido. La literatura indica que 300 ppm pueden ser inmediatamente amenazadoras a la vida.⁽³⁾

Estas normas no son guías generales que sean ampliamente aceptadas como estándares o especificaciones. Un número de especificaciones fueron

identificadas, particularmente en terminales y en localizaciones de recepción de productos. Varias compañías de petróleo tienen expedidas amplias normas y límites.

En general, la actividad en Norte América es dirigida hacia el control de la fase líquida en el tanque, en Europa se pone mayor énfasis en la concentración de H_2S en el líquido.⁽³⁾

En campos de investigación, se ha encontrado que por cada ppm de H_2S en el líquido, puede generar de 50 a 400 ppm en fase vapor.

Guía OSHA:

- 15 ppm a términos cortos de exposición.
- 10 ppm tiempo de 8 horas, exposición pesada.
- 300 ppm considerado inmediatamente peligroso.

Especificaciones típicas:

- Aceite residual:
 - De cero a 100 ppm en barcasas o tanques de almacenamiento.
 - 100-200 ppm en pruebas (ASTM D-5704).
- Destilados:
 - De cero a 15 ppm de H_2S .
 - No corrosivo hacia el cobre y acero.⁽³⁾

DETECCIÓN DEL ACIDO SULFHIDRICO.**a) Dispositivo de alarma**

En cada equipo se instala un detector y una sirena en un lugar apropiado. Los dispositivos de alarma son a prueba de explosión y se activan con el equipo detector de H_2S . Cuando la concentración excede de 10ppm, detectan un mínimo de 5ppm. en la atmósfera. Este mecanismo se instala en áreas dentro del equipo, donde es probable la presencia de este ácido. ⁽³⁾

Cuando se accionan las alarmas, la persona designada responsable, informa al personal acerca del nivel de peligro y les da instrucciones apropiadas de protección.

Este equipo para la detección del H_2S , se calibra diariamente y para una zona donde se esté trabajando en presencia del ácido sulfhídrico, la calibración será cuando menos cada 8 hrs.

b) Detector MSA.

Este instrumento da lecturas precisas de la concentración del gas presente, expresada en porcentaje, 0.0025 % o 25 ppm hasta 0.04 % o 400 ppm. Consiste de un bulbo, un tubo detector y una escala que proporciona las lecturas en porcentajes y en ppm. El gas reacciona con un producto químico que se oscurece si el H_2S está presente. ⁽³⁾

Siempre que la lectura indique una concentración mayor o igual que 0.005% o 50 ppm, activará los ventiladores para dispersar el gas y comunicará al personal los riesgos para que se tomen inmediatamente las medidas correctivas.

PREVENCIÓN Y CONTROL DE OPERACIONES EN PRESENCIA DE H₂S.

Las actividades petroleras manejando ácido sulfhídrico, ya sea de los fluidos provenientes de la formación, por la degradación de los fluidos de control o por la acción bacteriana que produce este gas, presenta problemas tanto para los materiales como para el personal. Estas operaciones pueden ser realizadas en condiciones de seguridad si todos los trabajadores están informados y capacitados para afrontar la presencia de H₂S, ya que éste es un gas muy tóxico que puede afectar la salud del personal e incluso puede provocar la muerte en concentraciones relativamente bajas.

Otros de los daños que propicia es la falla prematura del acero de alta resistencia y de otros metales. Esto implica que todo el personal debe de estar totalmente familiarizado con los reglamentos y procedimientos de seguridad adecuados para usarse y servicio de gas amargo, para lograr que los trabajos realizados en estos ambientes sean lo más seguros.

En zonas donde por pruebas de producción se ha detectado la presencia de ácido sulfhídrico que potencialmente puede resultar en concentraciones de 20 ppm, se realizan programas de contingencia.⁽³⁾

PROGRAMAS DE CONTINGENCIA.

Estos programas consisten principalmente en notificar a la gente que vive cerca del área de riesgo, las acciones a seguir cuando ocurra algún descontrol que se pudiera presentar en la instalación.

Estas medidas deben realizarse periódicamente por los cambios poblacionales que se presenten.

Cuando los datos son insuficientes para detectar el área de riesgo, la Texas Railroad Commission considera un radio de seguridad de 3000 pies para una concentración de 100 ppm.⁽³⁾

También se puede determinar esta área de riesgo mediante el radio de exposición al H₂S a una concentración de 100 ppm, está dada por:⁽³⁾

$$x = ((1.589) (H_2S) (Q))^{0.6258}$$

Para una concentración de 100 hasta 500 ppm se tiene:

$$x = ((0.4546) (H_2S) (Q))^{0.6258}$$

Donde:

x= radio de exposición (pie)

Q= máximo gasto que pudiera escapar a la atmósfera (pie³ / día)

H₂S= fracción mole de H₂S en la mezcla gaseosa que pudiera escapar a la atmósfera.

Si la concentración de gas amargo en el aire resulta un riesgo para la gente y para el ganado, sería necesario quemarlo para disminuir el peligro.⁽³⁾

RECOMENDACIONES API PARA LA PREPARACION DEL LUGAR

La localización del equipo es programada considerando el terreno y los vientos dominantes para obtener la máxima seguridad en éste y en el personal que labora.

Todos los accesorios del equipo deben estar en buenas condiciones y a distancias adecuadas (equipo de generación eléctrica se debe localizar por lo menos a 150 pies del área de riesgo, para reducir los riesgos de explosión; las casetas de los operadores deben estar a una distancia adecuada así como también los quemadores).⁽³⁾

Los equipos de inhaloterapia y de comunicación con el exterior, deben estar en lugares accesibles y seguros. Para la instalación del equipo debe también considerarse suficiente espacio para maniobrar y vías de acceso al equipo, sin obstrucciones.

Los ventiladores que se colocan, son con la finalidad de dispersar el gas amargo, reduciendo con ello su poder tóxico con la reducción de su concentración.

También las tuberías del quemador se colocarán perpendicularmente a la dirección del viento prevaleciente, a una distancia de 300 pies del pozo, estas líneas con sus válvulas correspondientes para aprovechar la dirección cambiante del viento y deben hacerse todos los esfuerzos necesarios para mantenerlos encendidos en todo momento, esto se puede lograr utilizando mecheros o pilotos de propano.

Todos los accesorios eléctricos se revisarán periódicamente y se harán a prueba de gases para reducir las posibilidades de explosión

EQUIPO DE PROTECCION PARA EL PERSONAL E INFORMACION DE LOS RIESGOS EN EL MANEJO DE H₂S.

La susceptibilidad al envenenamiento por H₂S varía según el número de exposiciones que haya sufrido un individuo. Una segunda exposición es más peligrosa que la primera y así sucesivamente.⁽³⁾

El equipo de protección y precauciones que deben tomarse cuando se sospecha la presencia de H₂S, es:

1. Informar previamente a todos los trabajadores sobre las características del ácido sulfhídrico y sobre los riesgos, así como los procedimientos de seguridad que deben aplicarse cuando se encuentra o se sospecha su presencia.

2. Debe darse a todos los trabajadores instrucciones sobre la utilización del equipo de protección existente, además serán informados de la localización de aparatos para la protección respiratoria, detectores de ácido sulfhídrico y sus alarmas, equipo de ventilación, áreas de reunión de seguridad, sistemas de alerta, procedimientos de evacuación; también deben estar bien informados sobre la dirección de los vientos prevaecientes en el área. Se deben efectuar sesiones de entrenamiento y simulacros, por si se presenta el gas ácido.

3. Al entrar a una zona en donde se sospecha la existencia del ácido sulfhídrico, debe hacerse una prueba para determinar si el gas está presente y determinar su concentración.

4. No intentar determinar su presencia por medio del olfato, puesto que este sentido queda rápidamente paralizado por este gas, de 2 a 15 min. de exposición a bajas concentraciones y en 60 segundos para altas concentraciones.

5. El personal debe cuidarse entre sí, siempre que sea posible deben de trabajar en parejas.

6. Los cuartos de vivienda deben estar suficientemente retirados.

7. La ventilación debe ser adecuada para eliminar el gas del área de trabajo, hasta donde sea posible.

8. Nunca entre en un sitio cerrado, en el que pueda haberse acumulado ácido sulfhídrico, sin llevar el equipo de protección adecuado, así mismo, en días cuando no haya viento, debe usar las mascarillas. Para la extracción de núcleos de la formación, exija el uso del equipo contra el H₂S, aunque no se haya percibido con anterioridad en la superficie. Si el trabajador está fuera del alcance, debe de llevar un cinturón de seguridad fijo a un cable, que debe ser sujeto a una persona responsable, situada en un lugar fuera de peligro.⁽³⁾

9. El equipo de protección, resucitadores, mascarillas, oxígeno, etc. debe tenerse fácilmente disponible para cuando se requiera.

10. Los primeros auxilios para las víctimas del H₂S se basan principalmente en la ayuda de respiración, incluyendo los siguientes:

- a) Mueva de inmediato a la víctima al aire fresco y puro, no ponga en peligro su propia seguridad. Use equipo de protección.
- b) Si la víctima está inconsciente y no respira, aplique de inmediato la respiración artificial y continúela sin interrupción hasta que restablezca su respiración normal.
- c) Llame al médico.

Recomendación: Practique las nueve primeras indicaciones y probablemente nunca necesitará la décima por envenenamiento. ⁽³⁾

CAPITULO III

PROCESOS DE ESTABILIZACION Y REDUCCION DE H₂S EN EL PETROLEO CRUDO

III. PROCESOS DE ESTABILIZACION Y REDUCCION DE H₂S EN EL PETROLEO CRUDO.

Este capítulo corresponde a una revisión de diversos procesos que se tienen para la estabilización del petróleo crudo, el cual ha tenido grandes progresos desde la instalación de la primera batería de separación, hasta las modernas instalaciones de estabilización de aceite crudo.

Cabe mencionar que para la estabilización de crudo hay una gran variedad de procesos, cada uno varía no tanto por el costo o el equipo a utilizar, sino también por la eficiencia de estabilización de aceite crudo que se obtiene con cada proceso. ⁽²⁾

El objetivo de este capítulo es mencionar los principales métodos de estabilización de aceite crudo, que han dado resultado de acuerdo a la capacidad de eliminación de H₂S, mencionando 3 métodos principales: Proceso al vacío, variación de temperatura y separación por destilación (estabilizador tipo torre); así como el uso de secuestrantes de H₂S (tratamiento químico) como un método para el tratamiento del crudo para la eliminación del H₂S.

Los crudos pueden tratarse con procesos de separación que van desde una separación multietapa, hasta la separación acompañada de los más sofisticados procesos de destilación. La comparación de estos procesos de estabilización de crudo permite estimar su funcionamiento.

Las principales consideraciones en la selección del proceso, son:

- Máxima recuperación de aceite crudo en el tanque de almacenamiento.
- Aceite crudo estabilizado.
- Obtener la mayor gravedad API posible (en aceites pesados).
- Reducir el contenido de H₂S en el aceite crudo, de acuerdo a las especificaciones comerciales. ⁽⁴⁾

En los últimos años, la estabilización del petróleo crudo ha sido un tema de gran importancia dentro de los procesos de producción, debido a la importancia de cumplir con un valor determinado de Presión de Vapor Reid (PVR), que se especifica en el contrato de comercialización. Si no se cumple con este valor, el comprador tendrá dificultades en el proceso de refinación en lo que se refiere a capacidad y eficiencia de procesamiento; si el crudo es de exportación, el problema se tendrá durante su transporte, ya que pueden presentarse fuertes represionamientos en los buques que transporten el crudo, así como emanaciones de vapores a la atmósfera, creando ambientes corrosivos e inseguros en las instalaciones de producción, además de disminuir el volumen y calidad del crudo almacenado.⁽²⁾

III.1 TRATAMIENTO FISICO.

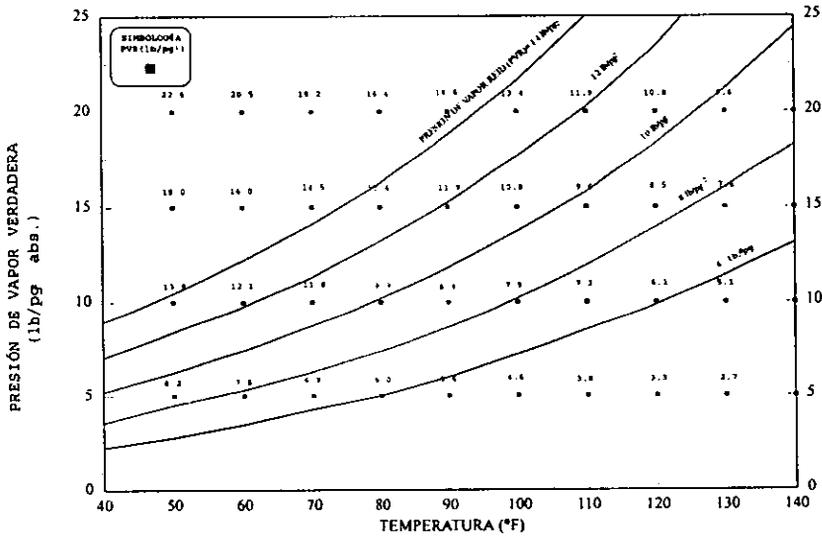
PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA PVR OPTIMA.

Determinar el valor de PVR óptimo es de gran importancia, debido a que por regla general, por cada lb/pg^2 que se tenga por debajo de este valor, se tendrá un 0.5% de pérdidas en el volumen recuperado de aceite.^{(2), (5)}

En la definición de este valor de PVR, se requiere la elaboración de las curvas de comportamiento que relacionen la temperatura con la PVR y la presión, en la etapa de separación previa al tanque de almacenamiento; estas curvas serán específicas para el tipo de crudo que se esté manejando y no podrán utilizarse para crudos que presenten diferentes propiedades físicas.

