



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

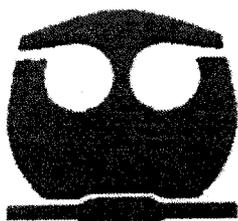
**ESTUDIO Y DESARROLLO DE UN PRODUCTO PARA
SECUESTRAR ÁCIDO SULFÚRICO EN
HIDROCARBUROS**

TESIS MANCOMUNADA

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO E INGENIERA QUÍMICO**

PRESENTAN

**JORGE LUIS DE JESÚS MOSCO
YAZMÍN ZAVALA PALMA**



MÉXICO D., F.



2006

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: YAZMIN ZAVALA PALMA

FECHA: 07 MARZO 2006

FIRMA: [Firma]

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE

PROF. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

VOCAL

PROF. JOSE ANTONIO ORTIZ RAMIREZ

SECRETARIO

PROF. RODOLFO TORRES BARRERA

1ER. SUPLENTE

PROF. LUIS GALLO SANCHEZ

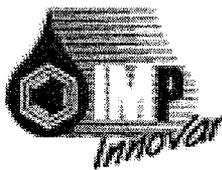
2DO. SUPLENTE

PROF. ALFONSO DURAN MORENO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE ANTIENSUCIANTES

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Jorge Luis de Jesús Mosco

FECHA: 07 Marzo 2006

FIRMA: [Firma]

ASESOR

SUPERVISOR TECNICO

I.Q. JOSÉ ANTONIO ORTIZ RAMIREZ

I. Q. CONSUELO PALMA ALCANTAR

SUSTENTANTES

JORGE LUIS DE JESUS MOSCO

YAZMIN ZAVALA PALMA

Dedicatoria:

Quiero dedicar este trabajo a las personas más importantes en mi vida:

Mis Padres:

*Evaristo de Jesús Mauricio
Bertha Mosco Hernández (†)*

Mis Hermanos:

*Socorro
Graciela
David*

Jorge Luis de Jesús Mosco

AGRADECIMIENTOS:

A la vida:

Porque me permitió ver realizado un sueño

A mis padres

Por tener fe en mi y darme la oportunidad de lograr mis objetivos

A mis hermanos

Porque siempre que quise ayuda ellos me la dieron

A mis amigos

Porque cuando me faltó fuerza ellos me apoyaron

A Yazmín

Por la amistad que me ha brindado y por que ha sido la mejor compañera de equipo y de escuela que he tenido

A la Ingeniera Consuelo Palma

Por brindarnos su experiencia y conocimientos en el desarrollo de este trabajo

Al Ingeniero José Antonio Ortiz

Por la valiosa orientación que me permitió terminar este proyecto

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A la Facultad de Química

A todos mis Profesores

Jorge Luis de Jesús Mosco

DEDICATORIA

Quiero dedicar este trabajo a las personas más importantes en mi vida: Mi familia

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por haberme permitido llegar hasta aquí

A mi hijo

Por ser la fuerza que me ha impulsado a seguir y nunca dejarme vencer por las adversidades

A mi madre

Por estar siempre a mi lado y confiar en mí incondicionalmente

A mi padre

Porque su ayuda ha sido imprescindible

A mi esposo

Por el amor que siempre me ha tenido

A mi abuela

Por enseñarme el camino a seguir en la vida

A mi tío Fernando

Porque sus consejos han sido invaluable

A Jorge

Por la amistad que nos une

A mis amigos de la Facultad

Alfredo, Romeo, Ana Lilia, Juan Carlos y Paola por su apoyo

A mis amigos del IMP

Ricardo, Luís, Oscar y Jorge por su ayuda y por todo lo que he aprendido de ellos

A la Ing. Consuelo Palma A.

Por la oportunidad, el apoyo y la confianza que nos brindó para la realización de este proyecto

Al Ing. José Antonio Ortiz R.

Por el tiempo y el conocimiento que ha empleado en la dirección de esta tesis

A mis profesores, a la Facultad de Química

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Yazmín Zavaleta Palma

INDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	8
CAPÍTULO 2 ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO	9
2.1 Propiedades Generales y Toxicológicas del H ₂ S	9
2.2 Seguridad al personal	12
2.2.1 Equipo de Protección	12
2.2.2 Rescate de emergencia	13
2.2.3 Primeros Auxilios y Asistencia Médica	13
2.3 Visión General del Proceso del Petróleo.	14
2.3.1 Producción.	14
2.3.2 Transporte y Distribución	19
2.3.3 Refinación	20
2.3.3.1 Hidrotratamiento Catalítico	27
2.3.3.2 Endulzamiento y Proceso de Tratamiento	28
CAPÍTULO 3. REVISIÓN DE ALGUNOS DE LOS PROCESOS	
INDUSTRIALES EXISTENTES PARA LA REDUCCIÓN DE H₂S	30
3.1 Procesos para Fase Gaseosa	30
3.1.1 Secuestrantes Líquidos	31
3.1.2 Secuestrantes Sólidos	31
3.1.3 Proceso Redox Líquido	32
3.1.4 Unidad de Conversión Claus	32
3.1.5 Eliminación de Sulfuro de Hidrógeno por Medio de Mallas Moleculares	33
3.2 Procesos para Fase Líquida	33
3.2.1 Abatimiento de Ácido Sulfhídrico con Epóxidos	34
3.2.2 Abatimiento de H ₂ S con una Mezcla de Clorito y un Inhibidor de Corrosión.	35
3.2.3 Secuestrantes de Ácido Sulfhídrico en Combustibles, Hidrocarburos y Agua Utilizando Amidinas y Poliamidinas.	37

3.2.4	Eliminación de Ácido Sulfhídrico con una Corriente de Dióxido de Azufre	38
3.2.5	Eliminación de Ácido Sulfhídrico con Oxisales de Halógenos	40
3.2.6	Proceso de Eliminación de Ácido Sulfhídrico por Medio de un Procedimiento de Dos Fases de Inyección.	41
3.2.7	Eliminación de Ácido Sulfhídrico por Medio de Poliaminas Cíclicas	43
3.3	Comparación y Selección de los Procesos Existentes	44
CAPÍTULO 4. SELECCIÓN DE FAMILIAS QUÍMICAS		49
4.1	Química de la Reacción	51
4.1.1	Secuestrante de Ácido Sulfhídrico Preparado a Partir de una Mezcla Aldehído – Amonio	51
4.1.2	Tratamiento de Aceites Crudos Utilizando Aminas Terciarias Epoxiladas	53
4.1.3	Aminas Cuaternarias Hidroxiladas como Secuestrantes de Ácido Sulfhídrico y Mercaptanos.	55
4.1.4	Método de Secuestro de Ácido Sulfhídrico a Partir del Producto de Reacción de Alquilenpoliaminas con Formaldehído	57
4.1.5	Método para Endulzar Hidrocarburos a Partir del Producto de la Reacción de Polioximetileno con una Amina Secundaria	58
4.1.6	Composición y Método para Endulzar Hidrocarburos con Productos de la Reacción de una Alcanolamina y un Aldehído de Bajo Peso Molecular.	59
4.1.7	Eliminación de H ₂ S de un Hidrocarburo Líquido Mediante el Uso de Triazinas Liposolubles.	61
4.1.8	Método para Eliminar H ₂ S por Medio de Hexahidrotiazinas	63
4.1.9	Uso Conjunto de un Compuesto Cuaternario de Amonio y una Triazina para Secuestrar Ácido Sulfhídrico.	65

4.2 Comparación y Selección de Familias Químicas	67
4.3 Aspectos Relevantes y Características de las Triazinas.	74
4.4 Comportamiento Deseado de la Formulación.	74
CAPÍTULO 5 DISEÑO DE MÉTODOS DE EVALUACIÓN EN LABORATORIO	76
5.1 Métodos Estándar de Medición.	76
5.1.1 Método ASTM-D5705-95	76
5.1.2 Método ASTM-D4294-02	79
5.1.3 Método UOP-9-59	81
5.1.4 Método UOP-163-89	84
5.2 Criterios de Selección de los Métodos de Evaluación	87
5.3 Descripción del Método Experimental	93
CAPÍTULO 6 FORMULACIÓN Y EVALUACIÓN DEL PRODUCTO.	99
CAPÍTULO 7 OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.	114
7.1 Optimización.	114
7.2 Características Físicas y Químicas de los Compuestos Activos y del Producto Secuestrante.	121
CAPÍTULO 8 OBTENCIÓN DE DESTILADOS DE MUESTRAS DE PETROLEO CRUDO CON Y SIN EL PRODUCTO SECUESTRANTE.	126
8.1 Desarrollo	126
8.2 Análisis de Aguas de Lavado.	130
8.3 Análisis de los Distintos Cortes de Destilación (Azufre Total, Ácido Sulfhídrico y Mercaptanos)	131
8.4 Análisis de los Distintos Cortes de Destilación (Nitrógeno Amoniacal)	134
CAPÍTULO 9 PROYECCIÓN DE LOS EFECTOS SOBRE LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO DE PETRÓLEO AL APLICARSE UN ADITIVO SECUESTRANTE DE H₂S.	137

9.1 Efectos Nocivos del H ₂ S en Cada una de las Fases de Tratamiento de Aceites Crudos de Hidrocarburo.	137
9.1.1 Corrosión	137
9.1.2 Efectos Nocivos a la Salud	140
9.2. Envenenamiento de Catalizadores	144
9.2.1 Influencia de las Condiciones de Operación en el Contenido de Azufre, Nitrógeno y Aromáticos en las Corrientes de Salida en Ausencia de Sulfuro de Hidrógeno	145
9.2.2 Influencia de la Concentración de Sulfuro de Hidrógeno en la Eliminación de Azufre, Nitrógeno y Aromáticos.	146
9.3 Beneficios Obtenidos por la Disminución del Contenido de H ₂ S en las Distintas Fases del Proceso de Aceites Crudos de Hidrocarburo.	149
9.3.1 Reducción de Emisión de Óxidos de Azufre en Combustibles Residuales Debido al Uso de Aditivo Secuestrante de Ácido Sulfhídrico	149
9.3.2 Beneficios Obtenidos por la Aplicación del Aditivo Secuestrante en la Planta Deshidratadora de Arenque. Beneficios Obtenidos por la Disminución de la Corrosión	151
9.3.3 Otros Beneficios por la Aplicación de un Aditivo Secuestrante de Ácido sulfhídrico. Disminución de Emisión de Óxidos de Azufre.	153
CAPÍTULO 10 CONCLUSIONES.	156
ANEXO A. SURFACTANTES Y EMULSIONES. GENERALIDADES.	160
A.1 Surfactantes.	160
A.2 Emulsiones	164
ANEXO B. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO EN CAMPO Y PRUEBAS INDUSTRIALES DEL ADITIVO SECUESTRANTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO.	168

B.1. Prueba de Laboratorio en la Batería de Bombeo de Cerro Nanchitán, Veracruz.	168
B.2. Prueba Industrial en la Planta Deshidratadora de Arenque, Ciudad Madero, Tamaulipas	171
ANEXO C. SEGURIDAD EN RADIACIÓN.	178
C1. Obligaciones y Legislación.	178
C2. Procedimientos de Emergencia.	180
C3. Niveles de Radiación.	180
C4. Salida del tubo de Rayos X.	181
C5. Desechos.	181
BIBLIOGRAFÍA	182
GLOSARIO	185

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN^{1,2}

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas presente en el petróleo y productos de refinación, tiene un olor desagradable y característico (a huevo podrido), es tóxico desde concentraciones tan bajas como 10ppm, lo que puede ser un riesgo para la salud e higiene en el ambiente laboral; en disolución acuosa (ácido sulfhídrico) representa un factor que favorece la corrosión de equipos y tubería, lo que aumenta los costos de operación debido a los programas continuos de mantenimiento en tales equipos. Las altas concentraciones de azufre en los aceites crudos agotan rápidamente los catalizadores de las plantas deshidrosulfuradoras, lo cual no es conveniente para la operación económica de dichas plantas. Además, si los productos de refinación presentan alto contenido de azufre, principalmente en combustibles para motor, provocan la emisión de óxidos de azufre, afectando el equilibrio ambiental.

Debido a esto se hace necesaria la reducción del contenido de azufre, principalmente ácido sulfhídrico, presente en los aceites crudos antes del proceso de refinación. Este proceso de reducción no debe requerir el uso de equipos sofisticados o de costo elevado y tampoco modificar las condiciones de operación de la refinación del petróleo. En forma más específica se busca un proceso de eliminación de ácido sulfhídrico por medio de una reacción química que sea de bajo costo.

Comercialmente existen aditivos que reaccionan con ácido sulfhídrico, donde el producto de esta reacción forma sales solubles en agua. En el presente trabajo se busca formular un producto secuestrante de ácido sulfhídrico, con eficiencia tal, que disminuya el contenido de ácido sulfhídrico en el petróleo, destilados y residuales, mejorando los resultados de eficiencia obtenidos comparando con los productos comerciales. Las sales formadas en la reacción deberán separarse de la mezcla antes de que los aceites crudos pasen al proceso de refinación. El tratamiento de petróleo con este producto deberá tener un costo accesible.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

2.1. Propiedades Generales y Toxicológicas del H₂S. ^{1, 2, 3, 4, 5}

El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, más pesado que el aire, ligeramente soluble en agua, su solubilidad decrece con un incremento de la temperatura. Al sulfuro de hidrógeno en solución acuosa, se le denomina ácido sulfhídrico.

El sulfuro de hidrógeno es altamente tóxico, en concentraciones de 0.13 ppm en volumen puede ser reconocido por el olor a huevo podrido. En concentraciones de 10 a 150 ppm en volumen causa irritación de los ojos y del tracto respiratorio. A contenidos de 150 ppm en volumen se pierde el sentido del olfato. Una exposición prolongada a concentraciones de 250 ppm en volumen provoca distensión de la lengua y a valores por encima de 700 ppm en volumen provoca fallas respiratorias. Más de 700 ppm en volumen tienen efectos letales en poco tiempo.

De acuerdo a información bibliográfica, los efectos tóxicos severos producidos por el H₂S para el hombre aparecen a 200 ppm después de un período de exposición de 1 minuto y a concentraciones de 800 ppm pueden causar inmediatamente la muerte; a concentraciones de 50 a 500 ppm, el sulfuro de hidrógeno actúa como irritante respiratorio sensorial, mientras que las exposiciones con alrededor de 500 ppm pueden causar parálisis respiratoria. El incremento de la sensibilidad a la luz es un signo de advertencia inicial de exposición excesiva. Dado que el H₂S se elimina fácilmente del cuerpo, el tratamiento primario de personas expuestas consiste en remover rápidamente del medio ambiente contaminado.

El sulfuro de hidrógeno se produce en forma natural a través de la reducción bioquímica de compuestos de azufre, orgánicos e inorgánicos y por procesos industriales entre los cuales el proceso de hidrosulfuración utilizado en la industria de la refinación del petróleo es uno de los más importantes.

A nivel mundial se ha comprobado que produce efectos tóxicos agudos en residentes de comunidades cercanas a fuentes industriales donde se obtiene como subproducto.

El sulfuro de hidrógeno en la atmósfera se produce principalmente de la reducción de sulfatos, que probablemente ocurre en cualquier medio anaerobio rico en materia orgánica. Otras fuentes de sulfuro de hidrógeno incluyen el metabolismo de compuestos de azufre orgánico.

El sulfuro de hidrógeno es un gas que se encuentra presente en el petróleo y cuya concentración en fase gaseosa varía dependiendo del tipo de petróleo que se esté tratando, representando riesgos latentes durante el transporte por oleoductos desde que sale de los pozos hasta la entrega en refinerías, ya que la concentración en fase gaseosa de este contaminante, es considerablemente alta con respecto a los valores a los cuales el gas representa un riesgo para la salud.

La tabla 2.1 muestra el contenido típico de H₂S de diferentes tipos de petróleo en México.

Tabla 2.1 Contenido Típico de H₂S.

Tipo de Petróleo	% Volumen
Maya	1.5-3.5
Tula	2.0-3.0
Cadereyta	3.2-4.5

Aunado a esto, la presencia de compuestos de azufre en los combustibles para automotores y la industria en general, implica la formación de óxidos de azufre debido a la combustión, los cuales son liberados a la atmósfera junto con los demás gases producidos en la combustión. Estos óxidos de azufre liberados a la atmósfera causan problemas de contaminación por sí mismos pues tienen niveles significativos de toxicidad y sus emisiones se encuentran reguladas y legisladas, además combinadas con el agua de lluvia favorecen la formación de lluvia ácida provocando serios problemas ambientales.

En la Tabla 2.2 se describen los efectos sobre la salud humana, al inhalar H₂S a diferentes concentraciones.

Tabla 2.2 Efectos del H₂S sobre la salud.

NIVELES DE H₂S EN ppm	EFFECTOS SOBRE LOS HUMANOS/RESULTADO DE CONDICIONES
3 a 5	Fácilmente detectable, olor moderado
10	Comienza irritación en los ojos, concentración máxima (Niveles de exposición permisible, 8 horas)
20 a 30	Fuerte olor desagradable, pero no intolerable, a mínima concentración causa tos e inmediata irritación de los ojos. (Concentración máxima permisible para exposiciones cortas excursiones de 10min/8horas)
50	Pronunciada irritación de pulmones y garganta, pero es posible respirar por algunos minutos. Máxima concentración permisible para límites superiores
100	Tos, irritación de los ojos, pérdida del sentido del olfato después de 2 a 5 minutos, posiblemente comezón de ojos y garganta.
200	Conjuntivitis marcada (ojos inflamados) e irritación del tracto respiratorio después de una hora de exposición
500 a 700	Perdida de la conciencia y posible muerte en un periodo de 30 minutos a 1 hora. Debe de aplicarse inmediatamente una resucitación artificial.
700 a 1000	Rápida inconsciencia, cese (paro o pausa) de la respiración y la muerte. Probablemente resulte daño cerebral permanente, debe suministrarse resucitación artificial y oxígeno.
1000 a 2000	Inconsciencia a la vez que un rápido cese de la respiración y la muerte en pocos minutos. La muerte probablemente ocurra aun cuando el individuo sea removido al aire fresco. Ocurrirá daño cerebral.

La mayoría de los compuestos de azufre tienen olores desagradables, por lo que en algunos países europeos se han establecido normas regulatorias con respecto a la concentración máxima tolerada de tales compuestos en el ambiente laboral. Por ejemplo, el Ministerio de Salud de la República Federal Alemana definió el valor MAK (máximo valor de concentración en el lugar de trabajo) como, la concentración máxima permisible de un compuesto químico en el aire dentro de un área de trabajo que generalmente no empeora la salud del empleado y no causa una excesiva molestia. El valor MAK esta integrado como una concentración promedio sobre periodos de hasta un día de trabajo o un turno.

La Tabla 2.3 muestra algunos de los valores que se consideran para la legislación y regulación de ciertos compuestos volátiles de azufre.

Tabla 2.3 Propiedades de algunos Compuestos Volátiles de Azufre (VSC)

COMPUESTOS	^a bp (°c)	^b OT (ppb)	^c MAK (ppm)	CALIDAD DE OLOR
H ₂ S	-60.7	8.5-1000	10	Huevos podridos
MeSH	6.2	0.9-8.5	0.5	Coles Podridas
Me ₂ S	37.3	0.6-40	20	Legumbre Podridas
Me ₂ S ₂	109.7	0.1-3.6	<20	Fétido, Putrefacto
CS ₂	46.2	9.6	10	Aromático, sulfuro de legumbres
COS	-50.0	Nd	Nd	Picante

Nd = Dato no disponible; a) Punto de ebullición; b) Valor límite de olor; c) Valores de concentración máxima en condiciones del lugar de trabajo.

2.2. Seguridad al Personal. ⁶

2.2.1. Equipo de Protección.

Todo el personal deberá conocer la peligrosidad del ácido sulfhídrico y deberá ser adiestrado en el uso correcto del equipo de protección personal.

Aún cuando el uso de protección personal no sustituye al hecho de tener condiciones de trabajo seguras, una adecuada ventilación y una conducta acertada por parte de los empleados es, en gran medida, el único medio práctico de proteger al trabajador. Debe tenerse en cuenta que el equipo de protección sirve únicamente a los trabajadores que lo usan o que pueden estar expuestos a los riesgos.

Protección de ojos:

Usar lentes de vidrio o plástico, resistentes al impacto.

Protección de vías respiratorias:

En áreas donde existe deficiencia de oxígeno (menos de 16%) o donde la concentración de ácido sulfhídrico exceda al 2% (20 mil ppm) pueden usarse los siguientes equipos de emergencia:

Aparatos de respiración con cilindro de aire o del tipo que genera oxígeno químicamente. Estos aparatos permiten una gran movilidad.

Mascarillas con manguera de presión positiva de aire suministrado por sopladores no lubricados. La persona que la use debe emplear la misma ruta de entrada y salida y tener la precaución de que la manguera no se le doble o enrede. El equipo generador de aire debe localizarse en un área libre de contaminación.

Mascarillas con línea de aire que se conectan al sistema de aire de la planta. Es muy importante que el suministro de aire sea tomado de una fuente segura y que no esté contaminado con aceite. Las mascarillas deben estar provistas de válvula reguladora de presión, trampas y filtros para tener un funcionamiento seguro.

2.2.2. Rescate de Emergencia.

Nunca se debe entrar a un espacio confinado a efectuar un rescate sin contar con el equipo de respiración, arnés de seguridad y línea de vida.

Otra persona debe estar atenta y preparada con su equipo de seguridad para asistir el rescate si es necesario. Durante el rescate una persona en el exterior debe estar en constante comunicación con la del interior.

2.2.3. Primeros Auxilios y Asistencia Médica.

Contacto con la piel.

La absorción en la piel es muy lenta. Puede presentarse decoloración en la piel después del contacto con ácido sulfhídrico.

Si llega a haber contacto con la piel, se debe lavar la parte afectada con agua abundante.

Contacto con los ojos.

El contacto en los ojos con H_2S causa irritación dolorosa. Cuando esto suceda se recomienda llevar al paciente a un cuarto oscuro aplicarle hielo en la frente y llamar al médico, de preferencia un oftalmólogo.

Inhalación.