En la figura III.1 se muestran los valores de PVR que deben obtenerse mediante el estándar ASTM D-323, para diversas condiciones de presión y temperatura, y finalmente obtener las curvas de ISOPVR.

Figura III.1. Esquema de elaboración de curvas de PVR. ⁽⁵⁾



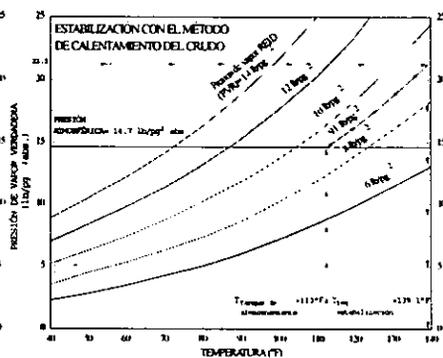
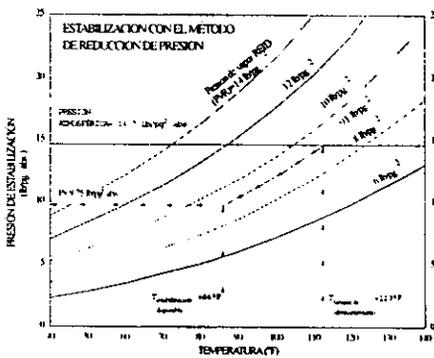
Para estabilizar el crudo, en la actualidad, comercialmente sólo existen tres maneras de hacerlo, que son: por incremento de la temperatura del crudo, por reducción de presión hasta valores vacuométricos, y por separación en torre de destilación. Sin embargo, en adición a los anteriores, actualmente se encuentra en etapa experimental el método de estabilización de petróleo crudo por excitación ultrasónica.

El valor óptimo de PVR se obtiene con las curvas de la figura III.1, a partir de la temperatura máxima que se presente durante el año en el interior del tanque de almacenamiento, subiendo hasta intersectar la presión atmosférica local y posteriormente, interpolando el valor de PVR correspondiente de las curvas más cercanas. En la figura III.2 se esquematiza este procedimiento, que muestra la forma

de obtener la temperatura requerida en la etapa de estabilización, manteniendo constante la presión en dicha etapa (método de incremento de temperatura), y en la figura III.3 también se esquematiza el procedimiento para determinar el valor de la presión requerida en la etapa de estabilización, manteniendo constante la temperatura (método de reducción de presión).^{(5), (6)}

Fig. III.2 Determinación de PVR óptima y temperatura de estabilización.⁽⁵⁾

Fig. III.3 Determinación de PVR óptimo y presión de estabilización.⁽⁵⁾



III.1.A SEPARACION MULTITETAPA CON TANQUE ELEVADO (CASO BASE).

Para realizar la comparación de los diferentes procesos para la estabilización del petróleo crudo, es necesario establecer un caso base de referencia, donde se describa el proceso integral de la producción obtenida (aceite, gas y condensado).⁽²⁾

En la figura III.4 se describe el proceso de separación multitetapa del caso base, donde se muestran las condiciones de presión y temperatura de operación para todas las corrientes manejadas.

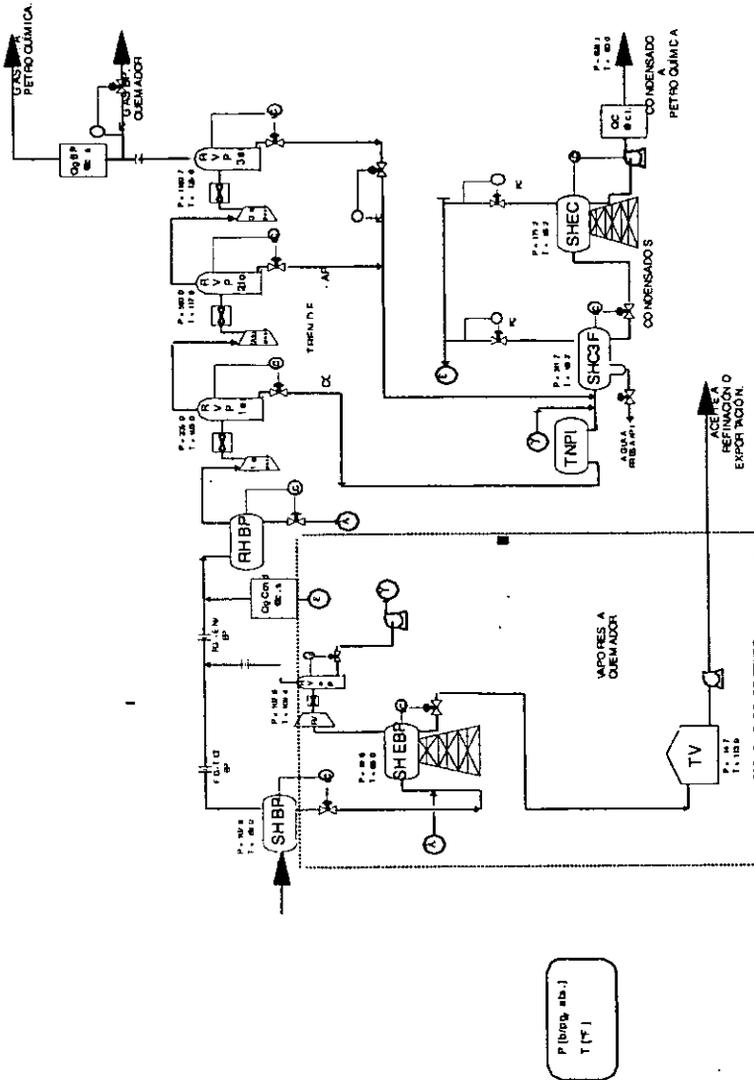


FIGURA III.4 PROCESO DE SEPARACIÓN MULTIETAPA CON TANQUE ELEVADO (CASO BASE).

Manejo de aceite:

La mezcla de hidrocarburos líquidos y gaseosos producidos por los pozos entra en la etapa de separación de baja presión donde se pretende alcanzar el equilibrio vapor-líquido a las condiciones de presión y temperatura de esta etapa.

El líquido obtenido pasa a un separador elevado y posteriormente es descargado al tanque de almacenamiento y bombeado a una central de tratamiento y distribución.

Manejo de gas:

El gas que sale del separador de baja presión, pasa a un sistema de compresión compuesto por tres pasos; cada uno de los cuales se compone de un compresor multietapa, un enfriador mecánico (soloaire), y un rectificador, como se muestra en la figura III.4, con lo cual se le adiciona la energía necesaria al gas para poderlo integrar a la corriente de gas que se envía a algún Complejo petroquímico (CPQ) .

Manejo de condensado:

Los condensados obtenidos en las tres etapas de rectificación correspondientes al sistema de compresión de gas de baja presión, entran a un separador trifásico y posteriormente a un separador elevado para después ser bombeado al CPQ. ⁽²⁾

Se ha demostrado que con este proceso los valores de PVR son muy altos en el tanque de almacenamiento, además de que no se logra reducir satisfactoriamente el porcentaje de H₂S del petróleo crudo.

III.1.B SISTEMA DE SEPARACION POR INCREMENTO DE TEMPERATURA.

La diferencia entre este método de estabilización y el caso base, consiste en que el líquido descargado de la etapa de separación de baja presión, previo al tanque de almacenamiento, pasa por una serie de intercambiadores de calor antes de entrar al tanque de balance, este proceso se muestra en la figura III.5, integrada al sistema de separación multietapa. ⁽²⁾

La función de los intercambiadores de calor, es provocar un incremento en la temperatura de la corriente de alimentación que entra al tanque de balance, la cual permite la liberación del gas contenido en el aceite en esta etapa, evitando que esta liberación se dé en el tanque de almacenamiento.

La estabilización del petróleo crudo mediante este proceso (incremento de temperatura), requiere la sustitución de separadores bifásicos por separadores trifásicos, esto es para evitar la incrustación de sales, provocadas por el agua que se encuentra en el crudo.

Manejo de la producción:

Cuando ya se ha separado el aceite, gas y agua en la etapa de separación de baja presión, el aceite pasará por la primera etapa de precalentamiento (EA-1), por una segunda etapa de transferencia de calor (EA-2), y por la tercera y última etapa de transferencia de calor (EA-3), donde se alcanza la temperatura requerida para lograr la estabilización del crudo.

El aceite calentado entra al separador elevado para separarse y estabilizarse a una PVR= 6.5 lb/pg² abs., requerida en las especificaciones del crudo. El aceite separado, aún con la temperatura elevada, pasa a contra corriente por el intercambiador de calor EA-2 para enfriarse y evitar revaporizaciones en el tanque de almacenamiento.

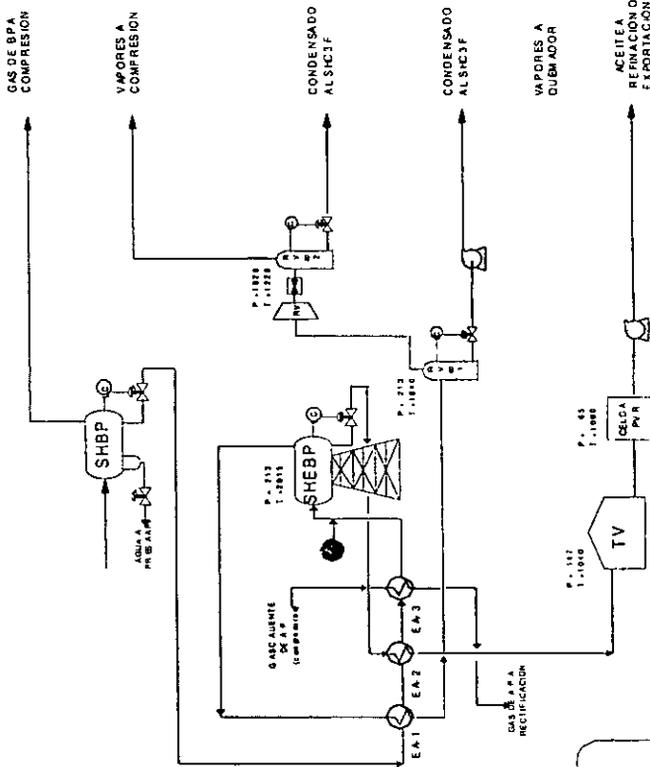


FIGURA III.5 PROCESO DE ESTABILIZACION POR INCREMENTO DE TEMPERATURA.

SIMBOLOGIA
 P (psia)
 T (° F)

Los vapores liberados en el separador elevado pasan a contra corriente del intercambiador de calor EA-1 y después a un rectificador (Rvap1), donde serán succionados por las recuperadoras de vapores, mediante lo cual incrementarán su presión, para posteriormente ser rectificadas nuevamente (Rvap2) y reintegrados a la corriente de gas a baja presión y mandarse a compresión.

Los condensados recuperados en la primera etapa de rectificación de vapores son impulsados por una bomba hasta el separador trifásico de condensados (SHC3F) y los de la segunda etapa de rectificación se envían a la trampa neumática para hacerlos llegar al SHC3F. ⁽²⁾

III.1.C PROCESO DE ESTABILIZACION POR TORRE DE DESTILACION.

Cuando se vaporiza parcialmente una mezcla líquida de dos o más componentes, y éstos tienen diferentes volatilidades; dicha diferencia puede ser la base para separar uno o varios componentes de la mezcla. Este método recibe el nombre de destilación cuando los componentes vaporizados se recuperan por condensación. Para que haya destilación, los componentes de la mezcla deben tener diferentes temperaturas de ebullición y consecuentemente presiones de vapor diferentes. ⁽³⁾

La destilación es el método más usual para separar y purificar mezclas de líquidos. Existen diferentes equipos y métodos de destilación, los más usuales en la industria del petróleo son las llamadas torres o columnas de destilación. ⁽⁷⁾

En este caso se presenta el uso de una torre estabilizadora (destilación), que es alimentada por la descarga del líquido proveniente del separador trifásico de baja presión.

La torre estabilizadora, es una columna fraccionadora donde vaporizan los componentes más ligeros en la parte superior, obteniéndose en el fondo el aceite o condensado ya estabilizado.

Esta torre se fabrica de acero al carbón bajo ciertas especificaciones. Si los hidrocarburos a manejar contienen sustancias corrosivas, como H_2S , la torre debe ser revestida con un material resistente como acero inoxidable o con un revestimiento protector, y se requiere que el crudo de alimentación a la torre tenga muy bajas concentraciones de sal para evitar la corrosión de la torre y dispositivos periféricos.

Manejo de la producción:

El manejo de la producción del aceite, gas y condensados, es similar al del caso base, para este proceso la corriente de alimentación a la torre estabilizadora proviene de la descarga de líquido del separador trifásico de baja presión, figura III.6. El líquido entra por la parte media de la torre y desciende a través de los platos, hasta el fondo, de donde fluye hacia el calentador donde parte del líquido se vaporiza. La corriente líquido - vapor que sale del calentador entra a otra sección del fondo de la torre, el líquido estabilizado abandona la torre y pasa por el intercambiador de calor donde transfiere parte de su energía (calor) a la corriente de alimentación, y pasa por un enfriador antes de llegar al tanque de almacenamiento.

El vapor liberado en el fondo de la torre fluye hacia la parte superior en contra flujo y ayuda a evaporar los componentes ligeros del líquido, se une al vapor liberado de la corriente de alimentación y sale de la torre por su parte superior, pasa por un condensador y es enfriado casi a la temperatura ambiente.