Todo trabajador que haya estado expuesto a una atmósfera con H_2S , debe ser retirado del área contaminada y ser atendido por un médico inmediatamente. Si ha inhalado vapores de H_2S en altas concentraciones debe proporcionarse respiración artificial y oxígeno hasta que llegue el médico.

2.3. Visión General del Proceso del Petróleo.⁷

La industria petrolera es una de las más importantes a nivel nacional, los procesos que se llevan a cabo para obtener gasolinas son complejos; estos, a gran escala son: producción, transporte o distribución y refinación. Es conveniente obtener una revisión de estos, aún cuando esta sea a un nivel básico, para comprender la problemática que se presenta dentro del proceso causada por el ácido sulfhídrico.

2.3.1. Producción.

El petróleo se encuentra en la naturaleza en yacimientos, como un líquido acompañado de gas, en algunos casos tiene la apariencia de sólido por estar mezclado con arena y en algunos otros, es solamente gas. Para llegar a estos yacimientos se perforan pozos. La profundidad de los yacimientos algunas veces es de hasta 7000 metros en formaciones rocosas.

La extracción del petróleo puede suceder en forma natural saliendo por sí mismo o por métodos artificiales a través de bombeo de agua o de inyección de gas.

El petróleo que sale del pozo recibe el nombre de petróleo crudo, aceites crudos o simplemente crudo y es, generalmente, un líquido viscoso, de color que puede variar de negro a ámbar dependiendo del campo petrolero de donde provenga, su olor cambia, algunas veces a gasolina y otras, presenta un olor bastante desagradable debido al ácido sulfhídrico, el cual tiene una elevada toxicidad.

En la República Mexicana se extraen más de 13 tipos de petróleo crudo con diferentes características fisicoquímicas. Se divide a la zona de producción en tres Zonas; la Norte, la Centro y Sureste siendo las principales áreas productoras, al norte el Golfo de Sabinas y Burgos, al centro Poza Rica, y Papaloapan y al sureste Chiapas, Tabasco y la Sonda de Campeche.

Debido a las características del petróleo y para los procesos de refinación nacional y de exportación se llevan a cabo mezclas de los diferentes tipos de crudos antes mencionados para atender a los centros consumidores con las especificaciones requeridas.

Los petróleos vírgenes obtenidos son previamente estabilizados, es decir, se le elimina la mayor cantidad de agua que tiene disueltas diversas sales inorgánicas (deshidratación).

Los compuestos de azufre son sustancias complejas relativamente inestables que se descomponen durante los procesos de refinación; su presencia tanto en el petróleo como en los destilados es indeseable, ya que causan problemas de corrosión durante los procesos de conversión, provocan una acción contraria a los inhibidores de detonación; envenenan a los catalizadores metálicos en los procesos que involucran reacciones químicas de síntesis, además, en los productos finales se requieren cumplir especificaciones sobre el contenido de estos compuestos.

Actualmente, no existe un proceso económico mediante el cual se elimine totalmente el contenido de azufre en el petróleo crudo, por lo que en cada proceso de refinación se separan los compuestos de azufre mediante diversos tratamientos, antes de obtener el producto final.

El diagrama de la Fig. 2.1 muestra en forma general el proceso al que se ve sometido el aceite crudo, desde su extracción hasta la salida al proceso de refinación.

La Tabla 2.4 muestra los principales compuestos de azufre y la fracción del petróleo crudo en la que se encuentran.

El gas natural y los condensados pueden o no contener H_2S y dióxido de carbono, llamándoles gas natural amargo o condensados amargos, respectivamente, cuando están presentes estos compuestos, y gas natural dulce o condensados dulces, cuando no los contienen.

La separación de petróleo, gas y agua sin emulsionar, se realiza en las baterías de separación, que pueden ser de una etapa (de baja presión) o de varias etapas (de alta presión), dependiendo de la presión del gas en el yacimiento.

En los tanques de balance se efectúa una etapa más de separación en donde el gas se envía a compresores y la corriente de aceite crudo se bombea directamente a una central de deshidratación y almacenamiento para separar el agua, sedimento y sales.

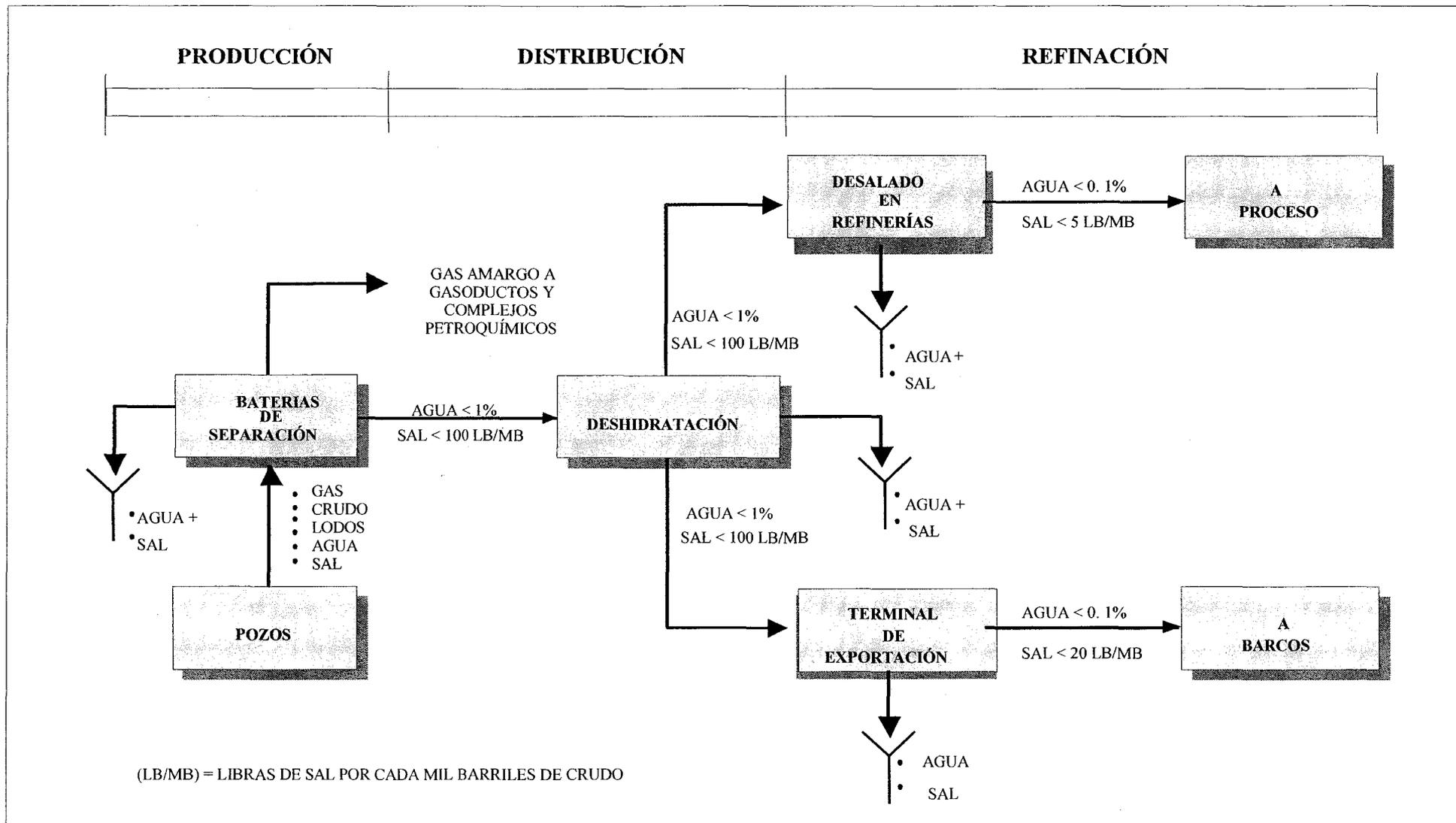
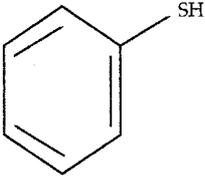
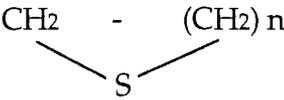
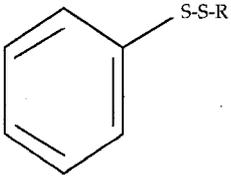
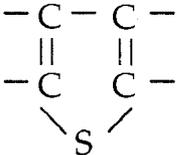


Fig. 2.1 Proceso General al que es sometido el petróleo crudo

Tabla 2.4 Principales Compuestos de Azufre Presentes en hidrocarburos.

TIPO	FÓRMULA	SE ENCUENTRA EN:
Ácido sulfhídrico	H_2S	Petróleo crudo, destilados primarios, productos de desintegración.
Mercaptanos:		
1. Alifáticos.	$R-SH$	Petróleo crudo, destilados primarios, productos de desintegración.
2. Aromáticos		Productos de desintegración.
Sulfuros:		
1. Alifáticos	$R-S-R$	Destilados primarios, Productos de desintegración.
2. Cíclicos		Destilados primarios, Productos de desintegración.
Disulfuros:		
1. Alifáticos	$R-S-S-R$	Destilados primarios.
2. Aromáticos		Productos de desintegración.
Polisulfuros	$R-S_n-R$	Destilados primarios, Productos de desintegración.
Tiofeno y Homólogos		Productos de desintegración.

2.3.2. Transporte y Distribución.

Para distribuir los productos destilados, se dispone de varios poliductos en el norte de la República. Uno de estos poliductos se extiende hasta Cd. Juárez, Chihuahua; otro a Reynosa, Tamaulipas y uno más a Monclova, Coahuila.

Entre el centro de producción y la refinería se encuentran plantas de deshidratación y baterías de bombeo, que junto con los ductos constituyen el sistema de distribución de aceites crudos a las distintas refinerías.

Es en estas plantas de bombeo y baterías de deshidratación en donde en un principio, se realizará la dosificación del producto secuestrante de ácido sulfhídrico, para dar el tiempo de reacción igual al de transporte desde una de estas baterías o plantas hasta llegar a refinería, evitando la corrosión en los equipos y tuberías del sistema de distribución. También se tiene planeado a futuro, aplicar el producto secuestrante de ácido sulfhídrico en el sistema de refinerías y en los pozos de extracción.

2.3.3. Refinación.

El petróleo crudo se recibe en tanques de almacenamiento en donde se reposa con objeto de eliminar agua y sedimento mediante drenado, una vez que cumpla con un valor máximo de 0.5 % de agua y sedimento, se alimenta a Plantas Combinadas. El diagrama de la Fig. 2.2 muestra los procesos que se llevan a cabo en refinería.

De los tanques de almacenamiento, el crudo es enviado a las plantas primarias por medio de bombas centrífugas o por gravedad, aquí es recibido por las bombas de carga que le proporcionan la presión suficiente para fluir por la planta. Las bombas de carga toman el crudo y lo envían hacia la planta, donde entra al tren de precalentamiento.

El crudo intercambia calor con diferentes corrientes para elevar su temperatura; en seguida entra a la desaladora, en donde la emulsión de crudo con agua es sometida a un campo eléctrico para separar el agua salada.

Para alcanzar la temperatura de alimentación de la torre (350° C), el crudo es calentado en el "calentador de carga" vaporizándose parcialmente.

Los crudos que se procesan en una refinería contienen contaminantes como azufre y metales.

Al separarse el crudo en varias fracciones (en la destilación atmosférica), los contaminantes se distribuyen en ellas, concentrándose más a medida que la fracción se compone de hidrocarburos más pesados.

En las corrientes de gases compuestas de hidrocarburos ligeros, el azufre está presente en forma de ácido sulfhídrico (H_2S); y a partir de hidrocarburos con 6 átomos de carbón, forma compuestos con los propios hidrocarburos o está ocluido en ellos.

La Tabla 2.5 muestra en forma más detallada los procesos que se llevan a cabo en una refinería, incluyendo la corriente de alimentación para cada uno de ellos así como los productos que resultan del proceso.

A continuación se hace una revisión de los procesos que involucran la eliminación o interferencia de los compuestos de azufre, en especial, el ácido sulfhídrico. Los datos numéricos que se proporcionan se refieren a la Refinería Héctor Lara Sosa de Cadereyta N. L.

Una planta combinada típica consta de la sección de fraccionamiento en donde se obtiene gasolina, turbosina, kerosina, gasoleo ligero atmosférico, gasoleo pesado atmosférico y residuo y la sección de vacío en donde se obtiene gasoleo ligero, gasoleo pesado y residuo.

La gasolina producida en las plantas combinadas es recibida en tanques que alimentan a la unidad hidrodesulfuradora de naftas, en la cual se elimina el azufre con una eficiencia del 99%, obteniéndose gasolina con un nivel de azufre de hasta 0.1 ppm.

La turbosina obtenida en las plantas combinadas se envía a la planta hidrodesulfuradora, en esta planta se elimina el azufre con una eficiencia de 99% produciendo un efluente con 1000 ppm de azufre total. Esta planta produce gas amargo que se envía a tratamiento.

Tabla 2.5 Procesos de Refinación del Petróleo.

NOMBRE DEL PROCESO	ACCIÓN	MÉTODO	PROPÓSITO	CORRIENTE(S) DE ALIMENTACIÓN	PRODUCTO(S)
PROCESOS DE FRACCIONAMIENTO					
Destilación Atmosférica	Separación	Térmico	Separación de Fracciones	Crudo Desalado	Gas, Destilado y residuo
Destilación a Vacío	Separación	Térmico	Separación y Rompimiento	Residuo de Torre Atmosférica	Gas, Lubricantes y Residuo
PROCESOS DE CONVERSIÓN Y DESCOMPOSICIÓN					
Rompimiento Catalítico	Alteración	Catalítico	Gasolina de Alto Grado	Gas, Destilado de Coque	Gasolina, Básicos Petroquímica
Coquización	Polimerización	Térmico	Conversión de Residuos de Vacío	Gas, Destilado de Coque	Gasolina, Básicos Petroquímica
Hidro-rompimiento	Hydrogenación	Catalítico	Conversión a ligeros	Gas, aceite de Rompimiento, Residuo	Productos Ligeros de Alta Calidad
Reformación de Hidrogeno	Descomposición	Térmico/ Catalítico	Producir hidrógeno	Gas desulfurizado, O ₂	Hidrógeno, CO y CO ₂
Rompimiento de Vapor	Descomposición	Térmico	Romper Moléculas Grandes	Combustible Pesado de Torre Atmosférica	Nafta de Rompimiento, Coque y Residuo
Reducción de Viscosidad	Descomposición	Térmico	Reducir Viscosidad	Residuo de Torre Atmosférica	Destilado y Alquitrán
PROCESOS DE CONVERSIÓN – UNIFICACIÓN					
Alquilación	Combinación	Catalítico	Unir Olefinas e Isoparafinas	Torre de Isobutano	Iso-octano (alquilado)
Composición de Aceites	Combinación	Térmico	Combinar Jabones y Aceites	Aceites Lubricantes, Ácidos Grasos, Alquil Metales	Grasa Lubricante
Polimerización	Polimerizar	Catalítico	Unir Dos o Mas Olefinas	Olefinas de Rompimiento	Nafta de Alto Octanaje, Básicos para Petroquímica

NOMBRE DEL PROCESO	ACCIÓN	MÉTODO	PROPÓSITO	CORRIENTE(S) DE ALIMENTACIÓN	PRODUCTO(S)
PROCESOS DE CONVERSIÓN-ALTERACIÓN O REARREGLO					
Reformación Catalítica	Alteración/Deshidratación	Catalítico	Elevar Bajo Octanaje de Nafta	Coque/ Nafta de Hidro-rompimiento	Reformado de Alto Octanaje/Aromáticos
Isomerización	Rearreglo	Catalítico	Transformar Cadenas Lineales a Ramificadas	Butano, Pentano, Hexano	Isobutano/Pentano/Hexano
PROCESOS DE TRATAMIENTO					
Tratamiento de Amina	Tratamiento	Absorción	Remover Contaminantes Ácidos	Gas Amargo, Hidrocarburos con CO ₂ y H ₂ S	Hidrocarburos Líquidos y Gaseosos Libres de Ácido
Desalado	Deshidratación	Absorción	Eliminar Contaminantes	Aceite Crudo	Aceite Crudo Desalado
Secado y Endulzado	Tratamiento	Absorción/Térmico	Remover H ₂ O y Compuestos de Azufre	Hidrocarburos Líquidos, GLP	Hidrocarburos Dulces y Secos
Extracción Furfural	Extracción con Solvente	Absorción	Destilados medios de Alto Grado Y Lubricantes	Aceites Cíclicos y Corrientes de Lubricantes	Diesel de Alta Calidad y Aceites Lubricantes
Hidrodesulfurización	Tratamiento	Catalítico	Eliminar Contaminantes Sulfurados	Residuos Altamente Sulfurados/Gas	Olefinas Desulfurizadas
Hidrotratamiento	Hidrogenación	Catalítico	Eliminar Impurezas, Saturar Hidrocarburos	Residuos , Hidrocarburos de Rompimiento	Alimentación para Rompimiento, Destilados y Lubricantes
Extracción Fenólica	Extracción con Solvente	Absorción/Térmico	Mejorar Índice de Viscosidad Y Color	Básicos para aceite Lubricante	Aceites Lubricantes
Desasfaltado con Solvente	Tratamiento	Absorción	Eliminar Asfaltos	Residuos de Torre de Vacío, Propano	Aceites Lubricantes Pesados y Asfalto
Desparafinado con solventes	Tratamiento	Enfriado/Filtrado	Eliminar Parafinas de Corrientes de Lubricante	Aceites Lubricantes de Torre de Vacío	Básicos para lubricantes Desparafinados

NOMBRE DEL PROCESO	ACCIÓN	MÉTODO	PROPÓSITO	CORRIENTE(S) DE ALIMENTACIÓN	PRODUCTO(S)
Extracción con Solventes	Extracción con Solvente	Absorción/ Precipitación	Separar Aceites Insaturados	Gas, Reformado, Destilado	Gasolina de Alto Octanaje
Endulzado	Tratamiento	Catalítico	Eliminar H ₂ S, Transformar Mercaptanos	Destilados sin Tratar/ Gasolina	Destilados y Gasolinas de Alta Calidad

El gasoleo ligero atmosférico se usa en la producción de PEMEX diesel, las corrientes de las plantas combinadas se hidrodesulfuran con objeto de eliminar el azufre, obteniéndose un producto con contenido de azufre menor de 0.5% el cual se usa en la producción de PEMEX diesel.

Los gasóleos ligeros y pesados de vacío se envían a las plantas catalíticas, en donde, en presencia de un catalizador (Al₂O₃ – SiO₂ y tierras raras) y temperatura se favorece un rompimiento de sus estructuras moleculares produciendo gasolina de alto octano; la gasolina, así obtenida, se trata mediante un proceso Merox con objeto de abatir el contenido de mercaptanos (mediante la transformación de azufre mercaptánico a bisulfuros).

El proceso mediante el cual se eliminan los compuestos de azufre y metales de los hidrocarburos utilizando hidrógeno, se llama en forma genérica hidrotratamiento (ver Fig. 2.3)

En las refinerías este proceso se realiza para desulfurar nafta, turbosina, kerosina y gasoleo ligero, antes de enviarlos a almacenamiento como producto final; en algunas refinerías, se proporciona hidrotratamiento a los residuos de vacío para desulfurarlos o desintegrarlos.

Existen varias razones para eliminar estos contaminantes por medio de hidrotratamientos, entre los más importantes pueden mencionarse los siguientes:

- El azufre y los metales envenenan a los catalizadores utilizados en los procesos de reformación y desintegración catalítica.
- Las normas ambientales restringen el contenido de azufre en las emisiones a la atmósfera y en los combustibles que se elaboran en las refinerías.
- Reducir la concentración de azufre en los combustibles mejora la calidad de estos, ya que al quemarse se eliminan los malos olores y disminuye la formación de humo y óxidos de azufre los cuales son altamente tóxicos.

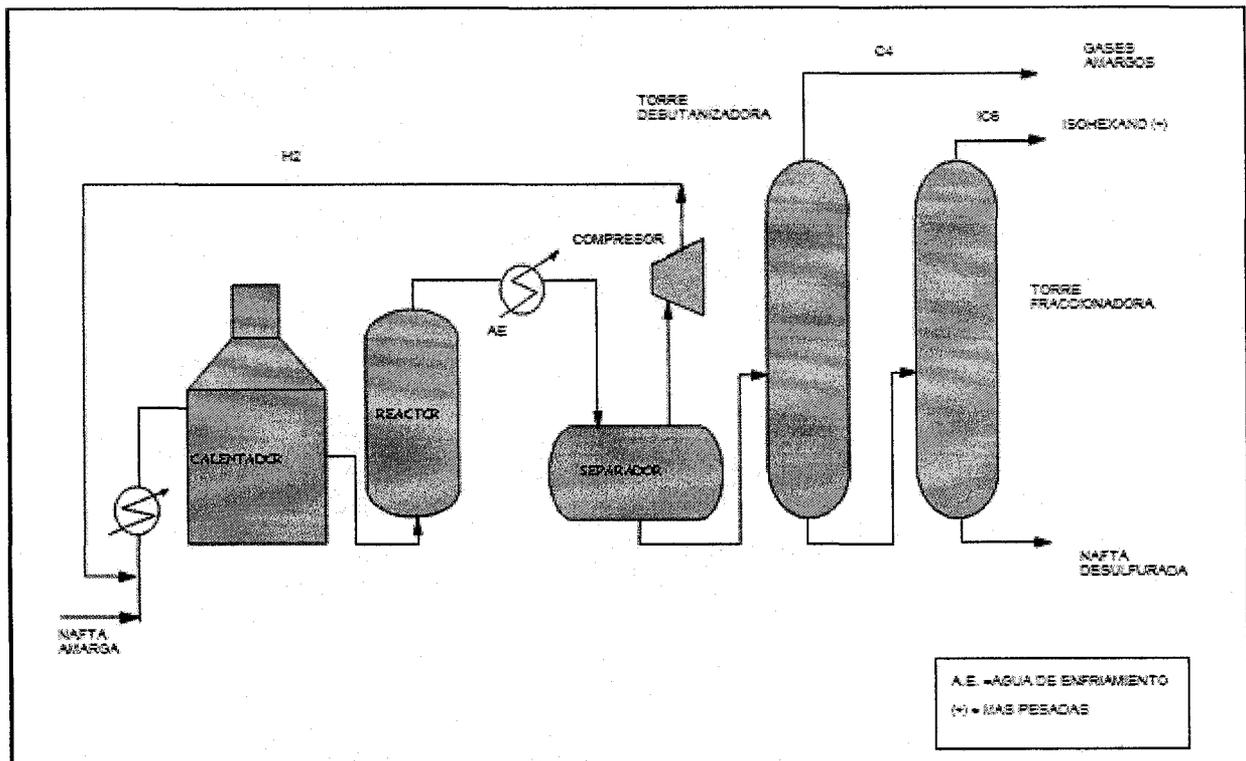


Fig. 2.3. Diagrama de Flujo del Proceso de Hidrotratamiento de Nafta.

2.3.3.1. Hidrotratamiento Catalítico.

El hidrotratamiento catalítico es un proceso de hidrogenación usado para eliminar aproximadamente 90% de los contaminantes como nitrógeno, oxígeno y metales de fracciones líquidas de petróleo. Si estos contaminantes no son removidos de las fracciones de petróleo conforme viajan a través de las unidades de proceso en refinería, pueden tener efectos nocivos en los equipos, y en la calidad del producto terminado. Por lo general, el hidrotratamiento se lleva a cabo previo a los procesos tales como reformación catalítica, de esta manera, el catalizador no se contamina con corrientes de alimentación no tratadas. El hidrotratamiento también se utiliza previo al rompimiento catalítico para reducir el azufre, mejorar los productos y transforma olefinas y aromáticos a compuestos saturados.

Proceso de Hidrodesulfuración Catalítica. El hidrotratamiento para remover azufre es llamado hidrodesulfuración. En la unidad típica de hidrodesulfuración, la corriente de alimentación es desgasificada y mezclada con hidrógeno, precalentada en un calentador y cargada bajo presión a través de un reactor catalítico de cama fija. En el reactor, los compuestos de azufre y de nitrógeno en la alimentación se convierten a H_2S y NH_3 . Los productos de reacción dejan el reactor y después de enfriarse entra a un separador de líquido gas. La corriente gaseosa rica en hidrógeno proveniente de la separación de alta presión se recicla para combinarse con la corriente de alimentación, y la corriente de baja presión rica en H_2S se envía a la unidad tratadora de gases en donde se elimina el H_2S . El gas limpio es entonces utilizado como combustible para los hornos de refinería. La corriente líquida es el producto del hidrotratamiento y se envía por lo general a una columna para eliminar el H_2S y otros componentes indeseables. En los casos en donde el vapor se utiliza para lavar, el producto se envía a secadores de vacío, para eliminar agua. Los productos hidrodesulfurados se mezclan o se utilizan como corriente de alimentación para la reformación catalítica.

2.3.3.2. Endulzamiento y Proceso de Tratamiento.

El endulzamiento es el tratamiento principal de la gasolina, trata compuestos sulfurados (ácido sulfhídrico, tiofenos y mercaptanos) para mejorar color, olor y estabilidad a la oxidación. El endulzamiento también reduce la concentración del dióxido de carbono.

El tratamiento cáustico con hidróxido de sodio (o de potasio) se usa para mejorar olor y color removiendo ácidos orgánicos (ácidos nafténicos o fenoles) y compuestos sulfurados (mercaptanos y H_2S) por medio de un lavado cáustico. Por medio de la combinación de una solución de sosa cáustica con varios promotores de solubilidad (por ejemplo: alcohol metílico y cresoles), más del 99% de todos los mercaptanos así como compuestos oxigenados y nitrogenados pueden disolverse de las fracciones del petróleo.

Algunos mercaptanos se eliminan con químicos solubles en agua que reaccionan con ellos. También pueden utilizarse líquido cáustico (hidróxido de sodio), compuestos de amina (dietanolamina) o catalizadores endulzantes de cama fija. Algunos de los procesos simultáneamente secan y endulzan por adsorción en mallas moleculares.

La recuperación de azufre transforma al sulfuro de hidrógeno contenido en los gases amargos y corrientes de hidrocarburo a azufre elemental. El sistema de recuperación mas ampliamente utilizado es el proceso Claus el cual utiliza reacciones tanto térmicas como de conversión catalítica. Un proceso típico produce azufre elemental mediante el quemado de sulfuro de hidrógeno bajo condiciones controladas. Los gases entonces se exponen a un catalizador para recuperar azufre adicional. Los vapores de azufre provenientes del quemador y de la conversión se condensan y se recuperan.

Lavado de sulfuro de hidrógeno. El lavado de sulfuro de hidrógeno es un proceso de tratamiento en el cual la corriente de alimentación de hidrocarburo primero es lavada para prevenir el envenenamiento de catalizador. Dependiendo de la corriente de alimentación y la naturaleza de los contaminantes, los métodos de desulfurización varían desde temperatura ambiente en una cama de absorción con carbón activado, hasta hidrogenación catalítica a temperatura elevada seguida de un tratamiento de oxidación con zinc.

Las plantas de amina eliminan los contaminantes ácidos de corrientes amargas de gas e hidrocarburo. En las plantas de amina, las corrientes gaseosas o líquidas que contienen dióxido de carbono y/o sulfuro de hidrógeno se cargan a las torres de absorción de gas o de contacto líquido en donde los contaminantes ácidos se absorben a contracorriente con una solución de amina (por ejemplo MEA, DEA, MDEA). El gas limpio es sacado por el domo, y la amina se envía a un regenerador. En el regenerador, los componentes ácidos se eliminan por calentamiento y se desechan, la amina se recicla.

CAPÍTULO 3. REVISIÓN DE ALGUNOS DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES EXISTENTES PARA LA REDUCCIÓN DE H₂S

El presente trabajo está enfocado en la formulación de un producto que reduzca la concentración de ácido sulfhídrico en aceites crudos en fase líquida, sin embargo, ya existen algunos tratamientos para la reducción de la concentración de sulfuro de hidrógeno presente en corrientes gaseosas principalmente. Estos procesos se han considerado con el fin de ampliar la visión hacia un tratamiento para ambas fases, ya que, por lo citado anteriormente, se reconoce que el sulfuro de hidrógeno en una mezcla gaseosa es también un problema grave dentro del proceso al cual se va a aplicar el producto formulado, en donde se busca reducir la concentración de ácido sulfhídrico desde la fase líquida para, de esta manera, evitar emisiones de sulfuro de hidrógeno a la atmósfera, así como los efectos corrosivos del ácido sulfhídrico en tuberías y equipos de proceso.

A continuación se exponen los procesos más comunes para eliminar sulfuro de hidrógeno de corrientes de hidrocarburo.

3.1. Procesos para Fase Gaseosa.^{8,9}

Hay cuatro métodos para eliminar sulfuro de hidrógeno del gas natural

- secuestrantes líquidos (proceso Merox)
- secuestrantes sólidos
- procesos de redox líquido
- unidades de conversión Claus

Cualquiera de estos sistemas, son capaces de eliminar y recuperar sulfuro de hidrógeno. Pero cada uno de estos sistemas tiene limitaciones económicas y algunos tienen limitaciones técnicas, por lo que no son aplicables en todas las situaciones.

Los secuestrantes de sulfuro de hidrógeno se han usado durante muchos años para eliminar niveles bajos de sulfuro de hidrógeno en corrientes de gas natural.

3.1.1. Secuestrantes Líquidos.

Los secuestrantes líquidos consisten en aminas y poliaminas cíclicas. De estas, las poliaminas cíclicas dominan el mercado. Después de la separación de la fase líquida y la fase gaseosa, el secuestrante líquido puede entonces inyectarse directamente en la corriente de gas, o el sistema puede operarse en forma intermitente si se pasa la corriente gaseosa a través de un recipiente que se ha llenado con el secuestrante. Muchas pruebas realizadas con anterioridad han demostrado que el método de inyección directa es mucho más eficiente y de menor costo.

3.1.2. Secuestrantes Sólidos.

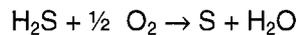
Los secuestrantes sólidos se basan por lo general en hierro. Para obtener la máxima eficiencia de un secuestrante sólido la corriente gaseosa debe estar saturada de agua.

Como en los secuestrantes líquidos, la eficiencia de los secuestrantes sólidos es dependiente del rango de flujo de gas y totalmente dependiente de la concentración de sulfuro de hidrógeno a través del medio.

Dependiendo de la localización geográfica, otro problema significativo con los secuestrantes sólidos es su eliminación. Por lo general se dispone de ellos en rellenos sanitarios. Esta práctica es permisible en muchos países excepto en Europa.

3.1.3. Proceso Redox Líquido.

Los procesos de Redox líquido emplean soluciones base agua que contienen iones de metales, por lo general hierro, el cual es capaz de transferir electrones en reacciones de reducción - oxidación (redox). En éste proceso se emplea un quelato no tóxico de hierro como catalizador para acelerar la reacción entre sulfuro de hidrógeno y oxígeno para formar azufre elemental.



Comparada con los sistemas de secuestrantes, los sistemas de redox líquido son relativamente caros para instalar pero más baratos para operar.

3.1.4. Unidad de Conversión Claus.

Un elemento importante de la mayoría de los procesos de refinación de petróleo y gas natural, es el proceso de conversión de Claus de H₂S a azufre elemental.

En este proceso un tercio del sulfuro de hidrógeno es primero oxidado a SO₂ en un quemador mediante un preciso control del aire de combustión. El SO₂ y el exceso de sulfuro de hidrógeno entonces reaccionan en el quemador y en una serie de reactores que contienen un catalizador de alúmina para producir azufre elemental.

3.1.5. Eliminación de Sulfuro de Hidrógeno por Medio de Mallas Moleculares.

Este es un proceso para la producción de azufre libre a partir de sulfuro de hidrógeno. La ventaja con respecto a otros métodos está en que se propicia el contacto entre un fluido que contiene sulfuro de hidrógeno con una cama fija de un material de malla molecular a temperaturas de 140° C a 572° C, tal material es capaz de catalizar la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental removiendo de ésta manera el sulfuro de hidrógeno del fluido, después de esto, se inyecta un gas inerte en la cama mencionada, la cual se mantendrá a temperaturas de 707° C a 842° C, entonces se introduce una corriente que contenga oxígeno en una porción superior con respecto a la cama hasta completar la eliminación de ácido sulfhídrico en el material, lo cual se nota por una caída en la temperatura del efluente de dicha cama. La corriente que contiene oxígeno estará en proporción suficiente para oxidar totalmente el sulfuro a azufre elemental. Entonces se enfría el material ya regenerado a una temperatura entre 140° C y 572° C para continuar con el proceso de endulzamiento.

3.2. Procesos para Fase Líquida.^{10, 11, 12, 13, 14, 15, 16}

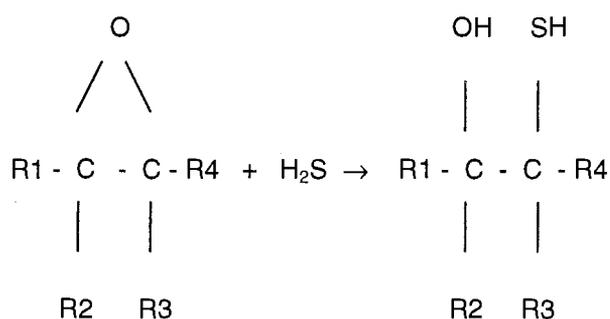
La eficiencia de un secuestrante en fase líquida depende de la selección del producto y del diseño y localización de los puntos de dosificación. Para optimizar la aplicación de los secuestrantes, se consideran como parámetros importantes:

- Presión, temperatura y geometría del proceso
- Distribución del secuestrante en el fluido por medio de sistemas de dosificación
- Dosificación de la corriente química al flujo del hidrocarburo
- Selección de la localización del punto de dosificación a fin de proporcionar suficiente tiempo de reacción
- Monitoreo del contenido de sulfuro de hidrógeno y optimización de la relación de dosificación.

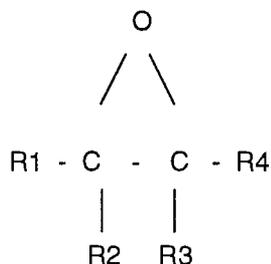
3.2.1. Abatimiento de Ácido Sulhídrico con Epóxidos.

Los problemas para eliminar o reducir el H₂S de los hidrocarburos o substratos acuosos han sido resueltos de diversas maneras.

La reacción que se da para la eliminación del H₂S con la molécula de epóxido esta de acuerdo a la siguiente ecuación:



Los epóxidos más utilizados para esta función son los que presentan la formula:



Los aceites crudos pueden tratarse con una dosificación de 10 a 2000 ppm, preferentemente entre 50 y 500 ppm del epóxido. La dosificación del epóxido debe ser a una temperatura suficientemente alta en la que el substrato sea fluido para un fácil mezclado.

El epóxido puede ser adicionado al hidrocarburo en una cantidad de 1 ppm por 10 ppm de H₂S en fase vapor. Alternativamente, la concentración de H₂S se puede medir en el sistema, y debe adicionarse una cantidad estequiométrica del secuestrante de H₂S.

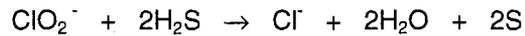
La reacción se lleva a cabo con mayor velocidad a temperaturas alrededor de 232° C, sin pérdida significativa en la actividad del epóxido. El contenido de H₂S alrededor de 100,000 ppm en la fase vapor puede ser tratado satisfactoriamente con epóxidos los cuales serán más efectivos si el substrato esta entre temperatura ambiente y alrededor de 232 ° C, preferentemente de 60° C alrededor de 80° C.

3.2.2. Abatimiento de H₂S con una Mezcla de Clorito y un Inhibidor de Corrosión.

Este tipo de tratamiento describe un proceso para eliminar sulfuros, especialmente ácido sulfhídrico presente en aceites crudos o en la alimentación de hidrocarburos durante la producción o proceso de dicha alimentación o en la separación de agua.

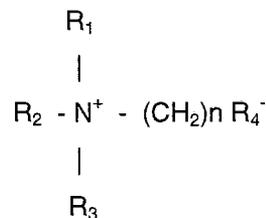
Se han realizado pruebas para desarrollar una formulación química, la cual reacciona rápidamente con los sulfuros sin incrementar los efectos no deseados. La mayoría de los sistemas disponibles se basan en el cloro o peróxido. Desafortunadamente estos compuestos son, invariablemente, fuertes agentes oxidantes y son también altamente corrosivos del acero al carbón, especialmente si el agente oxidante esta presente en exceso de la cantidad necesaria para reaccionar con los sulfuros presentes. Por lo tanto debe incorporarse un agente inhibidor de corrosión a la formulación para mitigar los efectos corrosivos del aditivo.

Una de las especies químicas que ha mostrado propiedades como limpiador de sulfuros es el cloro (incluyendo el clorito). La reacción química del clorito con el H₂S ocurre de acuerdo a la ecuación:



Sin embargo, el uso del cloro y de sales, como el clorito, pueden causar corrosión en equipos y tuberías. Debido a que los inhibidores de corrosión comunes son incompatibles con el cloro, produciendo altos potenciales de oxidación o formando sales insolubles, este debe ser adicionado por separado.

En investigaciones recientes se ha encontrado un inhibidor de corrosión que puede adicionarse a la formulación del limpiador de sulfuros, sin producir reacciones colaterales. El uso conveniente del limpiador comprende una solución acuosa de un clorito con un inhibidor de corrosión, de carácter anfotérico que presenta la fórmula:



Este tipo de clorito puede ser cualquiera, soluble en agua. De ésta forma los cloritos que pueden usarse son los cloritos de metal alcalino, de preferencia el clorito de sodio.

La cantidad de clorito preferentemente utilizado para la completa eliminación de los sulfuros es de 0.5 moles por una del contaminante a eliminar.

La proporción relativa del clorito con el componte anfotérico en la formulación es del rango de 1:0.4 a 1:0.7 w/w respectivamente.

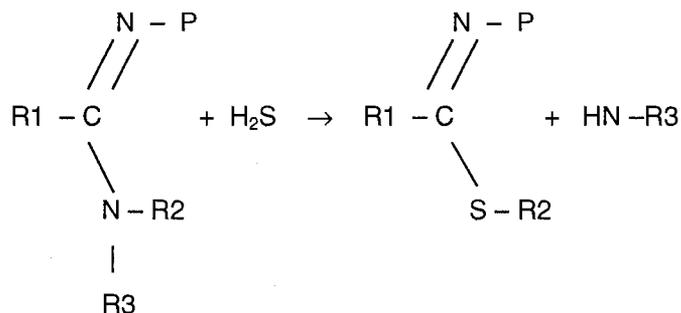
El tratamiento puede efectuarse dentro del intervalo que va desde temperatura ambiente hasta alrededor de 150° C. La formulación es particularmente efectiva en el tratamiento de aceites crudos, por ejemplo, hidrocarburos que contengan agua y con niveles de H₂S de 1 ppm a 100 ppm dentro de un intervalo de temperatura de 15° C a 60° C y pH de 4.0 a 6.9. Esta formulación esta libre de cualquier efecto negativo de corrosión bajo estas condiciones de operación.

3.2.3. Secuestrantes de Ácido Sulfhídrico en Combustibles, Hidrocarburos y Agua Utilizando Amidinas y Poliamidinas.

Este tratamiento describe la eliminación de ácido sulfhídrico de hidrocarburos o agua por medios químicos. De acuerdo al método, la corriente de aceite crudo hace contacto con una cantidad determinada de amidina seleccionada de un grupo consistente de monoamidinas y poliamidinas.

Las principales ventajas del método son que puede aplicarse a medios acuosos o de hidrocarburos y que el método es aplicable a una gran variedad de tales medios para secuestrar ácido sulfhídrico.

Se ha descubierto que el contacto de un hidrocarburo con ciertas amidinas proporciona una técnica muy eficiente para secuestrar ácido sulfhídrico en el medio. Se ha encontrado que tanto las poliamidinas como las monoamidinas son eficientes; de estas, las monoamidinas son particularmente efectivas para el secuestro de ácido sulfhídrico por la reacción a la cual le corresponde la ecuación:



Generalmente, la eficiencia para secuestrar ácido sulfhídrico es mayor en amidinas con altos valores de pKa con respecto a las amidinas de bajo pKa. De hecho, los compuestos contaminantes altamente ácidos tienden a reaccionar para formar sales inactivas en el medio a ser tratado. Las amidinas de pKa =7 o más alto, especialmente con pKa =10 o más, tales como las cicloamidinas en donde el anillo tiene seis miembros son las que han demostrado mayor eficiencia. Para las amidinas que podrían producir un ambiente ácido, puede incluirse un amortiguador en la formulación del producto para mantener el valor de pH.

3.2.4. Eliminación de Ácido Sulfhídrico con una Corriente de Dióxido de Azufre.

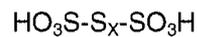
El ácido sulfhídrico puede ser eliminado de emulsiones agua – petróleo mediante el tratamiento con dióxido de azufre para transformar el ácido sulfhídrico en azufre elemental. El azufre elemental formado se distribuye entre la fase oleosa y la fase acuosa de la emulsión. Este método se aplica en la tecnología petrolera. En forma particular se aplica en la eliminación de ácido sulfhídrico producido en pozos petroleros.

Este método proporciona un proceso para la eliminación de ácido sulfhídrico proveniente de emulsiones petroleras y mezclas binarias. El proceso se basa en el tratamiento de la emulsión con dióxido de azufre que transforma el ácido sulfhídrico presente en la emulsión en una mezcla de azufre elemental y ácidos politiónicos. El proceso no es catalítico y es posible llevarlo a condiciones ambientales de temperatura y presión, la reacción se representa por medio de la ecuación:



El proceso tiene la capacidad de la mayor conversión de ácido sulfhídrico presente en la emulsión. El azufre producido en el proceso se distribuye entre las dos fases de la emulsión. Parte del azufre se disuelve en el petróleo, la otra parte es suspendida en el agua o en la fase acuosa. La parte disuelta en el petróleo puede permanecer ahí sin presentar ningún problema en tratamientos posteriores de la fase oleosa. La parte suspendida en la fase acuosa puede ser recuperada por técnicas de clarificación de agua. Los ácidos politiónicos están presentes en la fase acuosa y no causa dificultad en los procesos subsecuentes.

Los ácidos politiónicos son una mezcla y tienen la fórmula general:



Dependiendo de sus pesos moleculares, los ácidos politiónicos, se disuelven o se dispersan en la fase acuosa y pueden ser eliminados junto con el azufre o después de que el azufre ha sido eliminado.

Este método puede utilizarse para tratar una gran variedad de corrientes y es particularmente utilizada para el tratamiento de petróleo crudo obtenido de pozos o de instalaciones de almacenamiento los cuales son una mezcla de petróleo, salmuera y gas. El H_2S puede presentarse en concentraciones de 1ppm hasta aproximadamente 5 por ciento en los gases presentes en los fluidos. Aproximadamente 1ppm a 1 por ciento permanece disuelto líquido como producto de la separación del ácido sulfhídrico.

El proceso tiene la ventaja de posibilitar el tratamiento de una emulsión aceite en agua sin necesidad de romper la emulsión, esto es, sin separar las fases de aceite y agua. Este se lleva a cabo por la introducción de dióxido de azufre en la emulsión que contiene al ácido sulfhídrico como contaminante. Para ello puede utilizarse dióxido de azufre en fase gaseosa o líquida; aún cuando se prefiera la fase líquida debido a su facilidad de manejo comparada con la fase gaseosa.

En el desarrollo del proceso es preferible que el dióxido de azufre sea introducido en un exceso que va de 200 al 800 por ciento, aún cuando es preferible un exceso de 400 por ciento.

Las condiciones típicas del proceso incluyen un intervalo de temperaturas de 172° C a 700° C y un intervalo de presiones de 1 a 65 atmósferas. Se prefiere temperatura ambiente o mayor y presiones de 10 a 20 atmósferas.