La corriente que sale del condensador entra al acumulador de reflujo y el líquido colectado se reintegra mediante la bomba de reflujo al plato superior de la torre. El gas del acumulador de reflujo se desecha o se usa como combustible. ⁽²⁾

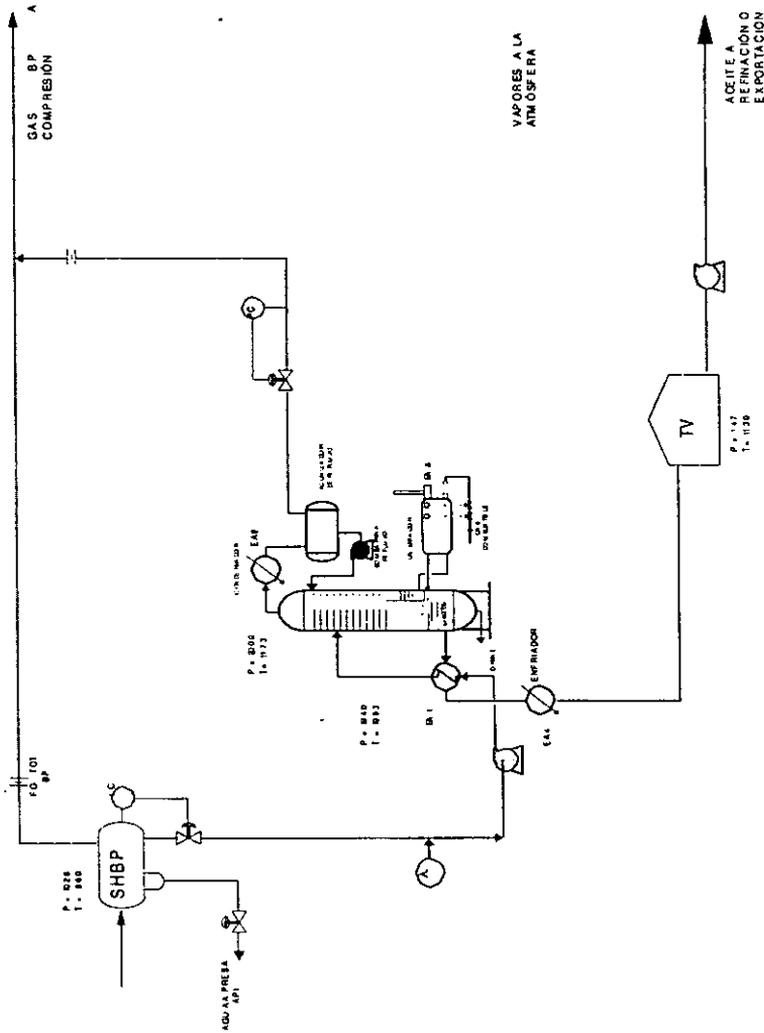


FIGURA III.6 PROCESO DE ESTABILIZACIÓN CON TORRE DE DESTILACIÓN.

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE DESTILACION.

El equipo utilizado incluye: ⁽⁷⁾

- 1) Torre estabilizadora.
- 2) Cambiador de calor.
- 3) Condensador de reflujo.
- 4) Enfriador de condensado.
- 5) Precalentador de pie.
- 6) Acumulador de reflujo.
- 7) Bomba de reflujo.

1) TORRE ESTABILIZADORA.

La torre estabilizadora es una típica torre fraccionadora en la cual se segregan los componentes ligeros y pesados de la mezcla de hidrocarburos. ⁽⁷⁾

La sección de una torre ejecuta en una sola unidad la misma operación que 3 o 4 etapas de separación. Cada división o paso de separación de la torre, consiste en un entrepaño metálico llamado "Plato o Charola", la cual consiste en el plato propiamente dicho, los conductos verticales que se proyectan hacia arriba, llamados Chimeneas o Elevadores, y que están cubiertos por las cachuchas de burbujeo, los vertederos, que mantienen el nivel de líquido en el plato, y las bajantes, que permiten que el líquido fluya de un plato al inmediato inferior.

La función de cada elevador o chimenea, es permitir que los vapores asciendan de un plato a otro. La función de las cachuchas consiste en permitir que los vapores asciendan de un plato a otro. La función de las cachuchas consiste en permitir que los vapores calientes de un plato, burbujeen en el líquido en ebullición contenido en el plato inmediato superior.

La carga o alimentación entra a la torre por la parte superior de la sección de agotamiento y por las bajantes desciende de plato en plato y finalmente entra al recalentador, donde se le aplica calor a la mezcla.

El calor aplicado vaporiza el líquido y los vapores son regresados a la torre a la altura de la charola más baja, por medio de los elevadores y burbujea a través de las cachuchas, haciendo que hierva y se vaporice parte del líquido contenido en este plato. Del mismo modo, los vapores producidos en este plato suben al segundo plato, y los que salen de éste, ascienden al inmediato superior; provocando una vaporización parcial de líquido en cada plato.

Conforme los vapores ceden calor al líquido, algunos de los vapores más pesados condensan y pasan a formar parte del líquido, de tal manera que a medida que ascienden, los vapores se irán desprendiendo de los componentes pesados y así, el líquido extraído por el fondo de la columna, estará altamente concentrado en componentes pesados. Este producto podrá hacerse más puro, agregando platos a la sección de agotamiento de la torre.

La corriente de vapores que sale de la sección de agotamiento de la torre, es tan pura en componentes ligeros como el producto del fondo lo es en componentes pesados.

En algunas torres en lugar de platos se usa un material llamado empaque, para provocar el contacto entre los vapores y el líquido. Este material de empaque, puede ser cerámica, aleaciones de metales resistentes a la corrosión, u otras sustancias que no puedan ser atacadas por la mezcla que se está procesando.

Las torres empacadas proporcionan grandes áreas por donde los líquidos que descienden pueden hacer contacto con los vapores que suben. Torres de este tipo son eficientes cuando los vapores y el líquido hacen un contacto efectivo en toda el área de la torre. La eficiencia disminuye cuando el líquido o los vapores circulan por canales o

áreas abiertas sin hacer contacto entre sí.

Si la carga contiene impurezas sólidas, éstas se depositan formando obstrucciones o incrustaciones en el empaque que también contribuye a disminuir la eficiencia de la torre.

Las torres empacadas no son muy apropiadas para procesar grandes volúmenes de carga, razón por la cual su uso es muy restringido.

En esencia la operación que se lleva a cabo en una torre de destilación o fraccionamiento, es un proceso de dos pasos: una corriente de vapores que asciende y una corriente de líquido que fluye hacia abajo. En cada plato de la torre se mantiene un nivel de líquido que hierve a una temperatura específica; el líquido al hervir se mantiene la temperatura del plato. ⁽⁷⁾

Los accesorios en el equipo de una torre de destilación, son:

- Número de platos, altura y diámetro de una torre.- Para una destilación eficiente deberá usarse el número correcto de platos y estos deberán estar convenientemente espaciados. El espacio apropiado entre los platos evitará arrastre en los vapores ascendentes, que ocurren cuando las pequeñas gotas de líquido suspendido en los vapores, son elevados al plato inmediato superior.

- Cachuchas de burbujeo - Su función principal es permitir que el líquido y los vapores entren en íntimo contacto. Están diseñadas para permitir que los vapores burbujeen a través del líquido, con máxima eficiencia de contacto. La mayoría de las cachuchas de burbujeo son redondas y en la parte inferior tienen dientes o ranuras que permiten el paso de los vapores hacia el líquido hirviendo contenido en el plato.

- Elevadores o chimeneas - Son conductos verticales, generalmente cilíndricos, que permiten que los vapores de un plato asciendan hacia el plato inmediato superior.

Cada elevador o chimenea se encuentra cubierto con una cachucha de burbujeo.

- Bajantes - Es un conducto a través del cual el líquido contenido en un plato, fluye hacia abajo, esto es, hacia el plato inmediato inferior. La bajante proporciona un conducto hacia abajo para el líquido o reflujo. Las bajantes de alimentación y de desalojamiento de un plato, se colocan de tal manera que el líquido es obligado a cruzar el plato antes de descender al inmediato inferior.

- Vertederos - Son pequeñas paredes o mamparas apoyadas de canto sobre el plato. Los vertederos son tanto de alimentación como de desalojamiento.

Los vertederos son lugares de bloqueo, puesto que en ellos se detienen carbón, tornillos y otros materiales extraños que accidentalmente pudieran entrar a la torre.

- Pozos de extracción - La mayoría de los platos en la torre están nivelados, pero los platos en donde se hacen extracciones laterales, tienen un desnivel al extremo o al centro del plato, que permite efectuar la extracción sin afectar la eficiencia del fraccionamiento. Este desnivel recibe el nombre de pozo de extracción o cubeta.

En el pozo de extracción o cubeta se acumula un poco de líquido que permite hacer un corte lateral. Esta corriente de líquido posteriormente será extraída hacia un agotador.

- Distribuidores de reflujo - El reflujo es retornado a la torre por el plato del domo. Si no hay nada que distribuya uniformemente el reflujo a lo largo del plato, todo el líquido será derramado dentro de la torre en un mismo lugar, originando que el contacto entre los vapores y el líquido, sea pobre.

Algunas torres tienen accesorios que permiten distribuir uniformemente el reflujo sobre todo el plato del domo. Estos accesorios reciben el nombre de distribuidores de reflujo.

- Eliminadores de niebla (mallas) - Los arrastres ocurren cuando gotas de líquido suspendido en los vapores, son llevadas de un plato al siguiente, o al domo. Esto puede suprimirse colocando mallas donde el arrastre cause serios trastornos. Estas mallas reciben el nombre de eliminadores de niebla.

Las mallas están construidas de telas tejidas de alambre fino, de tal manera que los vapores puedan pasar fácilmente a través de la malla, pero no las gotas de líquido. Estas mallas deberán estar libres de materia extraña o suciedad, pues si se tapan, impiden el paso de los vapores.

Válvulas de seguridad o de relevo - Para proteger las torres si la presión de operación sube arriba de la presión normal, se instalan válvulas que entran en acción automáticamente al alcanzar la presión de relevo.

2) CAMBIADOR DE CALOR.

El cambiador de calor suministra el proceso de calor para la ebullición de los componentes ligeros de la mezcla de hidrocarburos. El tipo de calentador dependerá de la cantidad de calor que es transferido en la unidad. ⁽⁷⁾

3) CONDENSADOR DE REFLUJO.

Enfría el gas de la tapa del estabilizador hasta la temperatura ambiente. El condensador puede ser de tipo enfriado por aire, o tipo tubo enfriador con agua.

4) ENFRIADOR DE ACEITE.

Es usado para bajar la temperatura del condensado estable producido en el fondo de la torre hasta la temperatura ambiente. Este es usualmente del mismo tipo que el condensador de reflujo. ⁽⁷⁾

5) PRECALENTADOR.

Es un cambiador de calor en el cual el calor producido en el fondo es transferido al pie de la corriente. Es usado normalmente un tubo en U tipo cambiador, hecho de acero al carbón con tubos de acero. ⁽⁷⁾

6) ACUMULADOR DE REFLUJO.

Es usualmente un separador vertical en el cual segrega la corriente partiendo el reflujo de condensado en el gas y el líquido. El acumulador es hecho de acero al carbón bajo especificaciones.

7) BOMBA DE REFLUJO.

El hidrocarburo líquido que cae al fondo del acumulador de reflujo es bombeado al estabilizador con la bomba de reflujo. Esta es usualmente de tipo centrífugo, manejada por un motor eléctrico.

Los estabilizadores son usados para remover componentes ligeros del condensado producido del gas de pozos o del aceite crudo de densidad relativa de 0.8 (45 °API). La alternativa de remover las fracciones ligeras, es usar una o más estaciones de separación. El volumen de líquido de un estabilizador podrá ser más que una separación multietapa. Una de las desventajas de la separación multietapa es que al final de la estación de separación, usualmente operada a una presión atmosférica, el gas producido de estas vasijas puede ser comprimido o usado para otros propósitos. El estabilizador operado a altas presiones, así como el gas de éste puede fluir directamente al sistema de compresión.

La selección de un estabilizador o una separación multietapa, está basado en una comparación de costos y rentabilidad de los 2 sistemas. Un estabilizador es normalmente más costoso, pero con resultados de un incremento del rendimiento de líquido producido.⁽⁷⁾

III.1.D PROCESO DE ESTABILIZACION CON PRESIÓN DE VACIO.

El proceso de estabilización con presión de vacío, consta de la separación multietapa, donde el líquido descargado de la etapa de separación de baja presión, previa al tanque de almacenamiento pasa por un separador elevado cuya presión de operación está por debajo de la presión atmosférica, lo cual se logra con un equipo especial.⁽²⁾

Este equipo especial con el que se logra trabajar a una presión menor que la atmosférica puede ser una bomba de vacío, un sistema de eyectores o un sistema de sopladores, que son dispositivos para impulsar los vapores extraídos del aceite. Estos equipos manejan aceite, aire, medios corrosivos, gases comunes y mezclas de vapores condensables y no condensables.

La presión de vacío está limitada por la presión de vapor y temperatura del fluido que se esté manejando, así tenemos que a una alta temperatura se reduce la eficiencia del equipo de operación.

Manejo de la producción:

El aceite descargado de la etapa de baja presión entra al separador elevado de baja presión (SHEBP) y posteriormente al separador elevado de presión de vacío (SHEVAC), de donde sale el aceite estabilizado hacia el tanque de almacenamiento, figura. III.7.