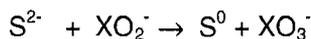
La reacción se lleva a cabo en las dos fases, en la emulsión y en el petróleo, pero en diferentes intervalos. El intervalo de transferencia de masas entre el dióxido de azufre y el ácido sulfhídrico a través de la emulsión es importante en el desarrollo de la reacción. El dióxido de azufre también es transformado a iones de sulfito o bisulfito y de esta manera se disuelve en las gotas de salmuera. Las especies iónicas oxidan el ácido sulfhídrico. El proceso tiene un máximo de eliminación de ácido sulfhídrico y un mínimo de pérdidas por conversión a especies iónicas.

3.2.5. Eliminación de Ácido Sulfhídrico con Oxisales de Halógenos.

El proceso incluye un producto para la reducción o eliminación de sulfuros en fluidos que los contengan, se aplica mediante una cantidad de secuestrante de azufre seleccionado del grupo de bromatos, yodatos, y combinaciones de dos o más de éstos bajo las condiciones adecuadas para reducir la concentración de sulfuros en el fluido.

Una ventaja que tiene el proceso es que el sulfuro que tiene el fluido es rápidamente transformado a azufre elemental que es insoluble, de baja toxicidad, y puede eliminarse del fluido.

Este método se describe por la ecuación:



Cualquier sulfuro que pueda ser oxidado a azufre elemental puede incluirse en el presente desarrollo. El sulfuro puede ser orgánico o inorgánico, pero es preferible que este sea ácido sulfhídrico, debido a la química del proceso

De acuerdo al desarrollo, cualquier bromato o yodato puede oxidar al sulfuro a un producto de muy baja toxicidad tales como sulfatos, sulfitos, tiosulfatos, politionatos, azufre elemental, o combinaciones de estos. Es preferible que los sulfuros sean oxidados a azufre elemental por un bromato. El bromato puede ser orgánico o inorgánico.

El sulfuro está generalmente presente en la composición en una pequeña proporción, con mayor frecuencia dentro del intervalo de 0.0001 a 5% en peso. En general es preferible que el pH del fluido tenga un valor de menos de 10.0 para obtener la mayor eficiencia del proceso.

El proceso puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor y puede aplicarse cualquier modo de operación, ya sea intermitente, semicontinuo o continuo.

3.2.6. Proceso de Eliminación de Ácido Sulfhídrico por Medio de un Procedimiento de Dos Fases de Inyección.

Este método indica cómo eliminar ácido sulfhídrico contenido en un flujo de hidrocarburos y soluciones acuosas por medio de un procedimiento de dos fases de inyección, en donde una solución diluida de agente secuestrante se inyecta en un fluido que contiene ácido sulfhídrico, a continuación se aplica una segunda inyección de solución diluida de agente secuestrante para reducir aún más el contenido de ácido sulfhídrico en el fluido ya tratado.

El método involucra dos fases: primero un tratamiento previo para eliminar la mayor parte de H₂S de la corriente gaseosa seguido de una refinación para eliminar al máximo el ácido sulfhídrico en la corriente.

De acuerdo con el método, un agente secuestrante de ácido sulfhídrico, se introduce en una corriente de fluido, que puede ser, por ejemplo, corrientes de hidrocarburo líquido o gaseoso u otros flujos acuosos, que contengan ácido sulfhídrico. Cuando se adiciona a tales fluidos el agente secuestrante reacciona directamente con el ácido sulfhídrico y lo convierten en tioalcoholes, mercaptanos, tiocomplejos, polisulfuros, azufre, o sales inorgánicas de sulfato.

Los agentes secuestrantes de preferencia se seleccionan del grupo de poliaminas cíclicas

El agente secuestrante seleccionado para un uso particular, de preferencia, será diluido en uno o más de los siguientes compuestos: agua, alcohol, o glicoles. De acuerdo con las condiciones óptimas, los agentes secuestrantes estarán en concentraciones entre un 10 y 30 por ciento de los agentes activos. Estas soluciones diluidas de agentes secuestrantes son de preferencia añadidas a las corrientes que contienen ácido sulfhídrico

La dilución del agente secuestrante también reduce la absorción del mismo en las superficies metálicas de las tuberías o accesorios maximizando la cantidad de agente secuestrante disponible para la eliminación del ácido sulfhídrico.

En el primer paso se inyecta una solución del agente secuestrante en concentración de 1 a 50 por ciento del ingrediente activo, de preferencia en un ducto a través del cual se transporta el fluido que contiene ácido sulfhídrico y que va a ser tratado. Durante esta "fase de pretratamiento" gran parte del ácido sulfhídrico es transformado por el agente secuestrante en productos relativamente menos corrosivos y tóxicos.

En algunos sistemas, en donde la velocidad de flujo es alta, el uso de agentes catalíticos adicionales sería recomendable. Estos catalizadores pueden ser acero ferroso o férrico, níquel, cobalto, cobre, bario, o estroncio en forma de sales o quelatos.

Después de transcurrir el tiempo necesario para que el agente secuestrante alcance el equilibrio con el fluido tratado, se lleva a cabo el segundo paso o "etapa de refinación" del proceso. El tiempo para esta etapa de refinación puede variar de pequeño (15 minutos) a grande (24 horas o más) dependiendo de cada aplicación. La segunda fase de inyección tiene lugar cerca de un tanque o de una torre de separación en el cual el flujo que ha sido previamente tratado se almacena para tratamientos posteriores.

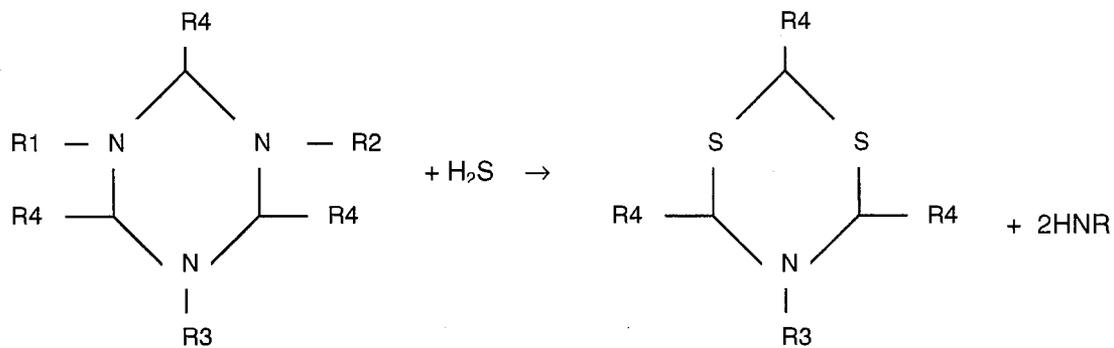
3.2.7. Eliminación de Ácido Sulhídrico por Medio de Poliaminas Cíclicas.

Se ha encontrado un producto, que reacciona selectivamente con el H_2S presente en los procesos de producción de gas, petróleo y agua, los flujos pueden contener cualquier cantidad de CO_2 . El método se basa en el uso de un producto de la familia de poliaminas cíclicas. Un compuesto típico de esta familia es la 1, 3, 5 tri (2hidroxietil)-hexahidro-S-triazina. En una base molar, un mol de esta triazina reaccionará con cuatro moles de H_2S para formar los productos ditiagina y bis-ditiagina. Los productos de esta reacción son completamente solubles en agua y han sido clasificados por la EPA como no peligrosos.

Para lograr una aplicación exitosa de la triazina, es necesario tener un punto o puntos de dosificación en un sistema en donde se permita un contacto prolongado entre la triazina y el H_2S .

El método propone introducir el producto a mitad del oleoducto que transporta los aceites crudos. Se recomienda como punto de inyección un punto localizado inmediatamente después del sistema de mezclado, esto provee un contacto íntimo de la triazina con el H_2S en la emulsión. El mezclado de estos productos es muy importante para el éxito en la aplicación y la eliminación del H_2S .

La reacción en que se basa el método se describe por la ecuación:



Este método puede ser utilizado en diversos procesos que solo requieren ligeras modificaciones en el equipo. La ausencia de productos sólidos permite un trabajo continuo. El producto de la reacción con el H_2S no es peligroso y es un excelente inhibidor de corrosión soluble en agua.

Aun cuando no existen límites con respecto a la cantidad máxima de H_2S que puede eliminarse de las corrientes gaseosas o líquidas de hidrocarburos con este método, deben considerarse aspectos económicos y ambientales para su aplicación, ya que se busca que sea a nivel industrial.

3.3. Comparación y Selección de los Procesos Existentes.

Para poder realizar una comparación y selección de los procesos antes mencionados, en el presente trabajo se proporcionó un valor numérico a las distintas ventajas o desventajas que presenta cada método. La calificación se asignó tomando como base las principales características que hacen a un método más o menos aplicable en el proceso real en el cual se utilizará la eliminación de azufre en corrientes de hidrocarburo. Para poder establecer un valor numérico se le asignan valores positivos de 1 a 3 a las ventajas y valores que van de -1 a -3 a las desventajas, para después obtener una calificación total que es la suma algebraica que presentan las ventajas y las desventajas para cada uno de los métodos. La Tabla 3.1 muestra las características que se tomaron como criterio para la evaluación y los valores numéricos correspondientes.

En la Tabla 3.2 se muestran las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos anteriormente expuestos, además en ellas se proporciona una calificación para tales ventajas y desventajas.

Tabla 3.1 Asignación de valores numéricos para las principales ventajas y desventajas que presentan los distintos métodos de eliminación de ácido sulfhídrico en hidrocarburos.

VENTAJAS	CALIFICACIÓN	DESVENTAJAS	CALIFICACIÓN
A1) Baja proporción de dosificación de secuestrante con respecto a H ₂ S a tratar	1	B1) Alta proporción de dosificación de secuestrante con respecto a H ₂ S a tratar	-1
A2) Fácil separación de productos de la reacción y secuestrante sin reaccionar	1	B2) Difícil separación de productos de la reacción y secuestrante sin reaccionar	-1
A3) Secuestrante y productos de la reacción solubles en agua.	2	B3) Secuestrante y productos de la reacción no solubles en agua.	-2
A4) Secuestrante y productos de la reacción no corrosivos	2	B4) Secuestrante y productos de la reacción corrosivos	-2
A5) Aplicable en un amplio intervalo de contenido de H ₂ S	2	B5) Aplicable en un intervalo reducido de contenido de H ₂ S	-2
A6) Condiciones de operación seguras	2	B6) Condiciones de operación inseguras	-2
A7) Secuestrante y productos de la reacción no contaminantes	3	B7) Secuestrante y productos de la reacción contaminantes	-3
A8) Secuestrante y productos de la reacción no tóxicos o que no afectan al proceso	3	B8) Secuestrante y productos de la reacción tóxicos	-3
A9) Mínimas modificaciones a las instalaciones o al proceso para su aplicación	3	B9) Requiere modificaciones a las instalaciones o el proceso para su aplicación	-3

Cuando se encuentra una característica que involucra dos o más ventajas o desventajas, se suma la calificación la cual aparece dentro de un paréntesis al final de cada una de ellas. La letra seguida de un número indica la característica por la que se le asigna esa calificación.

Tabla 3.2 Calificación de los métodos de eliminación de ácido sulfhídrico considerando sus ventajas o desventajas en la aplicación.

MÉTODO	TIPO DE SECUESTRANTE	VENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	DESVENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	CALIFICACIÓN TOTAL
Abatimiento de H ₂ S con Epóxidos	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R1} - \text{C} \quad \text{---} \quad \text{C} - \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{R4} \quad \quad \text{R3} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{R2} \quad \quad \text{R3} \end{array} $	<p>El epóxido puede adicionarse al hidrocarburo en una cantidad de 1 ppm por 10 ppm de H₂S en fase vapor (1) A1</p> <p>Puede tratarse un contenido de H₂S de alrededor de 100,000 ppm en la fase vapor (2) A5</p>	<p>Las condiciones de reacción son de difícil manejo y requiere de instalación de equipos de calentamiento (-3) B9</p>	0
Abatimiento de H ₂ S con una Mezcla de Clorito y un Inhibidor de Corrosión.	ClO ₂ ⁻	<p>La formulación está libre de cualquier efecto negativo de corrosión bajo ciertas condiciones de operación (2) A4</p>	<p>Utiliza cloro o sus sales las cuales son corrosivas bajo ciertas condiciones (-2) B4</p> <p>Se incorpora un inhibidor de corrosión, en una proporción que va del 10 al 90 por ciento (-3) B9</p> <p>La relación de dosificación del producto con respecto al ácido sulfhídrico a eliminar es relativamente elevada (-1) B1</p> <p>El intervalo de concentración de contaminante que puede tratar es muy bajo (-2) B5</p>	-6
Secuestrantes de H ₂ S en Combustibles, Hidrocarburos y Agua Utilizando Amidinas y Poliamidinas	$ \begin{array}{c} \text{N} - \text{P} \\ // \quad // \\ \text{R1} - \text{C} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{N R1,R2} \end{array} $	<p>Los compuestos contaminantes altamente ácidos tienden a reaccionar para formar sales inactivas en el medio a ser tratado (3) A8</p>	<p>La proporción de dosificación es alta con respecto a la cantidad de fluido a tratar (-1) B1</p> <p>Debido a que las poliamidinas producen un ambiente ácido, es necesario adicionar un amortiguador de pH (-3) B9</p>	-1

Tabla 3.2 (Continuación)

METODO	TIPO DE SECUESTRANTE	VENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	DESVENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	CALIFICACIÓN TOTAL
Eliminación de H ₂ S con una Corriente de Dióxido de Azufre	HO ₃ S-SX-SO ₃ H	<p>El proceso no es catalítico y es posible llevarlo a condiciones ambientales de temperatura y presión (3) A9</p> <p>Parte del azufre se disuelve en el petróleo, la otra parte es suspendida en el agua o en la fase acuosa.(1) A2</p> <p>La parte disuelta en el petróleo puede permanecer ahí sin presentar ningún problema en tratamientos posteriores de la fase oleosa. (3) A8</p> <p>Posibilita el tratamiento de una emulsión aceite en agua sin necesidad de romper la emulsión (3) A9</p>	<p>Manejo de materias primas que requiere de estrictas condiciones de seguridad en el trabajo (-2)B6</p> <p>Se requiere un exceso de activo eliminador de ácido sulfhídrico (-1) B1</p> <p>El intervalo de concentración de ácido sulfhídrico que se puede eliminar es inferior a las concentraciones promedio de ácido sulfhídrico en los aceites crudos provenientes de pozos (-2) B5</p>	2
Eliminación de H ₂ S con Oxisales de Halógenos	XO ₂	<p>El sulfuro que tiene el fluido se transforma a azufre elemental que es de baja toxicidad (3) A8</p> <p>El proceso puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor y puede aplicarse cualquier modo de operación, ya sea intermitente, semicontinuo o continuo (3)A9</p>	<p>Requiere de métodos para eliminar los productos de la reacción (-1) B2</p> <p>Puede presentarse un ataque al material ferroso de equipos y tuberías por parte de las materias primas (-2) B4</p>	3

Tabla 3.2 (Continuación)

MÉTODO	TIPO DE SECUESTRANTE	VENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	DESVENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	CALIFICACIÓN TOTAL
Eliminación de H ₂ S por Medio de Poliaminas Cíclicas		<p>Los productos de reacción son completamente solubles en agua (2)A3</p> <p>Los productos de reacción son clasificados por la EPA como no peligrosos (3)A7</p> <p>El producto de la reacción con el H₂S es un excelente inhibidor de corrosión soluble en agua.(3) A4</p>	<p>La aplicación de este método requiere ligeras modificaciones en el equipo de proceso.(-3) B8</p>	5

Los resultados que se obtuvieron de esta revisión bibliográfica indican que los métodos que presentan menores desventajas tanto técnicas como económicas son los que están basados en secuestrantes de ácido sulfhídrico que contienen átomos de nitrógeno que pueden ser sustituidos por átomos de azufre, tales como son los compuestos de poliaminas cíclicas. Este trabajo tendrá entonces como base para la formulación de su producto a tales compuestos, los cuales se buscarán entre las distintas opciones existentes en el mercado.

CAPÍTULO 4. SELECCIÓN DE FAMILIAS QUÍMICAS

Una vez elegido el método que se va a aplicar, es necesario determinar el tipo de compuestos básicos que tomarán parte en la formulación del producto. Debe tomarse en cuenta que, estos productos básicos deben tener ciertas características técnicas, ambientales y económicas que hagan al método aplicable industrialmente.

Las principales características que deben tener los productos básicos son:

- a) Compuestos que sean solubles en agua. Existen compuestos químicos de la familia de las poliaminas cíclicas que son solubles en hidrocarburo, los cuales garantizan condiciones favorables a la reacción entre el producto secuestrante y el ácido sulfhídrico, pero, como el objetivo es eliminar los productos de la reacción en el agua que se separa del hidrocarburo en los tanques de deshidratación o en las desaladoras, se prefieren los productos que son solubles en agua, para favorecer el hecho de que las sales formadas de la reacción también sean solubles en agua.

- b) Compuestos que tengan moléculas con múltiples átomos de nitrógeno que puedan ser sustituidos por átomos de azufre. Esto debido a que una gran cantidad de átomos de nitrógeno que reaccionen con H_2S en una sola molécula asegura una baja proporción de dosificación del producto secuestrante con respecto al contenido de H_2S en los aceites crudos a tratar. Esto reporta ventajas significativas a la viabilidad del proceso; una de ellas es que se maneja una baja dosificación de un producto soluble en agua por lo que puede realizarse la emulsión con menor gasto de energía de mezclado. El mezclado puede llevarse a cabo en las tuberías de transporte desde las baterías de bombeo y plantas de deshidratación hasta las refinerías, considerando que el petróleo se transporta a velocidades considerables.

- c) Si el producto secuestrante, al ser dosificado en la corriente de aceites crudos, se dispersa en pequeñas gotas dentro de dicha corriente y se transporta con ésta hasta la refinería, se le proporciona el tiempo adecuado para que se lleve a cabo la reacción.

Una importante ventaja más de utilizar una baja dosificación es que se necesita relativamente poco producto secuestrante para abatir significativamente la concentración del sulfuro de hidrógeno en la fase gaseosa, lo que significa una disminución de los problemas que se presentan por la presencia de sulfuro de hidrógeno en el ambiente de trabajo, en tuberías y equipos de proceso.

Dentro del aspecto económico, la principal ventaja es que una baja dosificación representa bajo costo de tratamiento y de equipo para dosificar, así como mínimos requerimientos de espacio para almacenamiento del producto secuestrante.

- d) Compuestos químicamente estables. No solo se requiere que los compuestos tengan esta característica que por sí misma es muy importante, puesto que debe resistir las condiciones ambientales de almacenamiento, transporte y, sobre todo, las condiciones del proceso. También es relevante que el producto secuestrante de ácido sulfhídrico sea selectivo, esto es, que reaccione únicamente con el H_2S presente en las corrientes de aceite crudo y con ninguno otro de los componentes de dichas corrientes, o con los materiales de los equipos y tuberías utilizados para transportar estas corrientes; también es deseable que el secuestrante de ácido sulfhídrico y sus productos de reacción no afecten a los catalizadores utilizados en los procesos de refinación, esto en el caso de un lavado poco eficiente en donde parte del secuestrante o productos de la reacción pasen junto con la corriente de aceites crudos hacia el proceso de refinación.

e) Compuestos de baja toxicidad. Este punto es determinante ya que por medio del producto secuestrante de ácido sulfhídrico se elimina de las corrientes de aceites crudos un contaminante altamente tóxico. De esta forma tanto el secuestrante de ácido sulfhídrico como los productos de reacción son significativamente menos tóxicos que el contaminante mismo. También se debe mencionar que, al buscar eliminar los productos de reacción por medio de un lavado, el agua resultante de este proceso cumple con las normas de calidad y ambientales ya establecidas, en las cuales los niveles de compuestos tóxicos están limitados.

4.1. Química de la Reacción. ^{17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25}

Tomando en cuenta las características anteriores se presentan algunas investigaciones recientes que reportan compuestos que pueden aplicarse para formular un secuestrante de azufre. De éstas, se realizará una evaluación cualitativa de ventajas y desventajas que cada una de las familias químicas presenta, para elegir la que ofrezca mayores ventajas en la aplicación de un proceso basado en secuestrantes de ácido sulfhídrico.

En forma general los secuestrantes se mencionan a partir de los reactivos que les dan origen, ya que los productos de tales reactivos son muy variados y es complejo realizar una clasificación de todos los compuestos que resultan de la reacción.

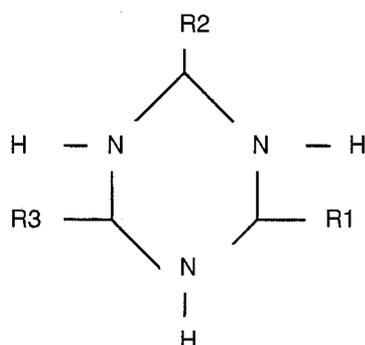
4.1.1. Secuestrante de Ácido Sulfhídrico Preparado a Partir de una Mezcla Aldehído – Amonio.

Una amplia variedad de sustratos acuosos y de hidrocarburos puede tratarse utilizando agentes secuestrantes preparados a partir de una reacción de aldehído y amonio, siendo el gas natural el sustrato que presenta mayor eficiencia en esta aplicación.

El compuesto a ser tratado y el substrato se mezclarán a la mayor temperatura posible para facilitar la formación de una emulsión.

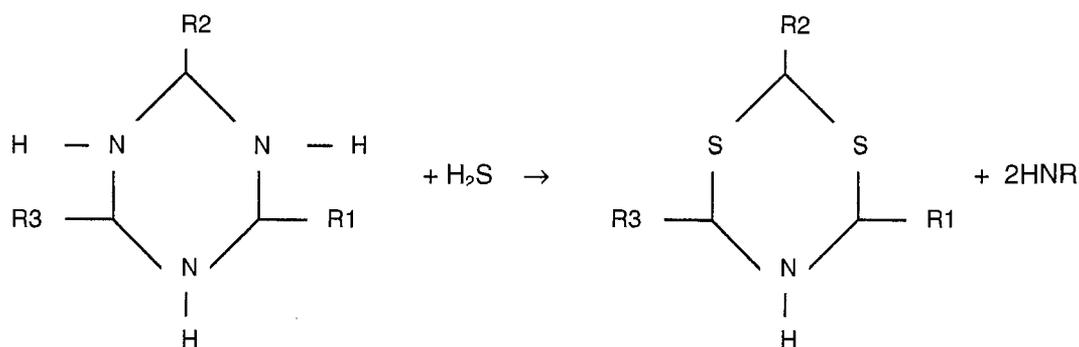
El tratamiento puede llevarse a cabo a temperaturas cercanas a la cual el material a ser tratado empieza a descomponerse.