El gas liberado en la etapa de presión de vacío (SHEVAC), es succionado por el equipo vacuométrico, el cual le proporciona la presión necesaria para integrar esta corriente de gas a la proveniente del SHEBP, el cual a su vez entra a la recuperadora de vapores de donde obtiene la presión requerida para incorporarse al gas liberado del separador de baja presión (SHBP).

La corriente de condensado que se integra a las manejadas en el caso base es la que proviene de los rectificadores Rvac y Rvap.

La descripción del manejo de la producción es similar al del caso base. ⁽²⁾

DESCRIPCION DEL PROCESO DE ESTABILIZACION CON PRESION DE VACIO.

Para el proceso de estabilización al vacío se puede explicar de la siguiente manera: cuando las moléculas dentro del líquido se mueven hacia la superficie y poseen suficiente energía cinética para vencer las grandes fuerzas de atracción del resto de las moléculas escapan a la superficie al espacio superior y restablecen ahí una presión de vapor.

El estado particular de agregación de una sustancia - el gas disuelto en el aceite en nuestro caso - es determinado por la temperatura y presión bajo la cual existen. Considerando a "P" como la presión opuesta a la expansión - presión atmosférica, una vez que ésta es vencida no hay dificultad para la expansión y liberación del gas hasta cierto límite; cuando $P = 0$, el gas no encuentra oposición y es liberado completamente del líquido. Este proceso desarrolla una expansión hacia un vacío y es llamada " libre expansión ", la liberación del gas puede ser controlada según sea el requerimiento.

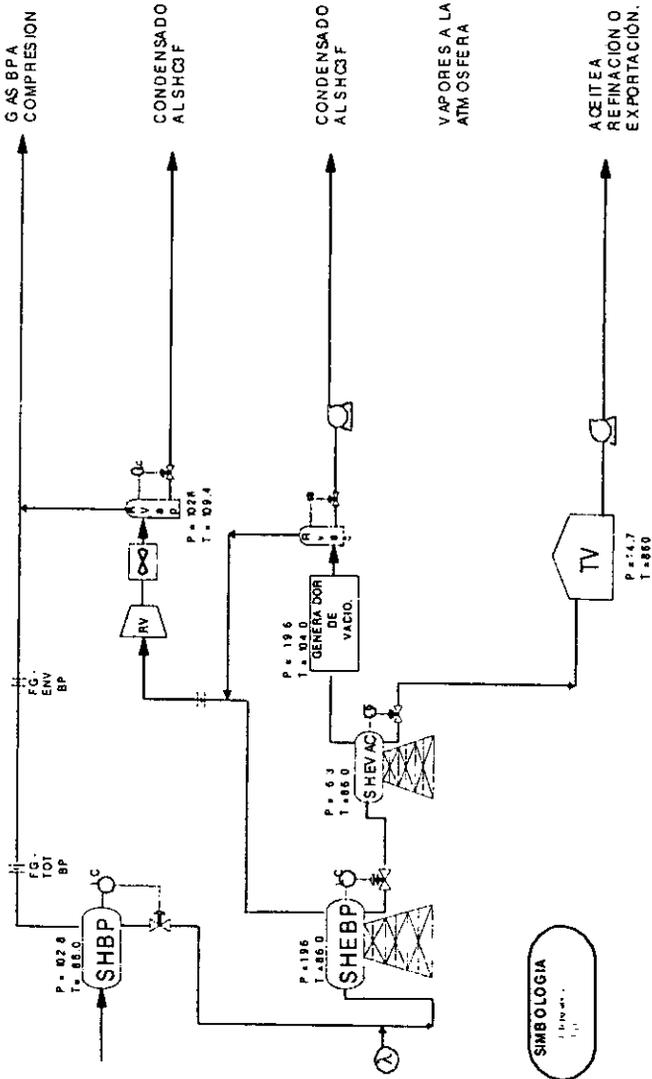


FIGURA III.7 PROCESO DE ESTABILIZACIÓN CON PRESIÓN DE VACÍO.

Los gases disueltos en un líquido están en proporción directa a la presión ejercida en él y a la presión parcial de cada uno de los gases contenidos a temperatura constante, de ahí que el desprendimiento de ellos es mayor cuanto mayor sea la caída de presión.

En la separación actual sólo se llega como mínimo a la presión atmosférica con lo cual aún queda gas en el crudo desprendiéndose lentamente en el tanque de almacenamiento sin quedar completamente estabilizado.

Con el sistema de aplicación de vacío la presión parcial de los gases se ve reducida liberándose del líquido sin importar la temperatura a que se encuentre éste, finalmente el vacío es controlado para obtener el Reid o PVR de 6.5 estipulado o menor si es requerido para control de calidad del crudo.⁽⁶⁾

Como se mencionó anteriormente existen diversos equipos especiales para lograr trabajar a una presión menor a la presión atmosférica (bomba de vacío, un sistema de eyectores o un sistema de sopladores), por lo que será de gran importancia hacer una breve descripción de los mismos.^{(8), (10)}

- Bomba de vacío.

Son equipos compactos para bombear aire y gases saturados, son de construcción sencilla que garantizan mínimos deterioros, pueden manejar medios corrosivos, gases y vapores comunes en la industria petrolera, mezcla de vapores condensables y no condensables, así como el aceite crudo.⁽⁸⁾

Debido a que manejan medios corrosivos, su construcción es de un material especial, como puede ser: acero inoxidable, aleaciones de fierro, níquel, fierro nodular, etc.

- Sistema de sopladores.

Son equipos, contruidos y diseñados con gran precisión, para el manejo de grandes volúmenes de aire y gases. No requieren de lubricación interna, garantizan altas eficiencias, suministran aire limpio y a bajos costos de consumo de potencia, trabajan con efectividad a presiones menores a 15 lb/pg², requieren mínimo mantenimiento. ^{(8). (9)}

- Sistema de eyectores.

Estos equipos son pequeños y dependen de la velocidad supersónica para realizar su operación, usa directamente la energía de vapor a alta presión y alta temperatura, en lugar de transferirla de forma mecánica.

Son de dos tipos: de contacto directo (barométricos) y de contacto indirecto (de superficie). ^{(8). (9). (10)}

III.1.E. PROCESO DE ESTABILIZACION POR EXCITACION ULTRASONICA.

Actualmente, existen pérdidas de hidrocarburos por vaporización durante su almacenamiento, al ser manejados superficialmente en refinerías, al cargar los buque-tanques para su exportación y durante su transporte a los lugares de destino. Para evitar estas pérdidas, es necesario estabilizar el crudo previamente, ajustando su presión de vapor, de modo que ésta sea menor que la presión atmosférica, a la temperatura máxima esperada. ⁽¹¹⁾

En la industria petrolera nacional, se han utilizado sistemas de separación en etapas para la disociación de los hidrocarburos líquidos y gaseosos, estabilización con reducción de presión menor a la presión atmosférica, incremento de temperatura y tipo torre de destilación. No obstante el empleo de estos métodos en la separación de los

hidrocarburos líquidos, no han logrado solucionar el problema de vaporización del crudo, lo que ha traído consecuencias que implican sanciones económicas para nuestro país por incumplimiento de las especificaciones de exportación de los hidrocarburos.

Para resolver esta problemática de evaporación de hidrocarburos, la aplicación de la energía ultrasónica se presenta como una herramienta de alto valor tecnológico, lo que podría redundar en grandes beneficios económicos, como resultado de la recuperación de los hidrocarburos.

La propagación de las ondas en un medio físico, puede considerarse como la excitación consecutiva de vibraciones en las partículas del medio, con relación a la posición inicial de equilibrio, este proceso ondulatorio de baja frecuencia y alta potencia, conduce al surgimiento de nuevos fenómenos físicos, como la cavitación. La cavitación es el proceso físico-químico que se requiere utilizar cuando excitamos con alta energía ultrasónica petróleo crudo, de esta manera se busca generar burbujas de gas y vapor que se desprenderán del líquido, dando como resultado un menor valor en su presión de vapor. Para lograr este fenómeno, es necesario contar con transductores ultrasónicos.⁽¹¹⁾

La aplicación de ondas de vibración ultrasónica en el petróleo, permite liberar o separar el gas disuelto en dicho petróleo. Muchas de las áreas de aplicación ultrasónica no están ampliamente estudiadas y dominadas, por tal razón, es necesario fomentar la realización de experimentación en laboratorio y campo, lo cual permita validar la desgasificación del petróleo crudo con energía ultrasónica. Es importante mencionar que la aplicación de la energía ultrasónica en un medio material, no está ampliamente dominado.

Teniendo en cuenta que no existen trabajos anteriores empleando esta tecnología (al menos no aplicada a la industria petrolera) será necesario definir alcances y beneficios del sistema ultrasónico para la estabilización del petróleo crudo.

III.1.F EVALUACION DE LOS METODOS DE ESTABILIZACION DE ACEITE CRUDO.

De acuerdo a la información obtenida se llegó a los siguientes resultados:

- El método que mayor producción de aceite presentó es el de separación multietapa con tanque elevado que presenta emanaciones de vapores, tanto en el tanque de almacenamiento, y al simular la celda PVR, por lo que no cumple los requerimientos de protección ambiental.
- El proceso de estabilización con presión de vacío, también presenta gran recuperación de aceite y sin ninguna emanación de vapores, por lo que se realizará su evaluación económica en el capítulo posterior.
- El proceso por incremento de temperatura también presenta gran recuperación de aceite y sin ninguna emanación de vapores, pero necesita energía adicional para incrementar la temperatura y lograr la estabilización del crudo. Además, requiere la sustitución de separadores bifásicos por separadores trifásicos para evitar la incrustación de sales, provocadas por el agua que se encuentra en el crudo.
- La estabilización por torre de destilación, es un buen proceso, pero debido a que es necesario una torre estabilizadora de muy grandes dimensiones para poder estabilizar el petróleo crudo no es económicamente factible llevarlo a cabo.

III.2 TRATAMIENTO QUIMICO.

III.2.A SECUESTRANTES QUIMICOS.

Existen muchos químicos que reaccionan con el H_2S . Entre ellos, de uso comercial están los cáusticos, peróxidos, nitritos, formaldehído y otros tipos de aminas. Mientras muchos de esos son ampliamente usados en operaciones de campo, mas no son efectivos para combustibles pesados y asfaltos. Esto es porque los productos de reacción no son estables a las temperaturas altas requeridas para almacenar, y para la separación del H_2S en el vapor. ⁽³⁾

Los neutralizantes químicos producen reacciones rápidas y pueden ser convenientes para ciertas aplicaciones en temperaturas bajas. Los productos de reacción no son estables al calor y la regeneración de H_2S puede ocurrir a temperaturas arriba de 180 °F.

Más recientemente se ha introducido un químico tipo reactivo, el cual convierte permanentemente el H_2S dentro del combustible en sulfuros de alquilo.

Los cáusticos solos o como una base de tratamiento en combinación con un reactivo también han sido usados. Mientras es efectivo, este método incrementa el nivel de sodio del combustible. Se ha documentado que el sodio, particularmente en combinación con otros metales naturales, causan formación de depósitos y corrosión a temperaturas altas en la combustión en calentadores, calderas y turbinas.

Cabe mencionar que la exposición de los combustibles a temperaturas arriba de 375 °F, puede sufrir generación adicional de H_2S del cracking de compuestos de sulfuro inherentes en los productos. Se deben tomar precauciones para evitar sobrecalentamiento.

APLICACION DEL PRODUCTO.

Tanques de almacenamiento:

Acero suave, inoxidable, o polietileno.

Bombas:

Bombas confiables con partes interiores de acero inoxidable y sellos de teflón. Las bombas deben ser escogidas para operar al 20-70 % de la capacidad estimada.

Líneas y accesorios:

La adición debe ser hecha en un punto en el sistema donde el máximo mezclado pueda ser obtenido, tal como adelante de una bomba centrífuga. Una aguja de inyección de aditivo deberá usarse.

Seguridad:

Desde el uso de estos productos se ha reducido el peligro de la salud asociado con el H₂S, debe asumirse que este gas debe presentarse en toda la inyección y en las localizaciones de muestreo.

PRUEBA DE CAMPO.

La prueba de H₂S en la fase vapor es útil para usarse en el campo. Es simple, rápida y puede usarse como guía para establecer una razón de inyección inicial o monitorear la ejecución. Un cuarto puede llenarse a la mitad con aceite, y es usado para simular un tanque de almacenamiento. El contenido de H₂S en la fase de vapor es medido para trazar un volumen prescrito de vapor hacia un tubo de vidrio disponible llenado con un detector químico.

La concentración de H_2S es determinada por la decoloración del detector químico, y de graduaciones en el tubo detector de gas.

Un valor para el máximo nivel de H_2S en la fase de vapor aceptable a un punto específico en el sistema debe ser establecido (ver tabla II.B). El valor puede ser una especificación de venta del producto, una regulación de mandato local o una consideración de seguridad en el lugar.

Como regla general se ha considerado que 1 ppm de secuestrante de H_2S reduce la concentración de éste en el crudo aproximadamente en 10 ppm; lo cual se refleja en el tanque de almacenamiento en la fase vapor. La cantidad actual requerida puede ser mayor o menor que esta cantidad, dependiendo de la temperatura, movimiento del producto, volúmenes de la fase líquida y desgaste en el sistema, lo cual fue discutido previamente.

Los cáusticos contienen productos que deben ser considerados cuando las especificaciones de sodio en el combustible y las consideraciones de corrosión a alta temperatura corriente abajo tienen que ser evaluadas. También, la adición de cáusticos dentro de combustibles calientes puede causar falla del metal en el punto de dosificación. La asistencia de la ingeniería debe ser obtenida cuando la adición es hecha a combustibles arriba de 150 °F.

La eficiencia de productos reactivos es auxiliada por temperaturas altas, mezclados y tiempos. Para temperaturas muy altas (arriba de 375 °F) se incrementa la relación de reacción y la viscosidad del combustible se reduce. Los aditivos tienen contacto con cada molécula de H_2S . La efectividad y economía pueden ser influenciadas significativamente por las técnicas de aplicación apropiadas o usadas. ⁽³⁾

III.2.B ADITIVOS TRATADORES DE H₂S EN PRODUCTOS DE REFINACION.

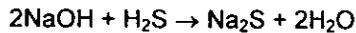
Una vez que un producto de refinería es contaminado con sulfuro de hidrógeno, debe ser reprocesado o tratado químicamente, a fin de remover el sulfuro antes de poder ser manejado con seguridad y ser usado por un consumidor. ⁽³⁾

El tratamiento químico puede ser una opción viable y disponible para descontaminar el producto. Hay muchos requerimientos para un aditivo que secuestra sulfuro de hidrógeno en combustibles. Ellos incluyen:

1. El aditivo debe remover el sulfuro de hidrógeno eficientemente. Una reacción estequiométrica de moléculas aditivas y H₂S son deseables, ya que de este modo se evita la dosificación de grandes volúmenes de aditivo.
2. El mismo aditivo o el producto de la reacción con H₂S no debe exhibir efectos adversos en los hidrocarburos. Por ejemplo: El aditivo debe ser soluble en el aceite, y formar productos solubles que reaccionen con el H₂S.
3. El aditivo no debe formar productos en el aceite, los cuales interfieran con las propiedades físicas de los hidrocarburos. Muchos aditivos si no se diseñaron apropiadamente, influenciarán las propiedades de los hidrocarburos y la estabilidad.
4. El aditivo debe ser insoluble al agua. Los metales pueden causar excesivo deterioro del metal y/o excesivos depósitos de agentes cuando los materiales, tales como combustibles destilados, son quemados en un motor. En aceites más pesados, cationes tales como sodio, guardan un aumento en las propiedades de

la corrosión a altas temperaturas del combustible, como es quemado, la solubilidad del agua de un aditivo debe ser evitada previniendo pérdida de los aditivos en contacto con fases acuosas presentes en tanques de almacenamiento y minimizando la influencia que los aditivos tienen al derramar agua.

Los aditivos químicos son usados como secuestrantes, generalmente remueven el sulfuro de hidrógeno de un aceite por neutralización, oxidación o por conversión a otro compuesto de sulfuro con propiedades diferentes. Los neutralizadores son materiales básicos, los cuales convierten el H₂S en sal. Las Bases inorgánicas tales como hidróxido de sodio son usadas frecuentemente.



Los secuestrantes inorgánicos no son solubles generalmente en un hidrocarburo y de este modo requieren mezclarse vigorosamente cuando se adicionan al aceite, asegurando la remoción completa del sulfuro. La adición de metales alcalinos tales como sodio a un combustible, es también no deseada debido a problemas con la corrosión y desgaste de motores cuando los hidrocarburos son usados como combustible. El sulfuro de hidrógeno es un ácido débil relativamente. Muchos compuestos presentes en productos del petróleo, tales como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o también tiofenos, reaccionarán con las bases inorgánicas formando sales las cuales influenciarán las propiedades, de tal modo que se generará agua en el aceite. Los problemas con la neutralización de H₂S en un sistema también pueden ocurrir cuando un aceite tratado es mezclado con otro material, tal como el acero en un tanque de almacenamiento. Si los componentes mezclados cuentan con un alto contenido de ácido, el H₂S en el aceite neutralizado puede regenerarse.

Por un momento, la reacción de sulfuro de sodio con ácidos nafténicos producirá H_2S .



R= Ciclo alquilo.

Las aminas pueden usarse como neutralizadores, y también en algunos casos como bases inorgánicas. Las sales de sulfuro de aminas son productos de la reacción. Las aminas, como siempre son bases más débiles que el NaOH y de este modo requieren también de altas relaciones de concentración de aditivos en el H_2S , favoreciendo la formación de los productos de sal. Las aminas son generalmente más aceite soluble pero todavía sufre la misma formación de ácido carboxílico y problemas de la solubilidad del agua con el NaOH.

Los oxidantes son otra clase de secuestrantes de H_2S . El sulfuro de hidrógeno es fácilmente oxidado por una variedad de agentes (incluyendo aire en solución acuosa) formando sulfuros elementales. En algunos casos, si un oxidante es usado, se pueden formar los óxidos de sulfuro. El oxidante puede ser reactivo estequiométrico o alternativamente un proceso catalítico de oxidación puede presentarse utilizando un metal. Los sistemas catalíticos son generalmente limitados a corrientes de gas volátil, tal como gas natural, etc., por su diseño. En adición, la oxidación del H_2S forma sulfuros elementales en los hidrocarburos, los cuales pueden formar un precipitado si se presenta en cantidades suficientemente grandes. El sulfuro tenderá a hacer al combustible muy corrosivo hacia los metales, tal como la aleación de cobre.

El sulfuro presente es también eficaz regenerando H_2S a través de reacciones con hidrocarburos o agua como se ha discutido. Este método de tratamiento generalmente no se aplica a hidrocarburos muy pesados o combustibles destilados.

Un tercer grupo de secuestrantes usados, son reactivos, los cuales convierten el H_2S en un nuevo compuesto de sulfuro con menos volatilidad, toxicidad, etc. Las sales orgánicas de cadmio, conducen al zinc o al hierro, los cuales reaccionan con H_2S formando sulfuros de metal insolubles. El método no es comúnmente usado en gran escala debido a la formación de productos insolubles en aceite, en general se prefiere el uso de una gran variedad de agentes que provoquen la condensación del H_2S .

Un mercaptano de aceite soluble o un disulfuro de alquilo, son productos típicamente formados en el aceite cuando esos agentes son usados. Todos los requerimientos relacionados a la solubilidad y características de reacción del producto listado en la primera sección, se aplican a esas derivaciones. Un mayor avance de un agente, el cual convierte el sulfuro en un nuevo compuesto, es que la reacción no es generalmente tan reversible como la formación de sal resultante por neutralizadores. Esas derivaciones tienden a permanecer sin cambio durante el manejo subsecuente del aceite. ⁽³⁾

III.2.C USO DEL AMONIACO PARA NEUTRALIZAR EL H_2S .

El uso de una solución de hidróxido de amonio propicia un control parcial sobre el H_2S presente en las tuberías. Después de haber sido extraídas y permaneciendo aún en el piso del equipo, se vierte ésta solución de amoníaco en el cuerpo del tubo. ⁽³⁾

En éstas y en otras condiciones el amoníaco no representa riesgo de envenenamiento para el personal; sin embargo, no se puede respirar durante periodos prolongados, sus concentraciones peligrosas se detectan con su olor agudo y picante.

CAPITULO IV

ASPECTOS TECNICOS Y ECONOMICOS EN LA REDUCCION DEL CONTENIDO DE H₂S EN EL PETROLEO CRUDO

IV. ASPECTOS TECNICOS Y ECONOMICOS EN LA REDUCCION DEL CONTENIDO DE H₂S EN EL PETROLEO CRUDO.

Como objetivo fundamental, se plantea el reducir el contenido de ácido sulfhídrico en el petróleo crudo a niveles inferiores de 70 ppm en la fase líquida; y nuestro objetivo primordial es el encontrar el método más recomendable, técnica y económicamente, que pueda ser aplicable para lograr lo citado anteriormente y ventajoso para la Industria Petrolera Mexicana, a fin de que se pueda estar dentro del rango especificado en contenido de ácido sulfhídrico.

Sin embargo, este mercado excede a las normas de calidad que actualmente se manejan para el resto de los clientes; la principal restricción se refiere al contenido de ácido sulfhídrico (H₂S), el cual debe ser de 70 ppm como máximo en fase líquida, cuando en promedio la concentración de este componente es de 300 ppm, motivo por el cual se requiere del estudio que se presenta a continuación e implantar urgentemente el proceso que más convenga, técnica y económicamente.

A lo largo de este trabajo hemos mencionado varios procesos para reducir la concentración de ácido sulfhídrico en el petróleo crudo, de los cuales podemos descartar varios de éstos, por las siguientes limitantes:

El proceso de separación multietapa con tanque elevado presenta los valores de PVR muy altos, por lo que se presentan emanaciones de vapor en el tanque de almacenamiento, lo que no permite lograr el porcentaje de ácido sulfhídrico establecido en el contrato de venta, faltando a los requerimientos de protección ambiental.

El sistema de separación por incremento de temperatura, presenta la limitante de requerir una gran cantidad de energía para poder elevar la temperatura de los grandes gastos de aceite producido, y por lo tanto se requiere de equipo de grandes dimensiones, lo cual no es factible económicamente. Además requiere la sustitución de separadores bifásicos por separadores trifásicos, esto es para evitar la incrustación de sales, provocadas por el agua que se encuentra en el crudo.

El proceso de estabilización por torre de destilación, presenta el inconveniente de necesitar una torre de grandes dimensiones para poder manejar los gastos producidos, por lo que no es factible económicamente la ejecución de este proceso.

El proceso de estabilización por excitación ultrasónica se encuentra en etapa de experimentación en el Instituto Mexicano del Petróleo, por lo que aún no es posible su aplicación.

El proceso de estabilización con presión de vacío, representa una gran recuperación de aceite y sin ninguna emanación de vapores a la atmósfera, cumpliendo con las especificaciones establecidas en los contratos de venta.

Por lo tanto, se elaboraron las evaluaciones técnicas y económicas de las siguientes alternativas: En primer lugar al tratamiento químico, el cual es considerado como caso base y en segundo lugar al tratamiento físico, el cual se subdivide en separación a presión de vacío utilizando sopladores y en separación a presión de vacío utilizando eyectores, los cuales se muestran esquemáticamente en la Fig.IV.A.

ALTERNATIVAS

♦ TRATAMIENTO QUÍMICO

- CASO BASE: DOSIFICACIÓN DE SECUESTRANTE DE H_2S

♦ TRATAMIENTO FÍSICO

ALTERNATIVA 1: SEPARACIÓN A PRESIÓN DE VACÍO UTILIZANDO SOPLADORES

ALTERNATIVA 2: SEPARACIÓN A PRESIÓN DE VACÍO UTILIZANDO EYECTORES

FIG.-IV.A

A continuación se ilustran en la Figura IV.B las premisas técnicas y económicas. Las cuales se refieren a consideraciones fundamentales que se deben tomar en cuenta en los procesos de reducción de la concentración de ácido sulfhídrico evaluados en éste capítulo.

El desarrollo de las evaluaciones técnicas y económicas de los diferentes procesos de reducción del contenido de ácido sulfhídrico en el petróleo crudo, propuestos en este trabajo, ha sido posible debido a simulaciones realizadas por diferentes investigadores tomando en cuenta petróleo crudo con las siguientes características: ⁽⁴⁾

°API	22-23°
AGUA Y SEDIMENTOS (% EN VOL.)	0.5 MAX.
AZUFRE (% EN PESO)	3.5 MAX.
PRESION DE VAPOR REID (psia)	6.5 MAX.
SALINIDAD (lb / 1000 bl)	30.0 MAX.
RGA (m ³ /m ³)	8

PREMISAS

TÉCNICAS

- EL PROCESO FÍSICO PROPUESTO PARA LA GENERACIÓN DE VACÍO UTILIZANDO EYECTORES CONSIDERA UTILIZAR EL AGUA COMO FLUÍDO MOTRIZ A UNQUE PUEDEN APLICARSE OTROS FLUIDOS.
- LA APLICACIÓN DE LOS SOPLADORES PARA LA GENERACIÓN DE VACÍO EN ESTA INDUSTRIA, DEPENDERÁ DE LOS RESULTADOS QUE SE OBTENGAN DE UNA PRUEBA PILOTO, DEBIDO A QUE LOS SOPLADORES NO SE HAN UTILIZADO EN LA INDUSTRIA PETROLERA.
- LA PRESIÓN DE VACÍO QUE SE PUEDE ALCANZAR UTILIZANDO EYECTORES DE 180 mm DE H.G. CUYA TECNOLOGÍA ES APLICADA EN LA INDUSTRIA DE LA REFINACIÓN Y PETROQUÍMICA.
- SE CONSIDERA EL 3.5 % DE ARRASTRE DE LÍQUIDO POR LA GENERACIÓN DE VACÍO, DE LA PRODUCCIÓN DE ACEITE MANEJADA PARA CADA ALTERNATIVA.

ECONOMICAS

- TASA DE DESCUENTO: 10%
- PARIDAD: 8.584 US/D
- HORIZONTE DEL ESTUDIO: 10 AÑOS
- COSTO DEL PETRÓLEO CRUDO: 14.837 US/D/BL
- COSTO DEL SECUESTRANTE DE H₂S: 1.27 US/D/GAL
- DOSIFICACIÓN: 0.0375 GAL DE SEC DE H₂S/ BL DE ACEITE TRATADO

FIG.-IV.B

IV.1. PROCESO PROPUESTO CON TRATAMIENTO QUIMICO UTILIZANDO SECUESTRANTES DE H₂S (CASO BASE).

El proceso con tratamiento químico se lleva a cabo utilizando bombas dosificadoras del secuestrante de H₂S a la corriente de crudo a tratar. El lugar de aplicación propuesto para el análisis comparativo de alternativas, es para la producción de crudo enviada a la central de estabilización y tratamiento de petróleo crudo.

CENTRAL DE ESTABILIZACION Y TRATAMIENTO DE PETROLEO CRUDO.