El agente secuestrante de este método es preparado a partir de la reacción de aldehído - amonio y tiene la siguiente fórmula general:



En donde R1, R2, y R3 son independientes entre sí y pueden seleccionarse de un grupo consistente de hidrogeno, y grupos de hidrocarburos de 1 a 8 átomos de carbono, tales grupos de hidrocarburos pueden ser de cadena lineal o ramificada, grupos cicloaquil, y heterociclos alquílicos conteniendo oxígeno o nitrógeno terciario como constituyentes del anillo. Preferentemente R1, R2 y R3 deben ser grupos metilo.

El método esta basado en la reacción que se representa por la ecuación:



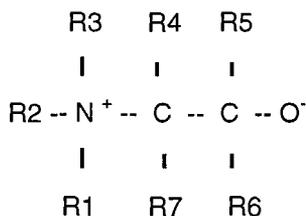
El compuesto de aldehído amonio exhibe una alta capacidad para reaccionar con el ácido sulfhídrico.

La relación estequiométrica del compuesto es de al menos una molécula de compuesto por tres moléculas de ácido sulfhídrico. La mejor relación puede ser un poco mayor que 1:3 para asegurar el abatimiento de ácido sulfhídrico.

Los substratos acuosos o de hidrocarburos pueden ser tratados con los agentes secuestrantes hasta que la reacción con ácido sulfhídrico, o con compuestos de sulfhidrilo hayan producido un nivel aceptable de eliminación en el contaminante. Se considera que una cantidad suficiente (mayor que la estequiométrica) de agente secuestrante que reacciona en la corriente de aceites crudos da como resultado una concentración de ácido sulfhídrico de 4ppm o menos.

4.1.2. Tratamiento de Aceites Crudos Utilizando Aminas Terciarias Epoxiladas.

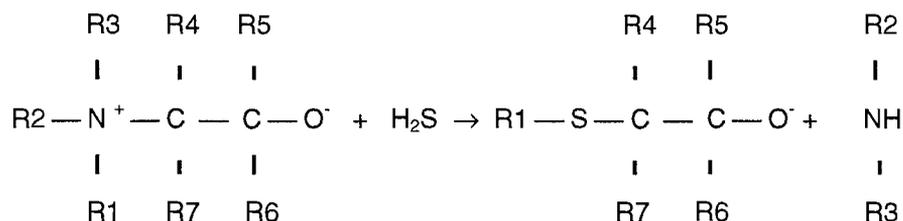
Se ha desarrollado un método para el endulzamiento de aceites crudos los cuales contienen ácido sulfhídrico y pueden contener componentes organosulfurados, como mercaptanos, tioles, ácidos carboxílicos de tioles, y ácidos ditioles. Estos aceites crudos son tratados con un reductor endulzador, que es un ión de una amina cuaternaria que tiene la fórmula:



donde R1, R2 y R3 son grupos de hidrocarburos incluyendo alquilos, arilos, o alquilaril, de hasta 24 átomos de carbono, y si son grupos alquilos, pueden incluir grupos cíclicos, y con el entendido que al menos 2 de los grupos R1, R2 y R3 pueden ser anillos heterocíclicos, los cuales pueden incluir al átomo de nitrógeno y oxígeno, y al menos uno de R1, R2 y R3 tienen 2 o más átomos de carbono ; donde R4, R5, R6 y R7 pueden ser ciclo alcanos. Los componentes utilizados para este tratamiento son especiales, para todo tipo de crudos, y sobre todo para aquellos que poseen altos puntos de ebullición y bajo condiciones de mezclado lentas.

Este tipo de tratamiento, también es muy utilizado para reducir el H₂S en fase gaseosa confinado en los aceites crudos, a límites aceptables. Tal tratamiento es efectivo donde el nivel de H₂S en el hidrocarburo líquido va de 10ppm hasta 100,000ppm. Tales componentes pueden ser utilizados para reducir los olores nocivos del H₂S, mercaptanos, y otros compuestos derivados del azufre.

La reacción se describe con la ecuación:



El compuesto de un ión de amonio cuaternario de la formula anteriormente descrita se prepara por epoxilación de una amina terciaria con un epóxido en un solvente polar adecuado, derivado de un hidrocarburo.

Las aminas convenientes para este tratamiento son todas las derivadas de alcanos, e incluso los grupos R1, R2 y R3 pueden ser anillos heterocíclicos y grupos arilo.

Los solventes polares para esta reacción son alcoholes, preferentemente metanol. Mientras que los epóxidos adecuados para la reacción son los siguientes: óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2 epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 1,2 oxido de ciclohexano y oxido de estireno.

Para el proceso de endulzamiento del aceite crudo, la cantidad del componente cuaternario de amonio debe ser añadido en una proporción a la cantidad molar de H₂S, mercaptanos u otros componentes organosulfurados. El tratamiento debe llevarse a cabo a una temperatura a la cual el crudo pueda fluir con facilidad para un eficiente mezclado hasta que los componentes organosulfurados y el H₂S estén dentro de las especificaciones requeridas.

La reacción procede más rápidamente a elevadas temperaturas, alrededor de 752° C, sin pérdida significativa de actividad del agente.

4.1.3. Aminas Cuaternarias Hidroxiladas como Secuestrantes de Ácido Sulfhídrico y Mercaptanos.

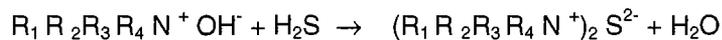
Se han desarrollado ciertas aminas cuaternarias hidroxiladas que son sumamente efectivas como secuestrantes de ácido sulfhídrico y mercaptanos. También se ha encontrado que son bastante solubles en hidrocarburos y aceites, más de lo que se podría esperar debido a los grupos oxidrilos presentes.

Las aminas cuaternarias hidroxiladas pueden ser representadas por la formula



Los radicales R₁ y R₂ son independientemente grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono o alquilaril de 7 a 18 átomos de carbono. El radical R₃ es grupo alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo de 2 a 18 átomos de carbono o grupos alquilaril de 7 a 18 átomos de carbono. R₄ corresponde a la fórmula -(CH₂CH₂O)_nH, donde n va de 1 alrededor de 3 ó 4.

La reacción se representa por la ecuación:



La inclusión del radical R₄ en la composición ha sido diseñada para incrementar significativamente la eliminación de ácido sulfhídrico y mercaptanos.

El compuesto cuaternario, es preparado por reacción de una amina terciaria con un alquilen-óxido para formar un compuesto cuaternario en donde R₄ es -CH₂-CH₂OH, los compuestos también pueden estar formados por otros grupos polieter del tipo -(CH₂CH₂O)_nH. Generalmente, se hace reaccionar una amina terciaria con el óxido en una relación molar de 1:1.

Las aminas cuaternarias hidroxiladas pueden prepararse por medio de una variedad de técnicas conocidas, siendo las más comunes las de intercambio iónico (con hidróxido de amonio) y las reacciones de oxialquilación (óxido de propileno y óxido de etileno).

Los grupos alquilo R₂ y R₃ pueden ser preferentemente grupos metilo, y R₃ puede ser un grupo graso de 6 a 12 átomos de carbono.

La amina cuaternaria hidroxilada resultante puede ser adicionada al medio a ser tratado por inyección y puede dispersarse a través del fluido por agitación. El medio puede ser cualquier corriente de hidrocarburo, preferentemente un líquido.

4.1.4. Método de Secuestro de Ácido Sulfhídrico a Partir del Producto de Reacción de Alquilenpoliaminas con Formaldehído.

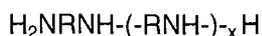
Este método consiste en poner en contacto íntimo una corriente de hidrocarburo con un secuestrante de ácido sulfhídrico preparado por la reacción de una alquilenpoliamina con formaldehído, en donde la cantidad de ácido sulfhídrico en el hidrocarburo se reduce significativamente.

Este método proporciona un proceso efectivo y económico para secuestrar ácido sulfhídrico en hidrocarburos líquidos, mezclas gaseosas de H₂S e hidrocarburos de bajo punto de ebullición emitidos durante la extracción de petróleo crudo, el almacenamiento, la separación del petróleo y la salmuera, aguas de desecho, transporte del petróleo, y la refinación del petróleo. También, el producto se utiliza en el secuestro de ácido sulfhídrico en combustibles residuales.

El secuestrante de ácido sulfhídrico forma un complejo por el contacto o mezcla íntima del fluido que contiene H₂S con una cantidad de secuestrante de ácido sulfhídrico que proviene de la reacción de ciertas alquilenpoliaminas y formaldehído. Dependiendo del tamaño de la molécula del alquileo, el secuestrante puede ser soluble en agua y/o soluble en petróleo. Teniendo ambas solubilidades tanto en agua como en petróleo puede presentar muchas ventajas.

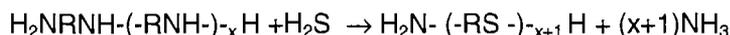
Los secuestrantes de ácido sulfhídrico son preparados por la reacción de alquilenpoliaminas y formaldehído. En donde hay agua, la alquilenpoliamina es seleccionada de forma que el producto de la reacción, sea soluble en ambos, petróleo y agua.

La poliamina utilizada en la preparación del secuestrante de ácido sulfhídrico es la alquilenpoliamina representada por la fórmula:



En donde cada R es un radical alquileo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y x va de 0 a 15. El radical alquileo puede ser de cadena lineal o ramificada y puede estar sustituida con uno o más radicales inorgánicos que no reaccionan con formaldehído. El radical alquileo de preferencia es de cadena lineal y corta. En donde la solubilidad en agua del secuestrante tenga relativamente poca importancia, el radical alquileo puede derivarse de materiales de cadena larga.

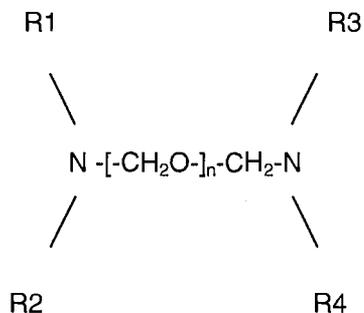
La ecuación que representa este método es la siguiente:



En general los secuestrantes de ácido sulfhídrico se inyectan en el hidrocarburo líquido. Si las emisiones de H₂S de una gasolina residual representan un problema, entonces el producto de la reacción de la poliamina - formaldehído se mezcla con la gasolina. La cantidad de producto de la reacción poliamina-formaldehído adicionado al medio a ser tratado es pequeña pero es un efectivo secuestrante de ácido sulfhídrico. Los secuestrantes de ácido sulfhídrico pueden ser añadidos en forma pura, o diluidos en agua o solventes y pueden ser formulados con otros materiales o aditivos.

4.1.5. Método para Endulzar Hidrocarburos a Partir del Producto de la Reacción de Polioximetileno con una Amina Secundaria.

Este método presenta un compuesto para endulzar hidrocarburos líquidos o gaseosos, el cual no es regenerativo y tiene la fórmula química:

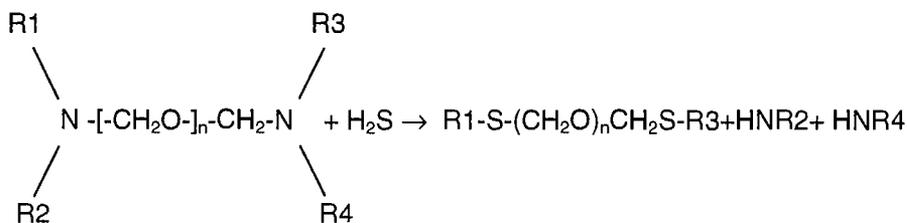


En donde n es un entero de 1 a 6 átomos de carbono y R1, R2, R3 y R4 son seleccionados, en forma independiente, de compuestos de cadena lineal o ramificada de grupos alquilo que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos arilo, grupos alquilaril, grupos heterocíclicos y grupos ciclo alquilo.

El secuestrante de ácido sulfhídrico tiene una mezcla de compuestos que tienen la fórmula antes descrita y tienen los mismos tipos de R1, R2, R3 y R4, pero varían en el valor de n, y de preferencia los compuestos tienen valores para n que van de 1, 2 o 3.

Este secuestrante reduce efectivamente a niveles aceptables la cantidad de ácido sulfhídrico, mercaptanos y sulfuros orgánicos en hidrocarburos gaseosos o líquidos y en sistemas acuosos a temperatura ambiente.

La reacción del secuestrante con H₂S es:



4.1.6. Composición y Método para Endulzar Hidrocarburos con Productos de la Reacción de una Alcanolamina y un Aldehído de Bajo Peso Molecular.

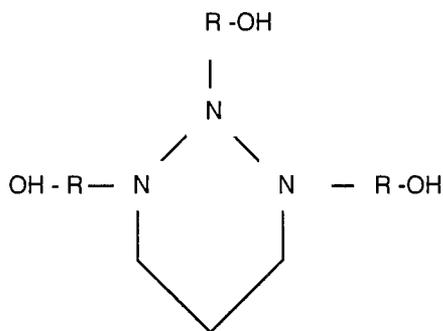
Éste método puede ser utilizado en una gran variedad de instalaciones, por ejemplo, los sistemas de inyección en línea, los sistemas de lavado de H₂S, o los sistemas de solvente químico. Así mismo el método reduce los niveles de ácido sulfhídrico, sulfuros orgánicos y agua, si es utilizado con un glicol.

El método tiene como aplicación la adición del producto de la reacción entre una alcanolamina ligera y un aldehído ligero, a una corriente gaseosa y/o líquida de hidrocarburos par reducir en forma selectiva el nivel de ácido sulfhídrico y de sulfuros orgánicos presentes en tal corriente.

La alcanolaminas ligeras pueden ser: una alcanolamina que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, mono- o di-alcanolaminas.

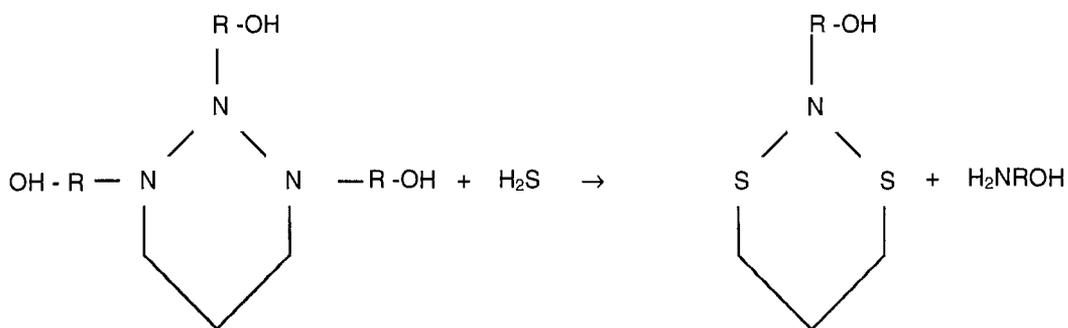
Los aldehídos ligeros pueden ser: aldehídos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, formaldehído o acetaldehído.

La fórmula sugerida del producto secuestrante es:



Los productos de ésta reacción son extremadamente selectivos para reaccionar con sulfuros, por ejemplo, ácido sulfhídrico, sulfuros de carbonilo y bisulfuros de carbono, etc. en presencia de dióxido de carbono.

La reacción que describe este método se representa por la ecuación general



En los procesos de solvente químico, los gases ácidos (CO_2 , H_2S , etc.) se eliminan de los productos después de la reacción de endulzamiento. La reacción puede ser parte de un sistema de recirculación continua en un proceso en que el producto puede ser regenerado y reciclado.

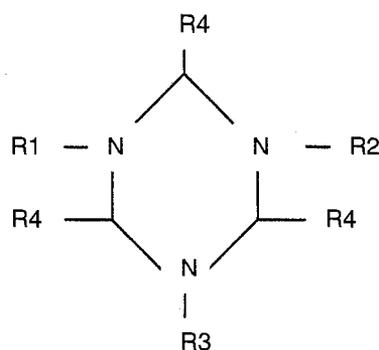
4.1.7. Eliminación de H_2S de un Hidrocarburo Líquido Mediante el Uso de Triazinas Liposolubles.

El método indica, en forma general, el tratamiento para eliminar ácido sulfhídrico y/o mercaptanos de un hidrocarburo líquido como aceites crudos o productos de refinación. Una parte importante del tratamiento implica el uso de una amina secuestrante que sea soluble en hidrocarburos. El método usa secuestrantes no regenerativos para reducir el contenido de ácido sulfhídrico y mercaptanos en hidrocarburos líquidos.

En la eliminación de ácido sulfhídrico, mediante compuestos no regenerativos, el secuestrante reacciona con el ácido sulfhídrico para formar un producto no tóxico y que puede ser removido fácilmente del hidrocarburo. Tales compuestos son liposolubles.

De acuerdo con el método, un secuestrante de H_2S se añade a un hidrocarburo líquido, preferentemente libre de agua, en cantidades suficientes para reducir el nivel de H_2S y mercaptanos.

La composición del secuestrante liposoluble es 1, 3, 5 trialquilhexahidro-1, 3, 5, triazina, en donde al menos uno de los grupos alquil tiene una cadena de 7 a 22 átomos de carbono. La hexahidrotiazina tiene la fórmula:



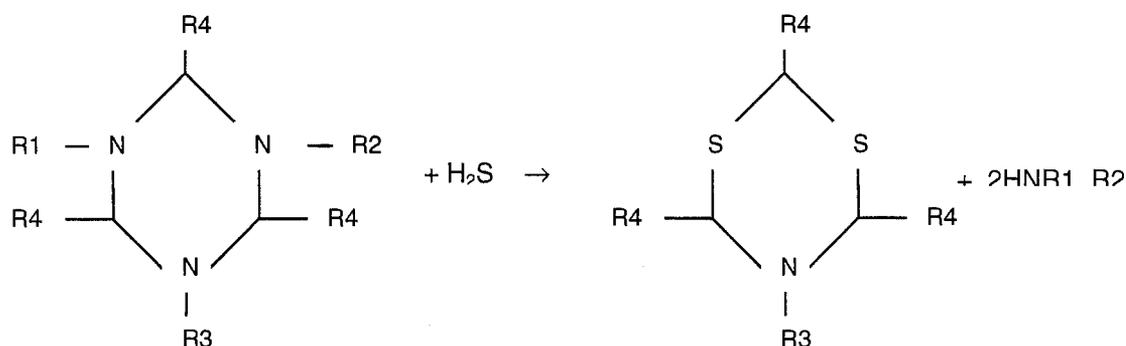
en donde R1, R2, y R3 son independientemente un grupo alquilo, que contiene de 1 a 22 átomos de carbono y al menos uno tiene de 7 a 22 átomos de carbono y cada R4 puede ser H, CH₃, o CH = CH₂, preferentemente H.

La hexahidrotriazina puede prepararse por la reacción de ciertas alquilaminas o una mezcla de alquilaminas con un aldehído ligero. Las alquilaminas son aminas primarias con la formula general R - NH₂ en donde R es un grupo alquilo (de cadena lineal, o ramificada, saturada o insaturada) de 7 a 22 átomos de carbono preferentemente entre 8 y 18. El aldehído puede ser saturado o insaturado y puede tener de 1 a 4 átomos de carbono. En el caso de utilizar una mezcla de alquilaminas al menos una de ellas deberá contener una cadena de 7 a 22 átomos de carbono.

El método involucra la adición de la hexahidrotriazina secuestrante descrita anteriormente en una corriente de aceites crudos que contenga azufre reactivo (por ejemplo H₂S y/o mercaptanos) en una cantidad suficiente para reducir el contenido de azufre en la corriente. Este método puede aplicarse para el tratamiento de petróleo proveniente de refinación o destilados libres de agua.

El método es referido específicamente a H₂S pero puede ser aplicado para corrientes con un contenido cualquiera de azufre reactivo por ejemplo mercaptanos.

La reacción que describe el método es:

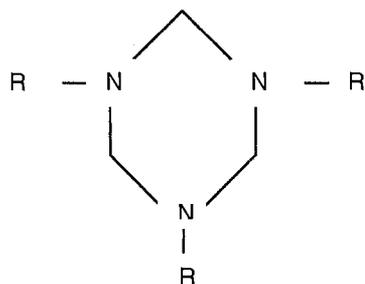


Las hexahidrotriazinas descritas anteriormente son solubles en aceite debido a su estructura molecular y tienen la propiedad de reaccionar con los sulfuros en el hidrocarburo líquido.

4.1.8. Método para Eliminar H₂S por Medio de Hexahidrotriazinas.

Este método propone tratar hidrocarburos gaseosos o líquidos para eliminar o reducir los niveles de ácido sulfhídrico con un producto secuestrante formado por 1, 3, 5 - trihexahidro - 1, 3, 5 - ter - butiltriazina que es soluble en aceite. El compuesto es un secuestrante no regenerativo para productos del petróleo, particularmente para hidrocarburos amargos. El método emplea un secuestrante no regenerativo del tipo aldehído

La hexahidrotriazina substituida puede obtenerse por la reacción de una amina primaria de bajo peso molecular con un aldehído ligero tal como el formaldehído, para formar una solución acuosa de hexahidrotriazina. El agua se puede destilar para obtener solo la hexahidrotriazina, la cual puede usarse directamente o en solución, con un solvente apropiado. La molécula de hexaidrotriazina tiene la forma:



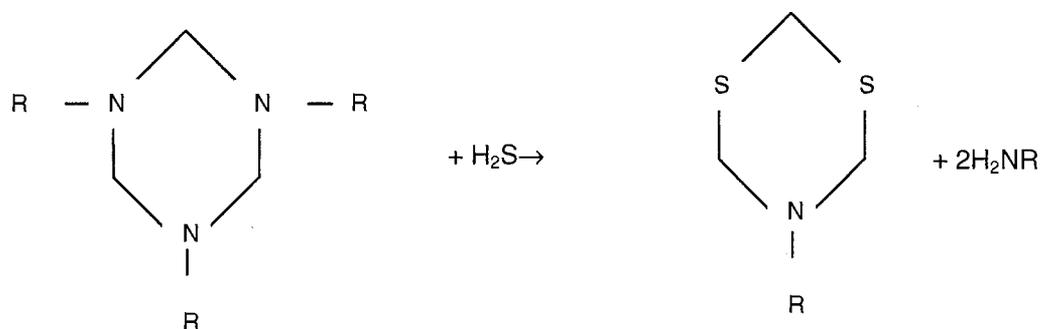
El método involucra la adición de la hexahidrotriazina como secuestrante a cualquier hidrocarburo gaseoso o líquido que contenga ácido sulfhídrico y/o mercaptanos en cantidad suficiente para la reducción efectiva de los niveles de azufre reactivo que este contenga.

El método también puede emplearse si se hace pasar el gas amargo a través de una torre de absorción que contenga una solución del secuestrante.

Para llevar a cabo la reacción en la que se obtiene la hexahidro triazina, la terbutilamina se adiciona lentamente a la solución acuosa concentrada de formaldehído (formalin) manteniendo la estequiometría, de esta manera, hay un equivalente exacto o un poco de exceso de amina al terminar la reacción. Para que la reacción sea completamente satisfactoria y para obtener la ter - butiltriazina, debe observarse un control cuidadoso de la condiciones de reacción para evitar las reacciones secundarias. Durante la adición cuidadosa de la amina se mantiene la temperatura por debajo de 46° C.

La hexahidrotriazina puede utilizarse en solución acuosa, para eliminar posteriormente el agua. Las diferentes formulaciones de la ter-butiltriazina pueden probarse y mostrarán una gran versatilidad en el secuestro de ácido sulfhídrico en sistemas oleosos. La presencia de diluyentes o solventes compatibles con la triazina y el petróleo al cual se le aplicará el producto, ayuda en la dispersión del secuestrante a través de la fase oleosa.

La reacción del secuestrante con el ácido sulfhídrico se describe por la siguiente ecuación:



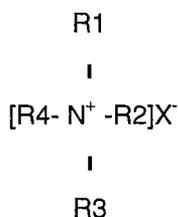
4.1.9. Uso Conjunto de un Compuesto Cuaternario de Amonio y una Triazina para Secuestrar Ácido Sulfhídrico.

El uso de 1, 3, 5 – tri – substituida – hexahidro - 1, 3, 5 - triazina para secuestrar ácido sulfhídrico en un flujo de hidrocarburo puede mejorarse mediante el uso conjunto de un compuesto cuaternario de amonio. La triazina es, de preferencia, 1, 3, 5-metil – hexahidro - 1, 3, 5 - triazina y 1, 3, 5 – metoxipropil – hexahidro - 1, 3, 5 - triazina. El compuesto cuaternario de amonio es un producto orgánico comercial que contiene al ión amonio. El producto puede utilizarse para tratar líquidos y gases amargos. Algunos ejemplos han mostrado la reducción de ácido sulfhídrico en keroseno y naftas.

El método emplea un secuestrante no regenerativo de triazina y un compuesto para acelerar la reacción del secuestrante. Los secuestrantes utilizados en este método, precisan de bajos pesos moleculares de los aldehídos y las cetonas.

De acuerdo con el método, los fluidos amargos de hidrocarburo son tratados con un secuestrante de triazina para reducir el nivel de ácido sulfhídrico que contiene.

El producto secuestrante comprende una 1, 3, 5 – tri – substituida –hexahidro - 1,3, 5 - triazina capaz de secuestrar ácido sulfhídrico en el fluido, y una cantidad efectiva de compuesto cuaternario de amonio que tiene la siguiente fórmula:



En donde R1 y R2 son en forma independiente grupos alquil o grupos hidroxialquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

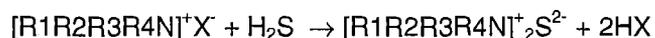
R3 es un grupo alquil o aril que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

R4 es un grupo alquil o aril que tiene de 7 a 20 átomos de carbono

X es un anión seleccionado entre cloruro de metilo (CH_3Cl) y sulfato de metilo ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$)

Se ha descubierto que un compuesto cuaternario de amonio acelera la reacción del secuestrante base triazina con el ácido sulfhídrico. La rápida reducción del ácido sulfhídrico en hidrocarburos amargos es importante en muchas operaciones, es por ello que se considera importante la aplicación de éste método.

La triazina y el compuesto cuaternario de amonio pueden ser introducidos en el flujo de hidrocarburo, separados o mezclados en una formulación. Cada uno de éstos compuestos puede ser tratado para tener solubilidad en agua o en aceite en caso que se desee tratar flujos en base agua o en base aceite. La reacción del compuesto de amina cuaternaria se describe por medio de la ecuación:



Las relaciones de peso entre triazina/compuesto cuaternario de amonio pueden variar en intervalos relativamente amplios, la relación de peso quedará determinada por la cantidad de ácido sulfhídrico a eliminar y la cantidad de compuesto de amonio cuaternario que acelere la reacción hasta la velocidad deseada.

Para tratar flujos base aceites es deseable formular una triazina soluble en aceite así como un compuesto de amonio cuaternario soluble en aceite y esto se logra seleccionando en forma apropiada los grupos R, los cuales de preferencia serán grupos coco (un grupo coco es un grupo alquil o aril de 1 a 20 átomos de carbono).

4.2. Comparación y Selección de Familias Químicas.

La Tabla 4.1 muestra las características y sus correspondientes valores numéricos que se tomaron como criterio para la evaluación de cada una de las familias químicas anteriores.

En la Tabla 4.2 se mencionan las características principales de las distintas familias químicas que pueden servir como base de la formulación de un secuestrante de ácido sulfhídrico, por tener átomos de nitrógeno sustituibles por átomos de azufre, después de cada una de las características se coloca entre paréntesis una calificación que de acuerdo a criterio indica la ventaja o desventaja que tal característica ofrece, la letra mayúscula indica la razón por la cual se otorgó tal calificación. Se considera un valor positivo si se ofrece una ventaja y un valor negativo si se ofrece una desventaja. La calificación total se obtiene por medio de la suma algebraica de ambas y se elige la familia química con mayor calificación.

Tabla 4.1 Criterios de Selección de Familias Químicas.

VENTAJAS	CALIFICACIÓN	DESVENTAJAS	CALIFICACIÓN
A1) Proporción de dosificación mínima del secuestrante con respecto a H ₂ S a tratar	1	B1) Alta proporción de dosificación del secuestrante con respecto a H ₂ S a tratar	-1
A2) Aplicable en un amplio intervalo de contenido de H ₂ S	2	B2) Aplicable en un intervalo reducido de contenido de H ₂ S	-2
A3) Secuestrante y productos de la reacción permanecen en solución acuosa.	2	B3) Secuestrante y productos de la reacción no permanecen en solución acuosa	-2
A4) Secuestrante y productos de la reacción aplicados en condiciones de operación seguras	2	B4) Secuestrante y productos de la reacción aplicados en condiciones de operación poco seguras	-2
A5) Mínimas restricciones de aplicación	3	B5) Amplias restricciones de aplicación	-3
A6) Secuestrante y productos de la reacción no tóxicos	3	B6) Secuestrante y productos de la reacción tóxicos	-3
A7) Aplicación versátil del proceso	3	B7) Aplicación del proceso poco versátil	-3
A8) Fácil disposición comercial de las materias primas	3	B8) Difícil disposición comercial de las materias primas	-3

Tabla 4.2 Algunas características de los compuestos secuestrantes con átomos de nitrógeno sustituibles por azufre, éstas características se señalan como ventajas o desventajas de una familia química.

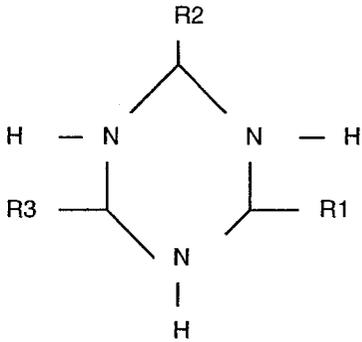
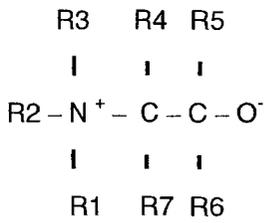
MÉTODO	TIPO DE SECUESTRANTE	VENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	DESVENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	CALIFICACIÓN TOTAL
Secuestrante de Ácido Sulfhídrico Preparado a Partir de una Mezcla Aldehído - Amonio		El tratamiento puede llevarse a cabo incluso a temperaturas cercanas a la cual el material a ser tratado empieza a descomponerse. (3) A7	<p>El compuesto a ser tratado y el substrato se mezclarán a la mayor temperatura posible para facilitar la formación de una emulsión. (-2) B4</p> <p>El compuesto se adiciona en relación estequiométrica de al menos una molécula de compuesto por tres moléculas de ácido sulfhídrico. (-1) B1</p>	0
Tratamiento de Aceites Crudos Utilizando Aminas Terciarias Epoxiladas		Tal tratamiento es efectivo donde el nivel de H ₂ S en el hidrocarburo líquido va de 10ppm hasta 100,000ppm.(2) A2	<p>La cantidad del componente cuaternario de amonio debe ser añadido en una proporción a la cantidad molar de H₂S, mercaptanos u otros componentes organosulfurados. (-1) B1</p> <p>La reacción procede más rápidamente a elevadas temperaturas, alrededor de 752° C, sin pérdida significativa de actividad del agente (-3) A4</p>	-2

Tabla 4.2 Continuación.

MÉTODO	TIPO DE SECUESTRANTE	VENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	DESVENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	CALIFICACIÓN TOTAL
Aminas Cuaternarias Hidroxiladas como Secuestrantes de Ácido Sulfhídrico y Mercaptanos.	$R_1 R_2 R_3 R_4 N^+ OH^-$	<p>La amina cuaternaria hidroxilada resultante puede adicionarse al medio a ser tratado por inyección y puede dispersarse a través del fluido por agitación.(3) A5</p> <p>El medio puede ser cualquier corriente de hidrocarburo, preferentemente un líquido. (3) A7</p>	<p>Se ha encontrado que son bastante solubles en hidrocarburos y aceites, más de lo que se podría esperar debido a los grupos oxidrilos presentes.(-2) B3</p> <p>El compuesto secuestrante no se encuentra fácilmente disponible comercialmente (-3)B8</p>	1
Método de Secuestro de Ácido Sulfhídrico a Partir del Producto de Reacción de Alquilenpoliaminas con Formaldehído	$H_2NRNH-(RNH-)_x H$	<p>Este método se aplica para secuestrar ácido sulfhídrico en hidrocarburos líquidos, mezclas gaseosas de ácido sulfhídrico e hidrocarburos de bajo punto de ebullición. (3) A7</p> <p>En general la cantidad de producto de la reacción poliamina-formaldehído adicionado al medio a ser tratado es pequeña (1) A1</p> <p>Los secuestrantes de ácido sulfhídrico pueden ser añadidos en forma pura, o diluidos en agua o solventes y pueden ser formulados con otros materiales o aditivos. (3) A5</p>	<p>El secuestrante es soluble en hidrocarburo. (-2) B3</p> <p>El compuesto secuestrante no se encuentra fácilmente disponible comercialmente.(-3) B8</p>	2

Tabla 4.2 Continuación.

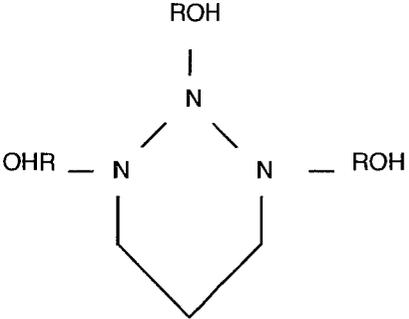
MÉTODO	TIPO DE SECUESTANTE	VENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	DESVENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	CALIFICACIÓN TOTAL
Método para Endulzar Hidrocarburos a Partir del Producto de la Reacción de Polioximetileno con una Amina Secundaria	$ \begin{array}{ccc} R1 & & R3 \\ & \diagdown & / \\ & N & -[CH_2O]_n-CH_2-N \\ & / & \diagdown \\ R4 & & R2 \end{array} $	<p>Reduce efectivamente la cantidad de ácido sulfhídrico, mercaptanos y sulfuros orgánicos en hidrocarburos gaseosos o líquidos y en sistemas acuosos a niveles aceptables (3) A7</p> <p>El proceso es aplicable a temperatura ambiente. (2) A4</p>	<p>Por la estructura del compuesto el secuestrante y los productos de reacción son no solubles en agua. (-2) B3</p>	3
Composición y Método para Endulzar Hidrocarburos con Productos de la Reacción de una Alcanolamina y un Aldehído de Bajo Peso Molecular.		<p>Estos productos son extremadamente selectivos para reaccionar con sulfuros, por ejemplo, ácido sulfhídrico, sulfuros de carbonilo y bisulfuros de carbono, etc. en presencia de dióxido de carbono. (3) A5</p>	<p>Se aplican dos moles de secuestrante por cada mol de ácido sulfhídrico. (-1)</p>	2

Tabla 4.2 Continuación.

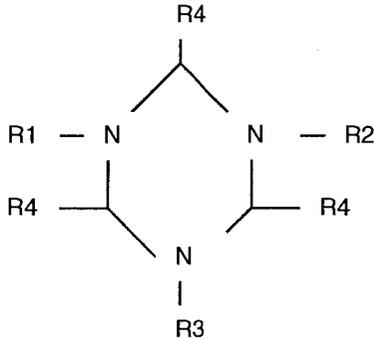
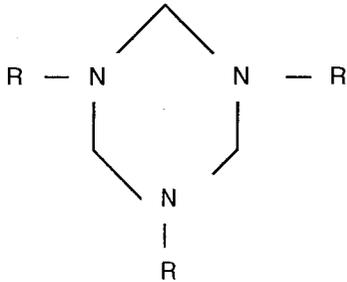
MÉTODO	TIPO DE SECUESTRANTE	VENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	DESVENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	CALIFICACIÓN TOTAL
<p>Eliminación de H₂S de un Hidrocarburo Líquido Mediante el Uso de Triazinas Liposolubles.</p>		<p>El secuestrante reacciona con el ácido sulfhídrico para formar un producto no tóxico. (3) A6</p> <p>Puede aplicarse para corrientes con un contenido cualquiera de azufre reactivo por ejemplo mercaptanos. (3) A7</p>	<p>El producto secuestrante es soluble en hidrocarburos. (-2) B3</p>	<p>4</p>
<p>Método para Eliminar H₂S por Medio de Hexahidrotiazinas</p>		<p>El método involucra a cualquier hidrocarburo gaseoso o líquido que contenga ácido sulfhídrico y/o mercaptanos. (3) A7</p> <p>En una cantidad suficiente, el secuestrante reduce los niveles de azufre reactivo que contenga el hidrocarburo. (1) A1</p> <p>El método también puede emplearse si se hace pasar gas amargo a través de una torre de absorción que contenga una solución del secuestrante. (3) A5</p>	<p>El producto secuestrante y los productos de reacción pueden ser solubles en aceite. (-2)</p>	<p>5</p>

Tabla 4.2 Continuación.

MÉTODO	TIPO DE SECUESTRANTE	VENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	DESVENTAJAS / (CALIFICACIÓN)	CALIFICACIÓN TOTAL
Uso Conjunto de un Compuesto Cuaternario de Amonio y una Triazina para Secuestrar Ácido Sulfhídrico	$\begin{array}{c} R1 \\ \\ [R4- N^+ -R2]X^- \\ \\ R3 \end{array}$	La triazina y el compuesto cuaternario de amonio pueden introducirse separados o mezclados en una formulación al flujo de hidrocarburo, A5 (3)	Requiere de compuesto para acelerar la reacción del secuestrante. B8 (-3)	0

De las familias químicas estudiadas se puede observar que algunas de ellas pueden presentar mejor eficiencia como secuestrante de ácido sulfhídrico ya que muestran las mayores calificaciones en la evaluación de las ventajas y desventajas que cada familia química presenta.

La familia de las triazinas liposolubles tuvo una calificación aceptable pero no cumple con la característica de ser soluble en agua, lo que la hace difícil en su aplicación ya que no se pueden separar fácilmente los productos de la reacción o el los compuestos sin reaccionar.

La familia de las hexahidrotiazinas cumple satisfactoriamente con algunas de las características que debe tener el producto secuestrante de ácido sulfhídrico, razón por la cual se buscara que la formulación desarrollada en el presente trabajo se base en compuestos que pertenezcan a esta familia química o afines.

4.3. Aspectos Relevantes y Características de las Triazinas.

A continuación se presentan las propiedades más notables de estos compuestos químicos:

- La triazina es un producto líquido.
- La reacción entre la triazina y el H₂S es instantánea.
- Los productos de triazina reacciona selectivamente con el H₂S y no reaccionan con el CO₂.
- El producto de la reacción es un líquido. No se forma ningún sólido
- El producto de la reacción es un excelente inhibidor de corrosión, soluble en agua y se puede utilizar en una amplia variedad de formas.
- En general, como material de desecho: el líquido producto de la reacción no es peligroso y además es de baja toxicidad.

4.4. Comportamiento Deseado de la Formulación.

La química de la reacción no es muy complicada, como se observó en el estudio anterior, la reacción es una neutralización simple entre el ácido sulfhídrico y la mezcla de familias químicas basada en triazinas pero debe tomarse en cuenta que se debe reproducir lo más exactamente posible las condiciones reales del proceso.

Es fácil notar que, un punto esencial para el buen desarrollo de la reacción y para una eficiencia aceptable de la formulación, es que la solución que contiene el producto secuestrante de ácido sulfhídrico se incorpore perfectamente al cuerpo del petróleo y que permanezca incorporada el tiempo adecuado hasta que haya concluido la reacción, para entonces separarse de la fase oleosa y disminuir el contenido de azufre total en el petróleo ya tratado.

Para ello es necesario que:

1. La cinética de la reacción entre el producto desarrollado y el ácido sulfhídrico sea lo más rápida posible.

O bien:

2. Se asegure un tiempo de contacto suficiente entre el producto secuestrante y el ácido sulfhídrico, hasta que se considere terminada la reacción.

La cinética de la reacción entre el producto desarrollado y el ácido sulfhídrico no se ha estudiado; debido a la complejidad de esta clase de estudios no se llevaron a cabo en el presente trabajo. En reportes de trabajos realizados con familias químicas similares se indica una reacción rápida, pero no se tienen datos o resultados de laboratorio que lo confirmen. Es por eso que se opta por asegurar un contacto prolongado entre los reactivos propiciando microemulsiones de agua en aceite que se forman por la interacción entre una fase acuosa, una fase oleosa y un surfactante, además, las condiciones de operación de los tanques deshidratadores y de almacenamiento lo permiten de esta manera. Las propiedades de los surfactantes se describen en el Anexo A. El objetivo del presente trabajo es que la misma molécula del producto secuestrante actúe como surfactante y favorezca la mezcla entre las dos fases.

CAPÍTULO 5. DISEÑO DE MÉTODOS DE EVALUACIÓN EN LABORATORIO

La cuantificación de la eficiencia del producto secuestrante del presente trabajo se basa en la evaluación de la cantidad de sulfuro de hidrógeno que presentan las distintas muestras de aceites crudos con y sin aditivo secuestrante, por lo que es importante aplicar métodos de evaluación de concentración del contaminante que sean válidos internacionalmente.

Existen diversas organizaciones que se dedican a establecer y probar métodos de evaluación y estándares de medición para los diversos compuestos químicos aplicables en todo tipo de proceso industrial. En una revisión general de estas diferentes organizaciones, se hallaron diversos métodos de evaluación para sulfuro de hidrógeno y azufre total. Estos se presentan a continuación para, posteriormente, realizar una selección basada en las distintas limitaciones que cada método tiene. Sin embargo, el método de evaluación se aplicará en base a la disponibilidad de materiales para el desarrollo de este trabajo.

5.1. Métodos Estándar de Medición.^{26, 27, 28, 29}

5.1.1 Método ASTM-D5705-95.

Método Estándar para la Medición de H₂S en la Fase Vapor de Combustibles Residuales.

En este método se determina en campo, el Sulfuro de Hidrógeno (H₂S) en la fase vapor en muestras de aceites combustibles residuales.

El método de prueba es aplicable a líquidos con un intervalo de viscosidad amplio que incluye diversos valores de temperatura. El método de prueba es aplicable a hidrocarburos en un amplio rango de especificaciones previamente determinadas. El rango de aplicación es mayor a 5 ppm en volumen (ppm V/V).

Se define como equilibrio del espacio vapor al espacio arriba de la fase líquida en la cual todos los componentes del vapor se encuentran en equilibrio con los componentes de la fase líquida.

Un aceite combustible residual es un compuesto formado de una mezcla de componentes viscosos, de cadena larga, corta o de residuos de desintegración de un proceso de refinación del petróleo y de la combinación de destilados ligeros para alcanzar un combustible con una viscosidad determinada.

El método estándar considera que hay un equilibrio entre la fase líquida y su espacio vapor cuando se realiza la medición del sulfuro de hidrógeno en la fase vapor.

El método en general se desarrolla de la siguiente manera:

Un contenedor de prueba de 1 litro (recipiente de prueba de vidrio) se llena a la mitad de su volumen con el combustible residual a evaluar, el cual se toma de una botella previamente puesta en un medio inerte al H_2S (botella de vidrio para toma de muestras). En esta botella de prueba, el espacio vapor arriba de la muestra de combustible es purgado con nitrógeno para desplazar el aire y evitar de esta manera las interferencias que pueda provocar el dióxido de carbono. Después, la botella de prueba con la muestra se calienta en baño de agua a $60^\circ C$, posteriormente se coloca en un agitador orbital a 220 r. p. m. durante 3 min.