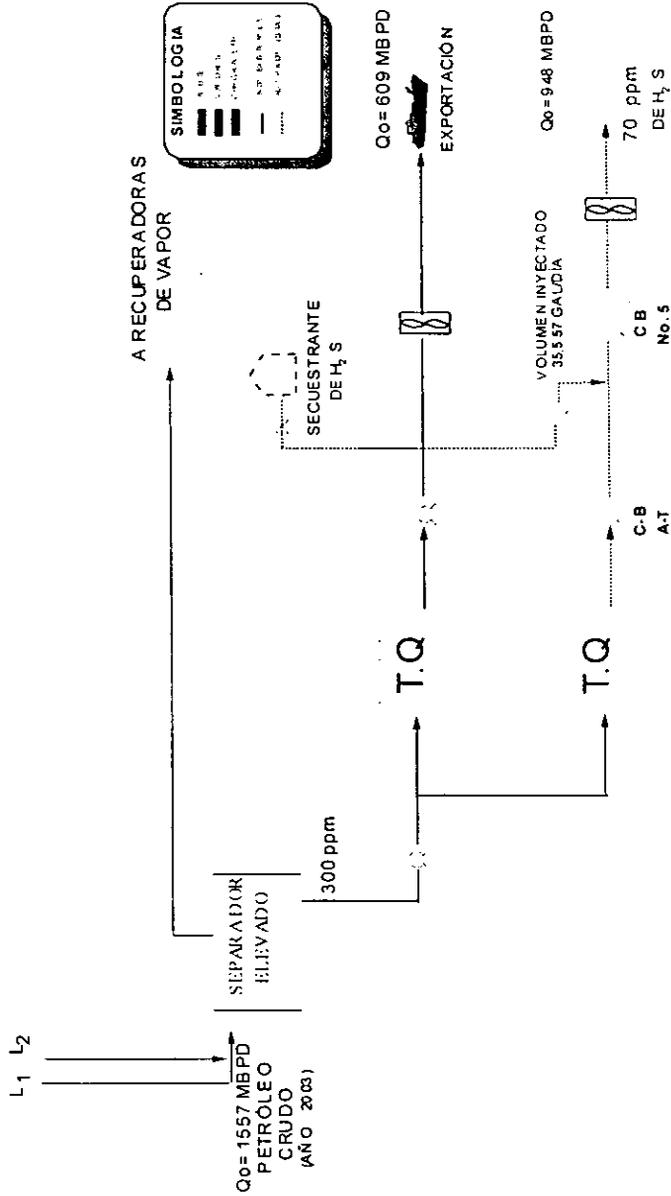
La producción que se considera tratar en la central de estabilización y tratamiento de petróleo crudo con secuestrante de H₂S, varía considerablemente debido a los flujos demandados para refinación, y en consecuencia los requerimientos de reactivo también son variables. Por ejemplo, para el año 2003 se espera transportar de la central de estabilización y tratamiento de petróleo crudo 948.2 MBPD de petróleo crudo, el cual presenta inicialmente una concentración de ácido sulfhídrico de 300 ppm. La corriente de crudo se incorpora a un separador elevado, del cual los vapores desprendidos se enviarán a las recuperadoras de vapor y el líquido será dividido, una parte a un tanque de almacenamiento de techo flotante, lo cual impide la emanación de vapores del crudo almacenado y de ahí se bombea hacia exportación, manteniendo la misma concentración de ácido sulfhídrico de 300 ppm. La otra corriente se dirige a un tanque de almacenamiento y de ahí se bombea el crudo de la casa de bombas A-T a la casa de bombas No.5; pero en el intermedio se inyecta el secuestrante de ácido sulfhídrico con una dosificación de 0.016 gal/bl. de crudo tratado ó 15,168 gal/día para lograr que el crudo sea manejado con una concentración de ácido sulfhídrico de 70 ppm (ver Figura IV.1).

Existen varias ventajas de utilizar este proceso de tratamiento del crudo maya con secuestrantes; las cuales son: La instalación del sistema para la aplicación del secuestrante de H_2S es rápida, es fácil la instalación, los costos de inversión son mínimos. Pero, sin embargo, la contra parte (desventajas) son bastante más poderosas para este proceso, algunas de las cuales se mencionan a continuación: Altos costos de operación debido a la elevada dosificación del secuestrante de ácido sulfhídrico, dependencia de compañías de servicio y trámites de contratación, dispendio de vapores contaminantes a la atmósfera, los cuales a su vez reducen la calidad del petróleo crudo y los gastos de producción.

En la evaluación económica elaborada en este proceso, consiste en lo siguiente: inicialmente se elabora un pronóstico de producción tratada (en este caso a diez años), posteriormente se evalúa la dosificación de secuestrante de H_2S para tal producción y se analizan los costos de operación debidos al equipo utilizado y personal operante para que finalmente se determinen los costos totales para cada año (ver tabla IV.4).

Para poder conocer el comportamiento económico de cada una de las alternativas con respecto al caso base, inicialmente se tiene que conocer el comportamiento de ingresos (obtenidos del costo por barril multiplicado por la producción tratada) y egresos del caso base (generados por los costos de operación) con respecto al tiempo (tabla IV.1.A), para así poder elaborar la diferencial de ingresos (ΔI), la diferencial de egresos (ΔE) y el flujo de efectivo (ΔF) de cada alternativa.

FIG. IV.1.- PROCESO CON TRATAMIENTO QUÍMICO EN LA CENTRAL DE ESTABILIZACIÓN Y TRATAMIENTO DE PETRÓLEO CRUDO



**TABLA IV.1.A COMPORTAMIENTO DE LOS INGRESOS Y
EGRESOS RESPECTO AL TIEMPO DEL CASO BASE
(TRATAMIENTO QUIMICO).**

ANOS	INGRESOS CASO BASE (MM\$USD)	EGRESOS CASO BASE (MM\$USD)
1	8496.77	100.912
2	8549.47	101.537
3	8447.01	100.321
4	13574.35	161.2414
5	13706.08	162.778
6	13878.80	164.864
7	13840.74	164.377
8	13769.02	163.526
9	13697.30	162.673
10	13625.58	161.822

CASO BASE: PROCESO QUIMICO

CONCEPTO/ANO	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	TOTAL MMSUSD
PRODUCCION TRATADA (MSPD)	500.5	584.1	577.1	927.1	936.4	948.2	945.6	910.7	936.3	930.9	
DOSEIFICACION DE SECUESTRANTE DE H ₂ S (Galdia)	21,768.75	21,303.75	21,541.25	34,777.5	35,115.0	35,565.0	35,450.0	35,276.25	35,030.5	34,908.7	
COSTO DEL SECUESTRANTE H ₂ S (MMSUSD)	100.309	101.534	100.375	161.241	162.775	164.361	164.374	163.523	162.577	161.819	1,443.19
COSTO DE OP. (MMSUSD)	100.912	101.537	100.321	161.244	162.778	164.364	164.377	163.526	162.573	161.822	1,447.03
COSTO DE INV. (MMSUSD)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
COSTO TOTAL (MMSUSD)	100.912	101.537	100.321	161.2414	162.778	164.364	164.377	163.526	162.573	161.822	1,444.78

IV.2. PROCESO PROPUESTO PARA LA GENERACION DE VACIO UTILIZANDO SOPLADORES (ALTERNATIVA 1).

El proceso propuesto para la generación de vacío tiene como finalidad reducir el contenido de H_2S , el cual consiste en instalar un separador horizontal elevado que recibirá la producción y la separará a una presión de $11.7 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$ y $152.6 \text{ }^\circ\text{F}$. De este separador los sopladores succionarán los vapores para generar tal presión vacuométrica y enviarlos a un enfriador y posteriormente a un separador donde se recuperan los condensados y el líquido arrastrado por la corriente de gas del separador elevado, líquido que será enviado a la carga del primer separador, mientras que el gas es enviado a los recuperadores de vapor en la central de estabilización y tratamiento de petróleo crudo.

El equipo antes mencionado deberá estar colocado en una estructura a la misma altura del separador elevado, con la finalidad de poder reflujar los hidrocarburos líquidos del segundo separador elevado al primero.

La producción de petróleo crudo que entra al separador elevado, en la primera etapa opera a $11.7 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$. y $152.6 \text{ }^\circ\text{F}$. El gas que sale del separador se conecta a un soplador, que generará vacío, pasando después al enfriador y a un separador elevado de segunda etapa, donde se separa el gas y el líquido. El gas obtenido en el separador elevado de la segunda etapa se envía a la recuperadora de vapores a una presión de $18 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$. y una temperatura de $113 \text{ }^\circ\text{F}$, el líquido separado es recirculado al separador elevado de la primera etapa de separación, Fig. IV.2.

El petróleo crudo producido en el separador elevado de la primera etapa, se bombea al tanque de almacenamiento, es importante mencionar que este petróleo crudo tendrá un porcentaje menor de 70 ppm de H₂S, cumpliendo con especificaciones de comercialización.

Es importante mencionar que el uso de los sopladores para la generación de vacío, ha sido probada en diversas industrias, pero no así en la petrolera, también se ha observado que en este proceso de tratamiento se presentan mermas del crudo por la generación de vacío y se requiere equipo para el manejo de los gases ácidos o su envío a quemador; por lo que se recomienda realizar pruebas piloto, cuya aplicación dependerá de los resultados obtenidos. De esta manera también será posible verificar su efectividad en los equipos de este tipo, mismos que se encuentran en la etapa de prueba.

Dentro de las ventajas que se pueden mencionar del proceso de vacío con sopladores, son las siguientes: bajos costos de operación, menor costo de inversión respecto a otros procesos físicos, disminución de la PVR, control del contenido de ácido sulfhídrico de acuerdo a la especificaciones requeridas por el cliente (sin mayor inversión).

Para obtener los ingresos que se obtienen por la comercialización de la producción obtenida será necesario conocer las producciones de petróleo crudo, gas y condensado y afectarlo por los precios del barril de petróleo, millón de pies cúbicos (MMPC) y barril de condensado, respectivamente, como se muestra en la tabla IV.2.A.

FIG. IV.2.- PROCESO PROPUESTO PARA LA GENERACIÓN DE VACÍO UTILIZANDO SOPLADORES

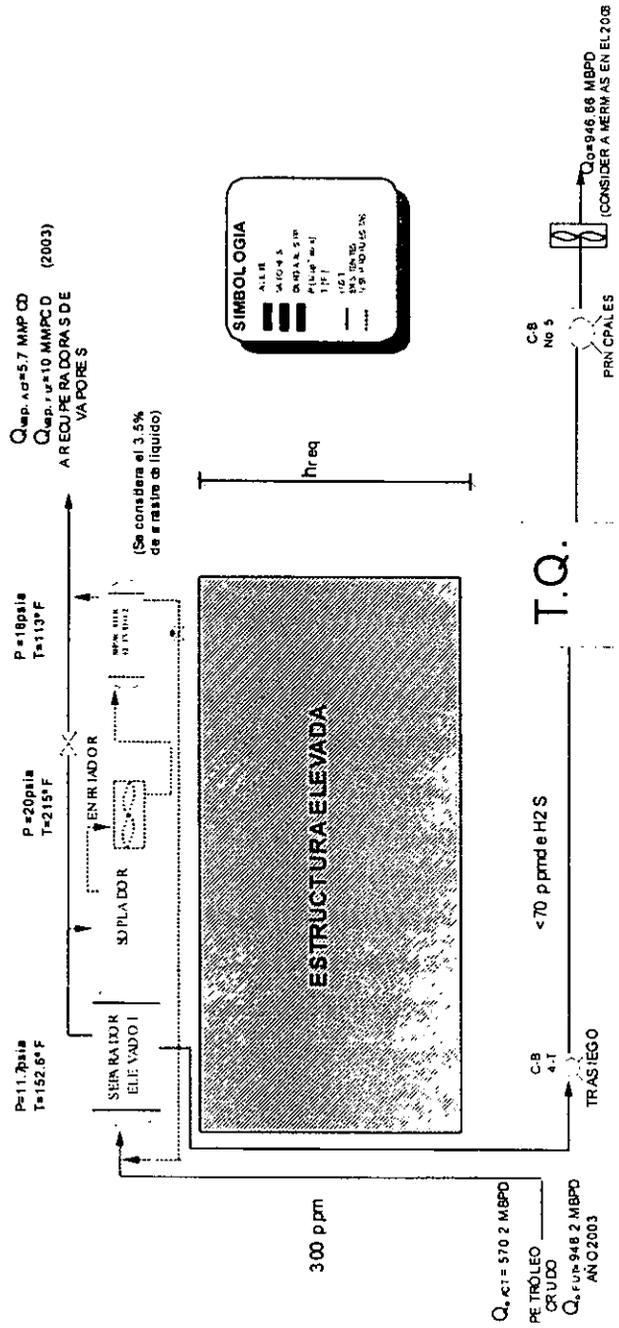


Tabla IV.2.A. Ingresos de alternativa 1.

PRODUCTO.	PRODUCCION.	PRECIO.	INGRESOS (MMUSD/AÑO)
ACEITE. Qo @ C.S.	570.2 BPD	14.637 USD/BI	8 343.09
GAS. Qg @ C.S.	5.7 MMPCD	1144.10 USD/MMPC	6 521.37
CONDENSADO. Qc @ C.S.	946.66 BPD	23.0 USD/BI	21 773.18
INGRESO TOTAL EN UN AÑO			36 637.64

Los ingresos totales son afectados por los impuestos gubernamentales sobre los hidrocarburos del 60.8 %, entonces tenemos lo siguiente:

$$I_{ALT1} = I_{TOTAL ANUAL} * (1 - 0.608)$$

$$I_{ALT1} = 36\ 637.64 * (1 - 0.608)$$

$$I_{ALT1} = 14\ 361.955 \text{ MMUSD/AÑO.}$$

Los egresos se obtienen considerando tres costos principalmente, que son: costos de inversión, costos de operación, y costos por mantenimiento.