Con un tubo detector de mancha y una bomba manual se mide la concentración de H_2S en la fase vapor en la botella de prueba. El tubo detector de mancha deberá estar abierto y próximo a la superficie del líquido pero nunca en contacto directo con la superficie. Este método puede aplicarse en refinerías, terminales de combustible y pruebas independientes de laboratorio, los cuales no cuentan con instrumentos analíticos más sofisticados, tales como un cromatógrafo de gases.

El método, aún cuando no necesariamente simula la concentración en la fase vapor de H_2S de un tanque de almacenamiento, proporciona un nivel de consistencia tal que, los resultados de la prueba están solamente en función de la muestra del combustible residual y no del método de prueba, operador o localización. Lo que se considera muy conveniente para efectos de evaluación del producto secuestrante de ácido sulfhídrico.

El muestreo de combustibles residuales se hace en base al muestreo de tanques de almacenamiento, barcos o barcasas, establecido por el Método ASTM D 4057. Debe tomarse en cuenta que las muestras líquidas tomadas en el seno del líquido tienen menos pérdidas de H_2S por desgasificación comparado con las muestras líquidas tomadas en la interfase líquido - aire. El H_2S se pierde por desgasificación; las temperaturas elevadas y la agitación mecánica incrementan este proceso, así como por absorción de agua o superficies húmedas.

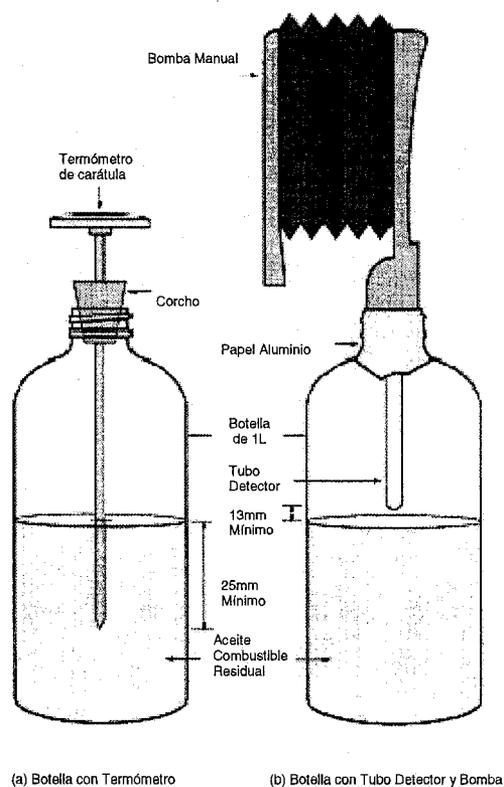


Fig. 5.1. Medición de H_2S en Fase Vapor de Aceite Combustible Residual

El principio de los tubos detectores se basa en reactivos químicos que cambian de color cuando se lleva a cabo la reacción con el sulfuro de hidrógeno, el propósito de usar una bomba de vacío es proporcionar una presión de succión constante para que la mezcla de gases con el contaminante pase a través del tubo detector de mancha.

Para hacer el reporte de los cálculos se determina el promedio de las lecturas de las muestras de prueba por duplicado y se reporta la concentración promedio de H₂S en partes por millón (ppm v/v) para cada prueba aunada con la temperatura de prueba.

El método no presenta una precisión muy elevada; para evitar este inconveniente se le da un tratamiento estadístico a los resultados obtenidos para efecto de determinación de la eficiencia de los activos químicos el cual se considera apropiado.

5.1.2. Método ASTM- D 4294-02.

Método Estándar de Prueba para Azufre en Petróleo y Productos del Petróleo por Dispersión Energética de Rayos X, Espectrometría de Fluorescencia.

El principio de funcionamiento de éste método se describe por medio de absorción de la energía proveniente de rayos X. La muestra se coloca en un recipiente, el cual es irradiado con una fuente de rayos X. La excitación característica resultante de la radiación X se mide, y el conteo acumulado de energía se compara con conteos estándar previamente preparados para calibración, los cuales contienen diferentes concentraciones de azufre en el intervalo de interés, para obtener la concentración del contaminante en por ciento masa.

El manejo de radiación de rayos X está regulado por organismos encargados de garantizar la operación segura de tales equipos. Algunas recomendaciones generales se presentan en el Anexo C.

Este método proporciona una rápida y precisa medida del azufre total en los productos del petróleo con un mínimo de muestra preparada. Un análisis típico requiere de un tiempo de 2 a 4 minutos por muestra.

Este método de prueba proporciona un medio de comparación contra las especificaciones o límites puestos por regulaciones y legislación para el contenido de azufre total de los productos del petróleo.

Si éste método de prueba se aplica en productos de petróleo que tienen una diferencia significativa de composición con respecto al aceite de calibración, especificado en este método de prueba, deben observarse las precauciones y recomendaciones pertinentes cuando se interpreten los resultados.

Comparado con otros métodos de prueba para la determinación de azufre, este método tiene una alta aplicabilidad, ya que requiere de una cantidad mínima de muestra, tiene una precisión aceptable, y es capaz de determinar azufre en un intervalo amplio de concentraciones. El equipo especificado es en muchos de los casos de menor costo que el requerido por métodos alternativos.

El método puede presentar cierto tipo de interferencias en el espectro, las cuales aparecen cuando algunos de los componentes de la muestra emiten rayos X, de forma tal que el detector no puede identificarlos como emisiones de rayos X que provienen de sulfuros. Lo que da como resultado que, las líneas del espectro producen picos que se superponen unos a otros. Sin embargo el operador puede consultar una guía que proporciona el fabricante para compensar tales interferencias.



Fig. 5.2 Equipo de prueba para medir azufre en petróleo y productos del petróleo por dispersión energética de rayos X.

5.1.3. Método UOP – 9 – 59.

Sulfuro de Hidrógeno por el Método Tutwiler.

El método se utiliza para la determinación de sulfuro de hidrógeno en mezclas gaseosas. El azufre de los mercaptanos, si se encuentra presente, se determina como sulfuro de hidrógeno.

La precisión de éste método no es suficiente para obtener resultados confiables por debajo de cinco granos de H_2S por cien pies cúbicos.

La muestra se ingresa a una bureta Tutwiler (Vea Fig. 4.3), desplazando una solución de almidón colocada dentro de la bureta. Un volumen conocido de la solución de almidón se retiene en la bureta y entonces se agrega una solución estándar de yodo, esta será medida por la bureta hasta que la solución de yodo tome una coloración azul permanente.

La concentración de sulfuro de hidrógeno se calcula a partir del volumen de solución de yodo utilizada con la concentración normal conocida.

El procedimiento del método consiste en llenar una botella niveladora con solución de almidón y conectar con el fondo de la bureta. Girar la válvula que se encuentra en la parte superior de la bureta para conectar con el tubo de alimentación de gas y levantar la botella niveladora hasta que la bureta y el tubo de alimentación se llenen con la solución. Cerrar la válvula que se encuentra en la parte inferior de la bureta. Nivelar la línea de la fuente de gas y llevarla a la entrada de la bureta Tutwiler con un segmento de tubería de neopreno. Abrir la válvula en el fondo de la bureta y bajar la botella niveladora, para permitir el flujo de gas hasta que el nivel de la solución de almidón alcance la marca de 100ml en la bureta. Cerrar las válvulas y desconectar el tubo de la muestra gaseosa. Abrir la válvula del fondo y levantar la solución de almidón a la marca de 100ml levantando la botella niveladora.

Cerrar la válvula. Con el gas visiblemente comprimido, abrir la válvula por un momento para llevar al gas a presión atmosférica. Abrir la válvula del fondo y bajar el nivel de la solución de almidón a la marca de los 110ml para llevar el gas a presiones reducidas. Cerrar la válvula del fondo y desconectar la botella niveladora de la bureta.

Llenar el cilindro graduado en la parte superior de la bureta con la solución estándar de yodo y registrar la lectura. Girar la válvula para admitir pequeñas cantidades de solución de yodo en la bureta y agitar bien después de cada adición.

Continuar de ésta forma hasta que la solución de almidón adquiriera una coloración azul leve pero permanente. Registre la lectura de nivel de solución de yodo en el cilindro graduado y obtenga la diferencia entre lecturas inicial y final para calcular la cantidad de yodo utilizada durante el análisis.

Para realizar los cálculos multiplique los mililitros de solución de yodo consumidos en la titulación de la muestra por sus equivalentes en granos de sulfuro de hidrógeno por 100 pies cúbicos de gas. Dependiendo de la solución de yodo utilizada, los cálculos son:

YODO DE LA SOLUCIÓN A:

$$(\text{mL A} - \text{mL blanco}) 100 = \text{granos H}_2\text{S} / 100 \text{ cu ft}$$

YODO DE LA SOLUCION B:

$$(\text{mL B} - \text{mL blanco}) 200 = \text{granos H}_2\text{S} / 100 \text{ cu ft}$$

YODO DE LA SOLUCION C:

$$(\text{mL C} - \text{mL blanco}) 200 = \text{granos H}_2\text{S} / 100 \text{ cu ft}$$

Si se desea reportar el análisis como porcentaje de sulfuro de hidrógeno en volumen, dividir granos por 100 pies cúbicos entre 636.4.

EQUIVALENCIAS

$$1 \text{ grano} = 1 / 7000 \text{ libras}$$

$$1 \text{ grano} = 0.0648 \text{ gramos}$$

$$15.432 \text{ gramos} = 1 \text{ grano}$$

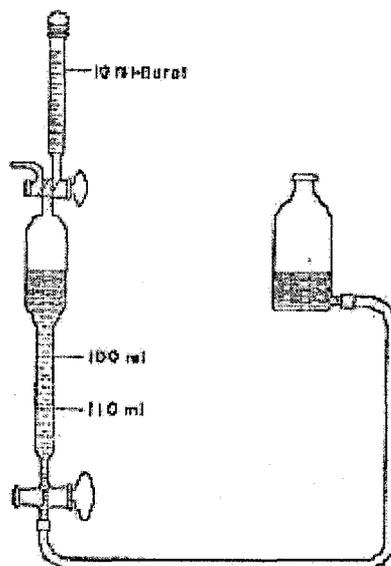


Fig. 5.3 Aparato de Tutwiler para determinar sulfuro de hidrógeno en hidrocarburos.

5.1.4. Método UOP – 163 – 89.

Análisis de H₂S en Fase Líquida y Azufre Mercaptánico en Hidrocarburos Líquidos.

Éste método se utiliza para determinar sulfuro de hidrógeno y azufre mercaptánico en hidrocarburos por titulación potenciométrica.

Las muestras típicas pueden ser gasolinas, naftas, aceites ligeros cíclicos y destilados similares los cuales son líquidos a temperatura y presión ambiente. El límite inferior es de 0.1 ppm-masa para azufre mercaptánico y 1.0 ppm-masa para sulfuro de hidrógeno.

La muestra de hidrocarburo líquido se vacía en alcohol isopropílico que contiene una pequeña cantidad de hidróxido de amonio. La solución se titula potenciométricamente con nitrato de plata en solución alcohólica utilizando un sistema con electrodo de referencia de vidrio y como electrodo indicador plata-sulfuro de plata. La concentración de sulfuro de hidrógeno y de azufre mercaptánico se calcula como ppm-masa.

El azufre libre complica la curva de titulación potenciométrica, pero se dispone de algunas instrucciones para interpretar la curva cuando se presenta el caso. La presencia de azufre libre cuando se encuentra en la muestra se reporta con los resultados.

Es esencial la adecuada preparación del electrodo para obtener unas curvas de titulación reproducibles y libres de interferencia que tengan marcados puntos de inflexión. El electrodo de plata-sulfuro de plata puede prepararse limpiando la superficie con una lija fina numero 00. Enjuagando con agua y secando.

Sumergiendo los electrodos en una solución que contenga 90mL de alcohol isopropílico, 2mL de hidróxido de amonio y una solución de 1% de sulfuro de sodio. Titulando lentamente hasta aproximadamente 10mL de solución de nitrato de plata 0.1M en un periodo de 10 minutos, mientras se agita a una velocidad moderada. Una película de sulfuro de plata se depositará en el electrodo de plata. Eliminando el exceso de sulfuro de plata del electrodo con una toalla de papel suave. Limpiando después de cada titulación enjuagando con agua.

La solución de nitrato de plata 0.1 M se estandariza pesando de 0.09 a 0.1mg de cloruro de potasio seco en un pico electrolítico. Añadiendo 100mL de agua y una barra agitadora. Acidulando con algunas gotas de ácido sulfúrico, utilizando papel congo rojo para prueba de la presencia de sulfuro de hidrógeno.

Mientras agita, titule con la solución 0.1 M de nitrato de plata. Calcule la molaridad de la solución de nitrato de plata con 3 dígitos significativos con:

$$M \text{ del nitrato de plata} = \frac{A}{0.7455B}$$

En donde

A = masa de cloruro de potasio pesado en el pico, [g]

B = volumen de la solución de nitrato de plata utilizado en la titulación, [mL]

0.7455 = peso molecular de el cloruro de potasio multiplicado por 0.001, el factor de conversión de mililitros a litros.

Prepare una solución de nitrato de plata 0.01 M diluyendo cuantitativamente la solución de nitrato de plata 0.1M estandarizada en un matraz volumétrico y diluyendo a la marca con alcohol isopropílico purgado con nitrógeno.

Como los mercaptanos se oxidan fácilmente, es importante que las muestras se manejen rápidamente para minimizar su exposición al aire. Titule las muestras inmediatamente después de haberlas vaciado mientras cubre el pico con una atmósfera de nitrógeno durante el análisis.

La Figura 4.4 muestra curvas de titulación que pueden obtenerse para muestras que contienen diferentes intervalos de sulfuro de hidrogeno, mercaptanos y azufre libre.

La curva A es un ejemplo de titulación en donde solo hay sulfuro de hidrógeno presente. La curva B es un ejemplo de titulación en donde solo hay mercaptanos presentes. La curva C es un ejemplo de una titulación en donde tanto sulfuro de hidrógeno como mercaptanos están presentes. Las curvas A, B y C son las curvas de titulación más frecuentemente encontradas.

Cuando hay azufre libre presente en la muestra, este reacciona con algunos mercaptanos formando poli sulfuros, la titulación de los cuales complica la interpretación de la curva de titulación.

La curva D es un ejemplo de una titulación en donde el azufre libre ha reaccionado con una porción de los mercaptanos para formar poli sulfuros y de esta manera se observan 3 inflexiones - sulfuro de hidrógeno, poli sulfuros y un resto de mercaptanos.

La curva E es un ejemplo de una titulación en donde el azufre libre ha reaccionado con una porción de mercaptanos para formar poli sulfuros pero no hay sulfuro de hidrógeno presente y de ésta manera solo hay 2 inflexiones - la primera para los poli sulfuros y la segunda para mercaptanos.

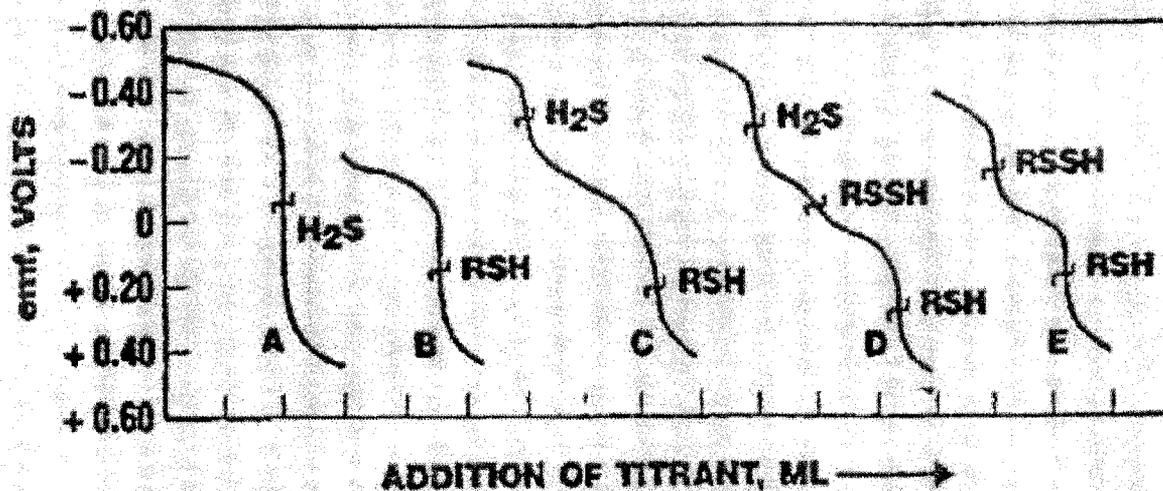


Fig. 5.4. Curvas de titulación potenciométrica para especies de azufre en una muestra

5.2. Criterios de Selección de los Métodos de Evaluación.

Todos los métodos para determinar el contenido de H_2S en hidrocarburos, antes presentados, tienen validez internacional ya que han sido propuestos por organismos especializados en el ramo.

Los aspectos más importantes que se tomaron en cuenta para seleccionar cuál de éstos métodos se aplican en la evaluación de la eficiencia del producto secuestrante de ácido sulfhídrico son:

- (1) Que sean fáciles de aplicar tanto en el laboratorio como en campo, ya que es indispensable que no exista variación en la aplicación del método independientemente del lugar en que se realicen las pruebas
- (2) Que halla disponibilidad en el laboratorio y/o en campo, de los materiales y reactivos necesarios para su aplicación ya que es deseable que el método sea lo más sencillo posible de aplicar.

(3) Que la aplicación en el laboratorio o en campo sea de bajo costo, tomando en cuenta que la cantidad de pruebas necesarias para llevar a cabo el desarrollo del producto puede llegar a ser de un número considerable y se tiene como objetivo no elevar significativamente el precio del producto final.

(4) Que los resultados obtenidos sean confiables sin necesidad de revisar continuamente la calibración de los aparatos de medición, ya que la continúa revisión de los equipos puede también elevar el costo de la aplicación del tratamiento.

Con base a los criterios antes mencionados, se ha generado un sistema comparativo entre las distintas ventajas y desventajas que presentan cada uno de los métodos, el cual se presenta en la tabla 5.1.

En este caso, aún cuando se otorga una calificación para fines de evaluación del mejor método a aplicarse en este caso, no se tomará en cuenta para el proceso de toma de decisiones o selección del método a aplicar debido a que se utilizarán los métodos para los cuales el laboratorio tenga disponibilidad tanto de equipo como de reactivos; se presentan todos solo como un comparativo.

La calificación de las ventajas y desventajas que cada método presenta, está asignada exclusivamente bajo el criterio del investigador en base a la utilidad que estas le representan para el desarrollo de su trabajo.

Tabla 5.1 Ventajas y desventajas de los métodos de evaluación.

VENTAJAS	CALIFICACIÓN	DESVENTAJAS	CALIFICACIÓN
A1) Versatilidad en la aplicación.	2	B1) Se aplica solo en casos muy específicos.	-2
A2) Alta precisión para determinar la cantidad de contaminante en la muestra.	3	B2) Baja precisión para determinar la cantidad de contaminante en la muestra.	-3
A3) Se requiere de una mínima cantidad de muestra para el análisis.	1	B3) Se requiere de una cantidad considerable de muestra para el análisis.	-1
A4) Se dispone fácilmente de los aparatos y reactivos en el laboratorio.	3	B4) No se dispone fácilmente de los aparatos y reactivos en el laboratorio.	-3
A5) Se aplica en un amplio intervalo de concentración del contaminante.	2	B5) El intervalo de concentración que detecta es limitado.	-2

Tabla 5.2 Comparación entre las distintas ventajas y desventajas de los métodos de evaluación.

Método	Ventajas	Desventajas	Calificación Total
Método ASTM-D5705-95	<p>El método de prueba es aplicable a líquidos con un intervalo de viscosidad amplio que incluye diversos valores de temperatura, en un amplio rango de especificaciones previamente determinadas. (2) A1.</p> <p>El rango de aplicación es mayor a 5 ppm en volumen (ppm V/V). (2) A5.</p> <p>Se dispone de los aparatos y reactivos en el laboratorio. (3) A4</p>	<p>Es un método que no presenta una alta precisión en la determinación de la concentración del contaminante. (-3) B2.</p> <p>Requiere de una cantidad considerable de muestra para el análisis. (-1) B3.</p>	3
Designación ASTM: D 4294-02	<p>Proporciona una rápida y precisa medida del azufre total en los productos del petróleo con un mínimo de muestra preparada. (1) A3.</p> <p>Una precisión aceptable. (3) A2.</p> <p>Es capaz de determinar azufre en un intervalo amplio de concentraciones. (2) A5.</p> <p>Se cuenta con el equipo necesario en el laboratorio. (3) A4.</p>	<p>Su aplicación solo es en caso de que haya semejanza con el aceite de calibración. El equipo no puede llevarse a campo. (-2) B1.</p>	7

Tabla 5.2 Comparación entre las distintas ventajas y desventajas de los métodos de evaluación.

Método	Ventajas	Desventajas	Calificación Total
Método UOP 9-59	Se cuenta con el equipo necesario en el laboratorio. (3) A4.	La precisión de éste método no es suficiente para obtener resultados confiables. (-3) B2. Por debajo de cinco granos de H ₂ S por cien pies cúbicos no es recomendable aplicar el método. (-2) B5.	-2
Método UOP - 163 - 89	Éste método se utiliza para determinar sulfuro de hidrógeno y azufre mercaptánico en hidrocarburos. (2) A1. El límite inferior es de 0.1 ppm-masa para azufre mercaptánico y 1.0 ppm-masa para sulfuro de hidrógeno. (2) A5.	No se cuenta en el laboratorio con el equipo y reactivos necesarios. (-3) B4.	1

Aun cuando la Designación ASTM D 4294 – 02 obtuvo la mayor calificación (7) con respecto a los métodos presentados a consideración para evaluar la eficiencia del aditivo secuestrante de ácido sulfhídrico, se prefiere el método ASTM – D5705 – 95 debido a que, para demostrar la eficiencia del aditivo en campo, es indispensable poder trasladar los aparatos y reactivos fácilmente de una localidad a otra, además existen regulaciones muy estrictas con respecto al manejo y traslado de aparatos que utilizan Rayos X (ver anexo C).