Los costos de inversión serán debido a los requerimientos del equipo necesario, como se muestra en la tabla IV.2.B.

Tabla IV.2.B. Costos de inversión de la alternativa 1.

CONCEPTO.	CAPACIDAD UNITARIA.	COSTO UNITARIO (MMUSD).	UNIDADES (CANTIDAD).	COSTO TOTAL (MMUSD).
SOPLADOR.	5.0 MMPCD	0.22181	2	0.44362
ENFRIADOR.		0.150	1	0.150
SEPARADOR HORIZONTAL.	30 MMPCD	0.700	1	0.700
ESTRUCTURA DE CONCRETO		0.150	1	0.150
DUCTOS Y COBERTIZO.		0.350	1	0.350
SUBTOTAL				1.79362
+ 50 % DE INGENIERIA, INSTALACION Y ACCESORIOS.				
COSTOS DE INVERSION TOTALES.				2.69043

Los costos de inversión totales equivalen a 2.69043 MMUSD (millón de dólares), debido a la infraestructura necesaria para instalar el proceso de reducción de H₂S con presión de vacío utilizando sopladores.

Los costos de operación son debido al consumo de energía y personal necesario para operar el equipo, como se muestra en la tabla IV.2.C.

Tabla IV.2.C. Costos por operación de la alternativa 1.

CONCEPTO	PRECIO (USD/AÑO).
SOPLADORES:	
CONSUMO DE ENERGÍA ELECTRICA.	84 684
ENFRIADOR:	
CONSUMO DE ENERGIA ELECTRICA.	75 467.95
PERSONAL:	
3.5 OPERADORES.	88 221.04
COSTOS DE OPERACION TOTALES	248 373

Los costos por mantenimiento se consideran, para fines prácticos, el 15 % de los costos del equipo necesario en la inversión inicial, esto se muestra en la tabla IV.2.D.

Tabla IV.2.D. Costos por mantenimiento de la alternativa 1.

CONCEPTO.	CANTIDAD	COSTO POR MANTENIMIENTO (USD).
SOPLADOR.	1	33 272
ENFRIADOR	1	22 500
SEPARADOR HORIZONTAL.	1	105 000
COSTOS POR MANTENIMIENTO TOTALES.		160 772

En la tabla IV.2.E. se muestran los egresos totales por concepto de inversión, operación, y mantenimiento.

Tabla IV.2.E. Egresos totales de la alternativa 1.

CONCEPTO	PRECIO
COSTOS DE OPERACION.	0.24837 MMUSD/AÑO
COSTOS POR MANTENIMIENTO.	0.16077 MMUSD/AÑO
EGRESOS ($C_{operación} + C_{mantenimiento}$).	0.40914 MMUSD/AÑO
COSTOS DE INVERSION	2.69043 MMUSD
COSTO TOTAL ($E_{egresos} + C_{inversión}$).	3.09957 MMUSD/AÑO

El costo total de la alternativa 1 es de **3.09957 MMUSD/AÑO** que es muy bajo comparado con los ingresos de esta alternativa, que son de **14 361.955 MMUSD/AÑO**.

COMPORTAMIENTO ECONOMICO.

El comportamiento económico de la alternativa 1, indicado en la tabla IV.2.F., se genera de la siguiente manera:

Los ingresos netos se generan con la diferencia de los ingresos del caso base y los ingresos de la Alternativa 1.

$$\Delta I_{Alt 1} = I_{Alt 1} - I_{\text{caso base}}$$

De igual forma se obtienen los egresos netos generados.

$$\Delta E_{Alt 1} = E_{Alt 1} - E_{\text{caso base}}$$

El flujo efectivo de tipo diferencial, está dado por:

$$\Delta F = \Delta I_{Alt 1} - \Delta E_{Alt 1}$$

TABLA IV.2.F. COMPORTAMIENTO ECONOMICO DE LA ALTERNATIVA 1.

AÑOS	INGRESOS ALT. 1	EGRESOS ALT.1	INGRESOS C.B	EGRESOS C.B	ΔI	ΔE	ΔF
1	8496.77	5.599	8496.77	100.912	0	-95.31	95.31
2	8549.47	5.632	8549.47	101.537	0	-95.90	95.90
3	8447.01	5.572	8447.01	100.321	0	-94.75	94.75
4	13574.35	8.80	13574.35	161.2414	0	-152.44	152.44
5	13706.08	8.88	13706.08	162.778	0	-153.896	153.90
6	13878.80	8.986	13878.80	164.864	0	-155.88	155.88
7	13840.74	8.964	13840.74	164.377	0	-155.41	155.41
8	13769.02	8.92	13769.02	163.526	0	-154.60	154.60
9	13697.30	8.876	13697.30	162.673	0	-153.80	153.80
10	13625.58	8.833	13625.58	161.822	0	-152.98	152.98

El tiempo de recuperación de la inversión (T_{ri}), es aquel donde se cumple la siguiente condición:

$$0 = \sum_{t=0}^{T_{ri}} \frac{\Delta F}{(1+i)^t} - INV. Alt 1$$

La tasa interna de retorno (TIR) será aquella donde se cumpla que:

$$0 = \sum_{t=0}^n \frac{\Delta F}{(1+TIR)^t} - INV. \text{ Alt 1}$$

Donde:

n = número de periodos (años).

i = tasa de recuperación mínima aceptable.

Esta igualdad se logra haciendo variar el valor de la TIR.

Utilizando el programa de cómputo ECONOPET, se obtiene el tiempo de recuperación de la inversión, que es de **1.027 años**. Y la tasa interna de retorno igual a **847.94 %**

EGRESOS TOTALES DE LA ALTERNATIVA 1

CASO 1: UTILIZANDO SOPLADORES

CONCEPTO/AÑO	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	TOTAL MMSUSD
PRODUCCION DE ACEITE (MOPD)	580.5	584.1	577.1	927.4	936.4	948.2	945.6	940.7	935.8	930.9	
COSTO DE OP. (MMS USD)	5.405	5.438	5.378	8.573	8.655	8.758	8.736	8.693	8.649	8.605	76.890
COSTO DE MANTO. (MMS USD)	0.194	0.194	0.194	0.227	0.227	0.227	0.227	0.227	0.227	0.227	2.173
EGRESOS TOTALES (MMS USD)	5.599	5.632	5.572	8.800	8.882	8.986	8.964	8.920	8.876	8.833	79.063
COSTO DE INV. (MMS USD)	2.690	0	0.222	0	0	0	0	0	0	0	2.912
COSTO TOTAL (MMS USD)	8.289	5.632	5.794	8.800	8.882	8.986	8.964	8.920	8.876	8.833	81.86

IV.3. PROCESO PROPUESTO PARA LA GENERACION DE VACIO UTILIZANDO EYECTORES (ALTERNATIVA 2).

El tratamiento físico del crudo para reducir su contenido de H_2S , consiste en instalar un separador horizontal que recibirá la producción de aceite a una presión de operación de $11.7 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$, la cual es generada por el eyector que se conecta en la descarga del gas del separador elevado. Posteriormente este gas es enfriado por soloaires y descargado al separador de tres fases (gas-aceite-agua), mismas que coexistirán debido a que sería utilizada el agua como fluido motriz. Los condensados serían enviados a la carga del primer separador, el agua (manchada) sería utilizada como fluido motriz en el eyector y descargada al tanque de almacenamiento de agua. Mientras que el gas sería enviado a las recuperadoras de vapores en la central de estabilización y tratamiento de petróleo crudo (Fig. IV.3).

Todo el equipo antes mencionado deberá estar colocado en una estructura a la misma altura del separador elevado, con la finalidad de poder reflujar los hidrocarburos líquidos del segundo separador elevado al primero.

El uso de los eyectores para la generación del vacío, es aplicado en la industria petrolera con resultados satisfactorios, lográndose presiones de vacío hasta de 19 mmHg (0.3648 lb/pg^2).

Dentro de las ventajas técnicas y económicas que tiene la utilización de este proceso con respecto a los propuestos anteriormente, se encuentran: Bajos costos de operación, este sistema es utilizado en la Industria Petrolera, disminución de la PVR, control del contenido de ácido sulfhídrico a las especificaciones requeridas por el cliente (sin mayor inversión), menores problemas por no tener piezas móviles el eyector. Y como desventajas se tiene

que: El sistema es más costoso que el de sopladores, se presentan mermas en el crudo por la generación de vacío, se requiere equipo para manejar los gases ácidos o su envío al quemador.

De igual forma que en la alternativa anterior (separación a presión de vacío utilizando sopladores), se elabora el análisis económico, contemplando los mismos parámetros de evaluación; sólo que en lugar de sopladores, en esta alternativa se manejan eyectores.

En los egresos totales de la alternativa 2 se pueden observar los pronósticos de la producción de petróleo crudo a diez años; los costos de operación, los cuales involucran el consumo de energía eléctrica y personal que opera el equipo. Los costos de mantenimiento se generan debido al mantenimiento requerido por el equipo (principalmente eyectores, enfriador y separador). Los egresos totales surgen de la adición de los costos de operación y mantenimiento del equipo y los costos de inversión se atribuyen al costo del equipo operante y el de relevo (eyectores, enfriadores y separadores), cotizados inicialmente por los proveedores de dicho equipo.

COMPORTAMIENTO ECONOMICO

El comportamiento económico de la alternativa 2, indicado en la tabla IV.3.A., se genera en forma análoga a la alternativa 1:

Los ingresos netos se generan con la diferencia de los ingresos del caso base y los ingresos de la Alternativa 2.

$$\Delta I_{Alt 2} = I_{Alt 2} - I_{\text{caso base}}$$

De igual forma se obtienen los egresos netos generados.

$$\Delta E_{Alt 2} = E_{Alt 2} - E_{\text{caso base}}$$

El flujo efectivo de tipo diferencial, está dado por:

$$\Delta F = \Delta I_{Alt 2} - \Delta E_{Alt 2}$$

TABLA IV.3.A. COMPORTAMIENTO ECONOMICO DE LA ALTERNATIVA 2.

ANOS	INGRESOS ALT. 2	EGRESOS ALT. 2	INGRESOS C.B	EGRESOS C.B	ΔI	ΔE	ΔF
1	8496.77	5.4184	8496.77	100.912	0	-95.494	95.494
2	8549.47	5.4454	8549.47	101.537	0	-96.092	96.092
3	8447.01	5.3884	8447.01	100.321	0	-94.933	94.933
4	13574.35	8.4984	13574.35	161.2414	0	-152.74	152.74
5	13706.08	8.5784	13706.08	162.778	0	-154.20	154.20
6	13878.80	8.6888	13878.80	164.864	0	-156.175	156.175
7	13840.74	8.6484	13840.74	164.377	0	-155.729	155.729
8	13769.02	8.6184	13769.02	163.526	0	-154.908	154.908
9	13697.30	8.5684	13697.30	162.673	0	-154.105	154.105
10	13625.58	8.5184	13625.58	161.822	0	-153.304	153.304

El tiempo de recuperación de la inversión (T_{ri}) es aquel donde se cumple la siguiente condición:

$$0 = \sum_{t=0}^{T_{ri}} \frac{\Delta F}{(1+i)^t} - INV. Alt 2$$

La tasa interna de retorno (TIR) será aquella donde se cumpla que:

$$0 = \sum_{t=0}^n \frac{\Delta F}{(1+TIR)^t} - INV. \text{ Alt 2}$$

Donde:

n = número de periodos (años).

i = tasa de recuperación mínima aceptable.

Esta igualdad se logra haciendo variar el valor de la TIR.

Utilizando el programa de cómputo ECONOPET, se obtiene el tiempo de recuperación de la inversión, que es de 1.12 años. Y la tasa interna de retorno igual a 635.73 % .

EGRESOS TOTALES DE LA ALTERNATIVA 2.

CASO 2: UTILIZANDO EYECTORES

CONCEPTO/AÑO	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	TOTAL (MM\$ USD)
PRODUCCIÓN DE ACEITE (MBPD)	5805	584.1	577.1	927.4	936.4	948.2	945.6	940.7	935.8	930.9	
COSTOS DE OPERACIÓN (MM \$ USD)	5.37	5.397	5.34	8.45	8.53	8.64	8.64	8.64	8.64	8.64	75.81
COSTOS DE MANTENIMIENTO (MM\$ USD)	0.0484	0.0484	0.0484	0.0484	0.0484	0.0484	0.0484	0.0484	0.0484	0.0484	0.484
EGRESOS TOTALES. (MM\$ USD)	5.4184	5.4454	5.3884	8.4984	8.5784	8.6888	8.6484	8.6184	8.5684	8.5184	76.37
COSTO DE INV. (MM\$ USD)	4.255	0	0	0.03	0	0	0	0	0.03	0	4.285
COSTO TOTAL (MM\$ USD)	9.6734	5.4454	5.3884	8.5284	8.5784	8.688	8.6584	8.6184	8.5684	8.5184	80.65

**IV.4. EVALUACION ECONOMICA DE LAS ALTERNATIVAS
DE TRATAMIENTO PARA EL PETROLEO CRUDO.**

CASO	CASO BASE SECUESTRANTES QUIMICOS
OPCION / CONCEPTO	CT
CENTRAL DE ESTABILIZACION Y TRATAMIENTO DE CRUDO.	(MMUSD) 1444.025

CASO	ALTERNATIVA 1: SOPLADORES					
OPCION / CONCEPTO	VPI	VPN	TIR	TRI	VPN/VPI	CT
	MMUSD	MMUSD	%	AÑOS		MMUSD
CENTRAL DE ESTABILIZACION Y TRATAMIENTO DE CRUDO.	2.912	726.82	847.94	1.027	249.27	159.629

CASO	ALTERNATIVA 2: EYECTORES					
OPCION / CONCEPTO	VPI	VPN	TIR	TRI	VPN/VPI	CT
	MMUSD	MMUSD	%	AÑOS		MMUSD
CENTRAL DE ESTABILIZACION Y TRATAMIENTO DE CRUDO.	4.285	726.41	635.73	1.12	169.524	159.29

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- Limitantes de los procesos de reducción de H₂S:

Se ha demostrado que el proceso de separación multietapa con tanque elevado; presenta los valores de PVR muy altos, por lo que presentan emanaciones de vapor en el tanque de almacenamiento, razón por la que no se logra el porcentaje de H₂S establecido en el contrato de venta, faltando a los requerimientos de protección ambiental.

El sistema de separación por incremento de temperatura, presenta la limitante de requerir una gran cantidad de energía para poder elevar la temperatura de los grandes gastos de aceite producido, y por lo tanto se requiere de equipo de grandes dimensiones; lo cual no es económicamente factible. Además requiere la sustitución de separadores bifásicos por separadores trifásicos, esto es para evitar la incrustación de sales, provocadas por el agua que se encuentra en el crudo.

El proceso de estabilización por torre de destilación, presenta el inconveniente de que se necesita una torre de grandes dimensiones para poder manejar los gastos producidos, por lo que no es económicamente factible la ejecución de este proceso.

El proceso de estabilización con presión de vacío, también presenta una gran recuperación de aceite y sin ninguna emanación de vapores a la atmósfera, cumpliendo con las especificaciones establecidas en los contratos de venta.

El proceso de estabilización por excitación ultrasónica, se encuentra en etapa de experimentación en el Instituto Mexicano del Petróleo, por lo que su aplicación aún no es posible.

- Los resultados obtenidos en la evaluación económica, indican que el proceso físico (con eyectores o sopladores) es más rentable que la dosificación de secuestrantes de H₂S.
- Se recomienda la aplicación del secuestrante de H₂S, únicamente para tratar volúmenes pequeños de crudo, así como en el periodo de implantación del proceso de tratamiento físico.
- El proceso de generación de vacío reduce el contenido de H₂S en el crudo, así como la presión de vapor Reid (PVR).
- Se recomienda realizar pruebas piloto para tratar parte del crudo de exportación generando vacío con sopladores; en caso de resultar satisfactoria la prueba, se aplicaría para tratar volúmenes mayores; en caso contrario se instalarían los eyectores.
- Es conveniente realizar de esta manera el análisis para diferentes tipos de crudo, con la finalidad de determinar el proceso óptimo para la estabilización del petróleo crudo y la reducción en el contenido de ácido sulfhídrico.
- Existen otros procesos de estabilización de crudo en la Industria Petrolera, los cuales deben ser tomados en cuenta para obtener un panorama más amplio de los procesos existentes y sus posibilidades, a fin de seleccionar el proceso óptimo.

- Un proceso óptimo es aquel que cumple con las especificaciones de los contratos de venta, además que no considera al tanque de almacenamiento como la última etapa de separación.
- Los componentes ligeros que son liberados en el tanque de almacenamiento, al ser manejados a condiciones atmosféricas, son más pesados que el aire y difíciles de dispersar, por lo cual, contaminan el medio ambiente. Pero al implantar el proceso adecuado, es posible evitar la liberación de estos vapores en el tanque, satisfaciendo las políticas de proteger al medio ambiente generando condiciones seguras de operación para el personal y las instalaciones.
- Los beneficios que se obtendrán (técnicos, económicos y ecológicos) son evidentes, lo cual justifica un análisis como el presente, y una posible inversión para un método en particular.
- Al existir un incremento en productos terminales (aceite, gas y condensado), aumentan los ingresos por la comercialización de éstos.
- De los resultados obtenidos de la evaluación económica, se puede concluir que el método de estabilización que mejores resultados económicos proporciona, cumpliendo con las especificaciones establecidas en los contratos de venta, es el de estabilización con presión de vacío.

COMPARACIÓN DEL PROCESO AL VACÍO CON SOPLADORES, EYECTORES Y EL PROCESO CON SECUESTRANTES DE H₂S.

	VENTAJAS	DESVENTAJAS
SECUESTRANTE DE H₂S	<ul style="list-style-type: none"> • LA INSTALACIÓN DEL SISTEMA PARA LA APLICACIÓN DEL SECUESTRANTE DE H₂S ES RÁPIDA. • FACILIDAD DE INSTALACIÓN. • COSTOS DE INVERSIÓN MÍNIMOS O NULOS. 	<ul style="list-style-type: none"> • ALTOS COSTOS DE OPERACIÓN DEBIDO A LA ELEVADA DOSIFICACIÓN DEL SECUESTRANTE DE H₂S. • DEPENDENCIA DE COMPAÑÍAS DE SERVICIO Y TRÁMITES DE CONTRATACIÓN.
VACÍO CON SOPLADORES	<ul style="list-style-type: none"> • BAJOS COSTOS DE OPERACIÓN. • MENOR COSTO DE INVERSIÓN CON RESPECTO A OTROS PROCESOS FÍSICOS. • DISMINUCIÓN DE LA PVR. • CONTROL DEL CONTENIDO DE H₂S A LAS ESPECIFICACIONES REQUERIDAS POR EL CLIENTE, SIN MAYOR INVERSIÓN. 	<ul style="list-style-type: none"> • ESTE SISTEMA NO SE HA APLICADO EN LA INDUSTRIA PETROLERA. • SE PRESENTAN MERMAS DEL CRUDO POR LA GENERACIÓN DE VACÍO. • SE REQUIERE EQUIPO PARA MANEJAR LOS GASES ÁCIDOS O SU ENVÍO AL QUEMADOR.
VACÍO CON EYECTORES	<ul style="list-style-type: none"> • BAJOS COSTOS DE OPERACIÓN. • ESTE SISTEMA ES UTILIZADO EN LA INDUSTRIA PETROLERA. • DISMINUCIÓN DE LA PVR. • CONTROL DEL CONTENIDO DE H₂S A LAS ESPECIFICACIONES REQUERIDAS POR EL CLIENTE, SIN MAYOR INVERSIÓN. • MENORES PROBLEMAS POR NO TENER PIEZAS MÓVILES EN EL EYECTOR. 	<ul style="list-style-type: none"> • SISTEMA MÁS COSTOSO QUE EL DE SOPLADORES. • SE PRESENTAN MERMAS DEL CRUDO POR LA GENERACIÓN DE VACÍO. • SE REQUIERE EQUIPO PARA MANEJAR LOS GASES ÁCIDOS O SU ENVÍO AL QUEMADOR.

A

@- Medido a.

API- American Petroleum Institute.

° API- densidad relativa grados API.

A.P.- Alta Presión.

ASTM- American Society for Testing and Materials.

B

Bo - Factor de volumen del aceite.

Bg - Factor de volumen del gas.

Bls.- Barriles.

B.P.- Baja Presión.

C

C- Carbono.

CT- Costos Totales.

C.S.- Condiciones Estándar.

C.T.- Condiciones de tanque.

C.Y - Condiciones de yacimiento.

D

ρ - Densidad.

ρ_a - Densidad del agua.

γ_o - Densidad relativa del aceite.

γ_g - Densidad relativa del gas.

H

H- Hidrógeno.

H₂O- Agua.

H₂S- Ácido Sulfhídrico, Sulfuro de Hidrógeno.

I

IMP- Instituto Mexicano del Petróleo.

M

MBD- Miles de Barriles Diarios.

MMBCE.- Millones de Barriles de Crudo Estabilizado.

MMBD- Millones de Barriles por Día.

MMPCD- Millones de Pies Cúbicos Diarios.

MM\$- Millones de Pesos.

MMUSD- Millones de dólares (estadounidenses).

N

Na- Sodio.

NaOH- Hidróxido de Sodio.

NPSH- carga neta positiva de succión.

Na₂S- Sulfuro de Sodio.

O

O- Oxígeno.

P

P- Presión.

PEMEX- Petróleos Mexicanos.

PEP- Pemex Exploración y Producción.

Pfin- Presión Final.

Pini- Presión Inicial.

PM- Peso Molecular.

PMg- Peso Molecular del gas.

PPB- Partes por Billón.

PPM- Partes por Millón.

PVR- Presión de Vapor Reid.

PVT- Presión, Volumen, Temperatura.

PVV- Presión de Vapor Verdadera.

Q

Q- Gasto.

Qc- Gasto de Condensado.

Qg- Gasto de Gas.

Qo- Gasto de Aceite.

Qc.t.- Gasto de Condensado a condiciones del tanque en central de estabilización.

Qctot- Gasto total de condensados.

Qc @ c.t.- Gasto de condensados medidos a condiciones del tanque.

Qc A.P. c.t.- Gasto de condensados de alta presión.

Qg B.P.- Gasto de gas de baja presión.

Qg c.s.- Gasto de gas a condiciones estándar.

Qgtot- Gasto total de gas.

Qvap.- Gasto de vapores.

Qotot- Gasto total de aceite.

Qo@ c.s.- Gasto de aceite medido a condiciones estándar.

R

RC- Rectificador de Condensado.

RCA- Rectificador de Condensado de Alta.

Rec.- Rectificador.

RGA- Relación Gas-Aceite.

RH- Rectificador Horizontal.

Rs- Relación de solubilidad.

RV- Rectificador Vertical.

Rvap.- Rectificador de Vapores.

RVC- Rectificador Vertical de Condensado.

S

S- azufre.

SO₂- Óxido de Azufre.

SH- Separador Horizontal.

SHAP- Separador Horizontal de Alta Presión.

SHC- Separador Horizontal Convencional.

SHC3F- Separador Horizontal de Condensados de 3 Fases.

SHEBP- Separador Horizontal Elevado de Baja Presión.

SVCAP- Separador Vertical de Condensados de Alta Presión.

T

T- Temperatura.

TB- Tanque de Balance.

TBC- Tanque de Balance de Condensado.

TBCA- Tanque de Balance de Condensados de Alta.

TBH- Tanque de Balance Horizontal.

Tenf- Temperatura de enfriamiento.

TIR- Tasa Interna de Retorno.

TNAP- Trampa Neumática de Alta Presión.

TRI- Tiempo de Recuperación de la Inversión.

TV- Tanque Vertical.

V

V- Volumen.

VPI- Valor Presente de Inversión.

VPN- Valor Presente Neto.

VPN/CT- Relación Beneficio Costo.

VPN/VPI- Índice de la Utilidad de la Inversión.

Z

Z - Factor de supercompresibilidad.

NOMENCLATURA

De acuerdo al Sistema Métrico Internacional de Unidades (abreviación oficial, SI) las unidades utilizadas, son:

DIMENSIONES	NOMBRE	SIMBOLO
Longitud	metro	m
Tiempo	segundo	s
Masa	kilogramo	Kg
Temperatura	kelvin	K
Cantidad de sustancia	mole	mol

Unidades que son múltiplos o submúltiplos del SI, son las siguientes:

DIMENSIONES	NOMBRE	SIMBOLO	DEFINICION	EN TERMINOS DEL SI
Masa	tonelada	t	$1 t = 10^3 \text{ Kg}$	Mg
Volumen	litro	l	$1 l = 1 \text{ dm}^3$	dm^3

Las unidades derivadas del SI, son las siguientes:

DIMENSIONES	NOMBRE	SIMBOLO	EN TERMINOS DE OTRAS UNIDADES	EN TERMINOS DEL SI
Fuerza	Newton	N		m.Kg.s^{-2}
Presión	Pascal	Pa	N/m^2	$\text{m}^{-1}.\text{Kg. s}^{-2}$
Energía, trabajo, cantidad de calor	Joule	J	N.m	$\text{Kg.m}^2.\text{s}^{-2}$

- 1.- *Memoria de labores de PEMEX, 1996.*
- 2.- José Gerardo Hernández Rojas y Luis Benito Cabello Martínez. *Comparación de métodos de estabilización de aceite crudo mediante simulación composicional.* (Tesis, Facultad de Ingeniería, UNAM, 1995)
- 3.- *Manual técnico de la compañía PETROLITE, 1996.*
- 4.- M.I. José Ángel Gómez Cabrera, Francisco Becerril Cárdenas, Leobardo Flores Sánchez. *Apuntes de manejo de la producción en superficie.* (Facultad de Ingeniería, UNAM, 1986)
- 5.- Ward Rosen. *Estabilización de crudo y condensado.* (Petroleum Learning programs Ltd., Second edition).
- 6.- Ing. Juan de la Cruz Clavel López y Gerardo Hernández Rojas. *Simulación y análisis de métodos de estabilización del petróleo crudo* (CONEXPO ARPEL, 1996, IMP)
- 7.- *Manual técnico de la operación de torres de destilación.*
Instituto Mexicano del Petróleo, 1985.
- 8.- *Manual técnico de Soplantes y Bombas de Vacío.*
(Tecnologías ambientales e industriales S.A. de C.V., 1992).
- 9.- *Manual técnico de ECOESFERAS.*
(Derplas S.A de C.V., 1990).
- 10.- *Manual técnico de sistemas de eyectores.*
(ASTEC de México S.A. de C.V., 1995).

11.- *Sistema ultrasónico para la estabilización de crudo.*

IMP, gerencia de geofísica de explotación.

Coordinador: D.I. Manuel Perafán del Valle.

PEP, Subdirección de Tecnología y Desarrollo profesional.

Coordinador: Dr. Faustino Fuentes N.

Julio 1997.