Para la medición de contenido de azufre en los hidrocarburos es muy recomendable la aplicación del Método UOP - 163 – 89 (Análisis de H₂S, Fase Líquida Sulfuro de Hidrógeno y Azufre Mercaptánico en Hidrocarburos Líquidos), ya que los resultados que se obtienen de éste tipo de análisis no solo reportan la cantidad de azufre total en el hidrocarburo, también indican mediante análisis de gráficas a las especies presentes en el mismo.

Debido a la disponibilidad de material y a la aplicación del método, para llevar a cabo el desarrollo del presente trabajo se utilizara el método ASTM – D5705 – 95 ya que es el método que mejor puede aplicarse tanto en campo como en laboratorio, es sencillo, rápido y no requiere de equipos muy sofisticados. Aún cuando el método no es muy preciso, se consideró adecuado por las ventajas antes mencionadas.

5.3 Descripción del Método Experimental

El método experimental tiene por objetivo representar a nivel laboratorio las condiciones de operación en campo, tan reales como los medios disponibles lo permitan, para de esta manera evaluar la eficiencia del aditivo secuestrante de ácido sulfhídrico.

Se entiende como eficiencia del aditivo secuestrante de ácido sulfhídrico al cociente de la diferencia de lecturas del contenido de ácido sulfhídrico entre una muestra con aditivo y una muestra sin aditivo con respecto a la lectura del contenido de H₂S en la muestra sin aditivo, expresado en porcentaje. La eficiencia así definida entonces se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$\eta = 100 \times (V_0 - V_1) / V_0$$

En donde:

η es la eficiencia del aditivo secuestrante.

V_0 es la lectura del contenido de ácido sulfhídrico en una muestra sin adición de reactivo (Blanco) y

V_1 es la lectura del contenido de ácido sulfhídrico en la muestra a la cual se le adiciona reactivo.

El método consiste en tomar una muestra de 500mL de petróleo que sea representativa de los hidrocarburos que se transportan en oleoductos, esta muestra se coloca en un recipiente de prueba, en donde se adiciona el producto secuestrante de ácido sulfhídrico en una dosificación previamente seleccionada, esta muestra se agita durante un periodo de tiempo igual al utilizado para transportar el crudo del cual se tomó la muestra, desde la batería de bombeo hasta la refinería.

Se considera conveniente realizar esta evaluación a las condiciones más desfavorables que puedan presentarse durante el transporte dentro del oleoducto. Es por esto que no se utiliza ningún medio de control en la temperatura y presión dentro de los reactores de prueba, ya que las condiciones ambientales de la Ciudad de México, son desfavorables a la reacción, comparadas con las condiciones de transporte en oleoducto que se presentan en campo.

El reactor de prueba consiste de un frasco de vidrio de 1000mL de capacidad, con una barra de agitación magnética de tamaño adecuado para garantizar agitación continua y homogénea en las muestras, con un tapón de hule horadado que tiene una salida de tubería de acero inoxidable la cual lleva adosada una manguera de látex cerrada herméticamente en el otro extremo por una pinza. (Vea la Figura 5.5) Esto es con el fin de no permitir fuga de gases tóxicos hacia el ambiente de trabajo además de preparar las muestras para la medición de sulfuro de hidrógeno en fase gaseosa de acuerdo al método ASTM – D5705 – 95.

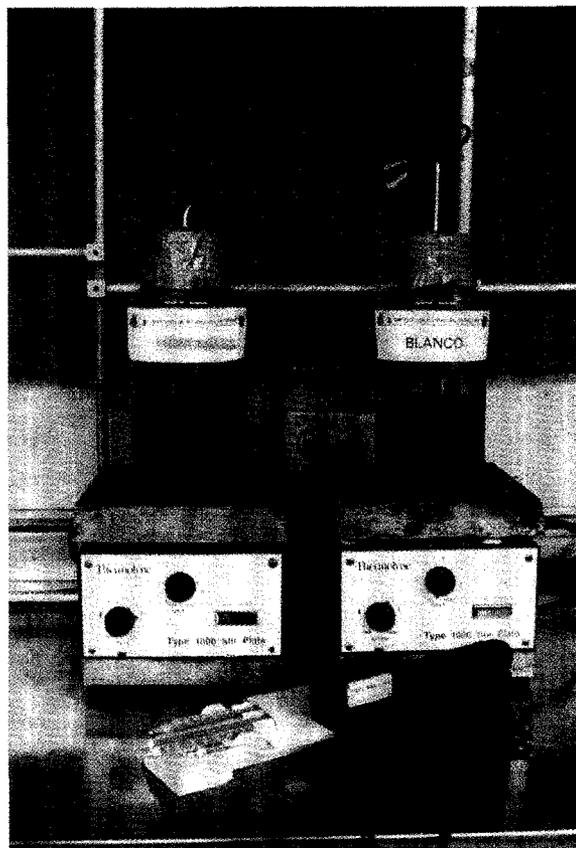


Fig. 5.5. Reactores de prueba para evaluar eficiencia de los productos secuestrantes de H₂S

Como el ácido sulfhídrico representa un problema mayor en fase gaseosa (sulfuro de hidrógeno) debido a su alta toxicidad, se toma a la emisión de sulfuro de hidrógeno de los hidrocarburos hacia el ambiente, como referencia de eficiencia puesto que como primera instancia se desea reducir las emisiones de dicho gas contaminante, aún cuando después se realicen otros tipos de análisis de contenido de azufre en los hidrocarburos y los productos de destilado.

El método de reacción se desarrolla de acuerdo al siguiente plan de trabajo:

1. **Registro de las condiciones de trabajo.** En el cual se establecen los valores de volumen de muestra, dosificación del producto secuestrante de ácido sulfhídrico y tiempo en que permanecerá la muestra en el reactor de prueba, con los que se trabajará por ese momento. Por lo general se trabaja con un volumen de muestra de 500mL, con el fin de adecuar la muestra para

aplicar el método ASTM – D5705 – 95. Se considera, por razones económicas y debido al volumen de aceites crudos tratados, que una dosificación es adecuada hasta 500ppm en volumen, y el tiempo de retención en los reactores de prueba puede elegirse entre seis o veinticuatro horas, el producto secuestrante de ácido sulfhídrico debe evaluarse dentro de estos valores debido a que, son los periodos de transporte y tiempo de residencia más comunes en el proceso.

2. **Homogenización de los aceites crudos para la toma de muestras.** Como en el laboratorio no se dispone de muestras de aceites crudos que puedan obtenerse al momento de una línea de transporte, entonces se acude a las distintas baterías de bombeo y refinerías para obtener tales muestras, las cuales se almacenan en el laboratorio, envasadas en recipientes de plástico con capacidad de un litro, hasta por dos semanas conservándolas dentro de hielo seco para evitar fugas de gases en dichas muestras.

Sin embargo, con el tiempo, las muestras tienden a separarse en forma natural de los sólidos y el agua que contienen, con el fin de hacerlas más representativas de las condiciones a las que se encuentran en campo se agitan vigorosamente, a una temperatura baja, durante un periodo de quince minutos.

3. **Toma de muestra para llevar a cabo la reacción.** Se trata simplemente de trasladar los aceites crudos del recipiente de almacenamiento al reactor de prueba. El reactor de prueba ya debe estar preparado adecuadamente de acuerdo a los requerimientos descritos anteriormente.
4. **Dosificación de producto secuestrante.** Es importante hacer notar que el producto secuestrante debe dosificarse después de colocar los aceites crudos ya que si se dosifica antes de colocar la muestra de aceite en el reactor de prueba se corre el riesgo de que no haya reacción si los aceites tienen un alto

contenido de agua. Como se recuerda, el producto secuestrante es soluble en agua y es probable que exista un relativamente alto contenido de ella en los aceites crudos, si la agitación no es vigorosa, no permite un buen mezclado del producto secuestrante con la muestra de hidrocarburo, por lo tanto no hay contacto entre los reactivos y en consecuencia la eficiencia de la reacción así determinada, no se considera adecuadamente calculada.

5. **Promoción de un ambiente inerte.** Dentro del oleoducto los aceites crudos no tienen contacto con el oxígeno de la atmósfera el cual puede reaccionar fácilmente con el azufre presente en la muestra y alterar los resultados de las mediciones, por este motivo, a los reactores de prueba se les debe proporcionar un ambiente inerte mediante el hecho de hacerles pasar una corriente de nitrógeno a 1L/min., durante 30 segundos.

6. **Desarrollo de la reacción.** Una vez cerrados herméticamente todos y cada uno de los reactores de prueba, estos se colocan en una tabla de agitación magnética, para llevar a cabo la reacción. Esta, se lleva a cabo a temperatura ambiente y a la presión que pueda desarrollarse dentro de los reactores de prueba, ya que estos se encuentran cerrados y hay desprendimiento de vapores, tal y como sucede dentro de las tuberías de transporte. Solo una desventaja se ha encontrado en esta forma de llevar a cabo la reacción, y es que la agitación magnética no reproduce fielmente el movimiento que se presenta en el interior de los oleoductos a régimen turbulento, sin embargo, el movimiento que proporciona la agitación magnética es menos favorable al desarrollo de la reacción con respecto al movimiento de un régimen turbulento así que, de obtener datos de eficiencia de la reacción, esos pueden ser más bajos que los que se obtendrían en campo, lo que no representa un problema considerable. La agitación se proporciona durante el tiempo previamente acordado para el desarrollo de la reacción que, como se mencionó anteriormente puede ser de seis o de veinticuatro horas, que son los tiempos promedio de transporte de una batería

de bombeo hasta la refinería y en los que se considera que la reacción ya ha alcanzado el equilibrio.

7. **Medición del contenido de sulfuro de hidrógeno en la fase vapor.** Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se acondiciona la muestra para medir su contenido de sulfuro de hidrógeno en la fase vapor, de acuerdo con el método ASTM – D5705 – 95.

Es importante hacer notar que, para realizar un cálculo de eficiencia del producto secuestrante de acuerdo a la definición antes proporcionada, se debe tener un punto de referencia o blanco, por lo que cada una de las muestras que contienen el producto secuestrante de ácido sulfhídrico se compara con una muestra que se somete al mismo tratamiento, excepto que no se le agrega producto secuestrante de ácido sulfhídrico. Esta muestra sin producto nos proporciona la lectura que tendrían los aceites crudos bajo el proceso antes descrito sin la intervención del secuestrante, y es la que se toma como punto de comparación para las demás.

CAPÍTULO 6. FORMULACIÓN Y EVALUACIÓN DEL PRODUCTO

La evaluación de familias químicas se basó en determinar la eficiencia de la reacción química, primero de productos comerciales, después mezclas de éstos, después, si es necesario, productos sintetizados en el laboratorio y por último mezclas de productos tanto comerciales como sintetizados en el laboratorio. Este orden de evaluación es debido a que se buscó disponibilidad en el mercado de los productos básicos para la formulación del producto secuestrante de ácido sulfhídrico.

Para realizar la selección de los productos básicos se establecieron una serie de características con las cuales deben cumplir todos los productos que se utilizarán para la formulación del Producto Secuestrante de Ácido Sulfhídrico IMP, estas son:

- 1) **Producto secuestrante y productos básicos solubles en agua así como productos de la reacción solubles en agua.** Esto debido a las características que ya se han mencionado del producto secuestrante.
- 2) **Resistencia térmica de al menos 120° C tanto para el producto secuestrante como para los productos de la reacción.** Para que las condiciones más extremas en el proceso de lavado en desaladoras no afecten su estructura.
- 3) **Fácil disponibilidad en el mercado.** Con esto se busca que no haya problemas para la producción a gran escala del producto.
- 4) **Presentar la mayor eficiencia en la reacción con el ácido sulfhídrico.** Con ello se pretende conseguir un producto con la mayor efectividad en la eliminación de H₂S.

Tomando como base estas características se realizó una primera evaluación de productos básicos, de los cuales se eligieron los que presentaron mayor eficiencia, con ellos se preparó una mezcla binaria que también fue evaluada con respecto a su comportamiento en la reacción. Las evaluaciones se realizaron en los reactores de prueba de acuerdo al método antes descrito.

Las mezclas se formaron colocando diversas proporciones de los componentes y se evaluó la eficiencia en la reacción con H_2S de cada una de estas mezclas, eligiéndose aquellas que presentaron los valores de mayor eficiencia.

De la misma forma, se planeó realizar y evaluar mezclas ternarias y cuaternarias con los productos básicos seleccionados en caso de ser necesario.

En experiencias anteriores de laboratorio, se ha observado que al realizar una mezcla cualquiera entre productos en una formulación no hay un comportamiento predecible de la eficiencia de tal formulación, esto es, si hay dos productos que muestran una eficiencia determinada, no se garantiza que al mezclarlos la eficiencia de la mezcla sea un promedio ponderado de la eficiencia de los componentes, de hecho, la eficiencia de la mezcla depende de la interacción entre ambos. A esta interacción de los productos cuando se encuentran mezclados para una formulación se le denomina sinergia de los componentes o sinergia de la formulación; en el presente trabajo se utilizarán en forma indistinta estas dos definiciones.

Se estableció por razones económicas, una dosificación máxima de 500ppm para cada formulación a ser evaluada, para después buscar la dosificación óptima del o de los productos seleccionados. Debe recordarse que la dosificación óptima está en función de las condiciones de cada proceso individual, por lo que la dosificación óptima solo se puede establecer en campo y bajo condiciones reales de operación como las que se establecen en una prueba industrial.

Las siguientes tablas presentan los valores promedio de las evaluaciones realizadas para los productos básicos en un tiempo de seis horas a dosificación de 500ppm y la evaluación realizada para cada uno de los crudos de distintas regiones. Entiéndase como activo al producto secuestrante a ser evaluado, como región al campo en donde se extrajo la muestra de petróleo crudo y como eficiencia al resultado del cálculo obtenido con los datos experimentales.

Tabla 6.1. Resultados Obtenidos

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 1	TULA, HGO.	10
Activo 1	CADEREYTA, N.L.	27
Activo 1	MAYA	10

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 2	TULA, HGO.	4
Activo 2	CADEREYTA, N.L.	7
Activo 2	MAYA	5

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 3	TULA, HGO.	60
Activo 3	CADEREYTA, N.L.	65
Activo 3	MAYA	58

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 4	TULA, HGO.	50
Activo 4	CADEREYTA, N.L.	55
Activo 4	MAYA	45

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 5	TULA, HGO.	36
Activo 5	CADEREYTA,N.L	44
Activo 5	MAYA	37

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 6	TULA, HGO.	50
Activo 6	CADEREYTA,N.L	57
Activo 6	MAYA	48

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 7	TULA, HGO.	43
Activo 7	CADEREYTA,N.L	45
Activo 7	MAYA	40

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 8	TULA, HGO.	69
Activo 8	CADEREYTA,N.L	71
Activo 8	MAYA	65

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 9	TULA, HGO.	30
Activo 9	CADEREYTA,N.L	35
Activo 9	MAYA	32

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 10	TULA, HGO.	55
Activo 10	CADEREYTA,N.L	58
Activo 10	MAYA	55

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 11	TULA, HGO.	27
Activo 11	CADEREYTA,N.L	30
Activo 11	MAYA	25

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 12	TULA, HGO.	38
Activo 12	CADEREYTA,N.L	40
Activo 12	MAYA	35

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 13	TULA, HGO.	25
Activo 13	CADEREYTA,N.L	28
Activo 13	MAYA	25

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 14	TULA, HGO.	20
Activo 14	CADEREYTA,N.L	20
Activo 14	MAYA	18

ACTIVO	REGIÓN	%EFICIENCIA
Activo 15	TULA, HGO.	72
Activo 15	CADEREYTA,N.L	76
Activo 15	MAYA	73

De acuerdo a lo antes establecido, los activos que se utilizaron para formulaciones binarias son aquellos que presentaron eficiencias promedio de al menos 50%, tales mezclas binarias se realizaron en distintas proporciones para observar la sinergia de las formulaciones.

Los activos que formaron las mezclas binarias, se encuentran resumidos en la siguiente tabla, los datos de eficiencia correspondientes a cada campo se

promediaron para obtener una eficiencia general que se usa como base para la toma de decisiones al realizar las mezclas:

ACTIVO	TULA	CADEREYTA	MAYA	% E PROMEDIO
3	60	65	58	61
4	50	55	45	50
6	50	57	48	52
8	69	71	65	68
10	55	58	55	56
15	72	76	73	74

Es importante hacer notar que, cuando se realiza una formulación, la sinergia entre los componentes no siempre da resultados positivos, esto es, puede ser que dos componentes activos tengan una eficiencia alta en una proporción de la formulación y una eficiencia muy baja en una proporción distinta, es por esto que se probaron las formulaciones a distintas proporciones de cada uno de los activos. Se establece como eficiencia aceptable aquella que sea de al menos 85% en promedio para las pruebas realizadas en hidrocarburos de las distintas regiones, para considerar una formulación definitiva. Las proporciones de mezcla se realizaron en volumen y no en mol debido a que, al ser productos bajo secreto industrial, no se cuenta con su fórmula molecular.

A continuación se muestran los resultados de las mezclas binarias realizadas con los Activos que presentaron eficiencias más altas. Estas pruebas se realizan con el fin de observar la sinergia entre dichos Activos. La eficiencia mínima aceptable para estas mezclas es de 65% para considerarles como componentes de una mezcla terciaria.

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
3,4	2 : 1	30	35	32	32
3,4	1 : 1	28	30	25	28
3,4	1 : 2	15	20	15	17

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
3,6	2 : 1	45	48	43	45
3,6	1 : 1	15	20	18	18
3,6	1 : 2	13	15	14	14

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
3,8	2 : 1	60	65	58	61
3,8	1 : 1	58	60	58	59
3,8	1 : 2	15	17	16	16

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
3,10	2 : 1	60	63	60	61
3,10	1 : 1	58	60	55	58
3,10	1 : 2	63	65	64	64

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
3,15	2 : 1	62	64	61	62
3,15	1 : 1	30	34	30	31
3,15	1 : 2	20	25	27	24

De las tablas anteriores se observa que el Activo 3 tiene una mayor sinergia con los Activos 8,10 y 15, lo que da como resultado altas eficiencias en estas mezclas; sin embargo, ninguna de ellas alcanza la eficiencia mínima requerida para la formulación.

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
4,6	2 : 1	15	18	13	15
4,6	1 : 1	20	23	18	20
4,6	1 : 2	13	15	11	13

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
4,8	2 : 1	46	48	45	46
4,8	1 : 1	50	55	53	53
4,8	1 : 2	55	58	54	56

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
4,10	2 : 1	30	35	25	30
4,10	1 : 1	43	45	44	44
4,10	1 : 2	48	50	48	48

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
4,15	2 : 1	12	15	12	13
4,15	1 : 1	46	48	45	46
4,15	1 : 2	43	45	43	44

La sinergia de las mezclas con el Activo 4 no es muy favorable para la eficiencia del proceso, solo se observa eficiencia promedio por arriba del 50% en dos mezclas con el Activo 8.

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
6,8	2 : 1	43	45	42	43
6,8	1 : 1	50	54	53	52
6,8	1 : 2	43	45	42	43

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
6,10	2 : 1	10	12	8	10
6,10	1 : 1	30	35	31	32
6,10	1 : 2	40	42	40	41

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
6,15	2 : 1	8	10	9	9
6,15	1 : 1	30	32	30	31
6,15	1 : 2	45	48	43	45

De acuerdo con lo que se observa en las tablas anteriores, la sinergia de las mezclas con el Activo 6 no es muy favorable para el desarrollo del proceso, solo se observa eficiencia promedio por arriba del 50% en una mezcla con el Activo 8.

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
8,10	2 : 1	48	50	49	49
8,10	1 : 1	60	68	65	64
8,10	1 : 2	48	52	40	50

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
8,15	2 : 1	63	65	60	63
8,15	1 : 1	65	70	67	67
8,15	1 : 2	68	70	65	68

La sinergia del Activo 8 es relativamente favorable al proceso, se ha observado que se obtienen resultados favorables al mezclar con los activos 3, 10 y 15. Sin embargo, la eficiencia que alcanzan estas mezclas no es la requerida para el secuestrante de ácido sulfhídrico. La eficiencia de las mezclas con el producto 15 se puede considera para la formulación de una mezcla terciaria.

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
10,15	2 : 1	56	60	58	58
10,15	1 : 1	60	65	60	62
10,15	1 : 2	65	68	63	65

De acuerdo con lo que se observa en las tablas anteriores la sinergia del Activo 10 es alta en mezclas con los activos 3, 8 y 15, pero los resultados obtenidos no son los deseados para la eficiencia de una formulación secuestrante de ácido sulfhídrico.

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos en las pruebas de mezclas binarias que presentaron una eficiencia de por lo menos 65%, eficiencia establecida para considerar que estas mezclas se pueden integrar a una mezcla ternaria.

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
8,15	1 : 1	65	70	67	67
8,15	1 : 2	68	70	65	68
10,15	1 : 2	65	68	63	65

Los activos que presentan mayor eficiencia al aplicarse puros son: 3, 8, 10 y 15, de los cuales se realizarán mezclas ternarias para observar su comportamiento, buscando la eficiencia requerida en la eliminación de ácido sulfhídrico en hidrocarburos.

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
3,8,15	1 : 1 : 1	78	79	76	78
3,8,15	2 : 1 : 1	75	79	77	77
3,8,15	4 : 1 : 1	73	75	72	73

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
3,8,15	1 : 2 : 3	60	62	61	61
3,8,15	1 : 2 : 6	65	67	64	65
3,8,15	2 : 4 : 1	58	60	56	58

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
3,10,15	3 : 1 : 2	77	83	80	80
3,10,15	6 : 1 : 2	71	78	75	75
3,10,15	2 : 4 : 3	81	85	83	83

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
8,10,15	1 : 1 : 1	85	89	84	86
8,10,15	1 : 2 : 1	80	83	78	80
8,10,15	1 : 4 : 1	88	90	87	88

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
8,10,15	2 : 1 : 3	65	70	67	67
8,10,15	2 : 1 : 6	60	63	59	61
8,10,15	4 : 2 : 1	64	66	61	64

MEZCLA	PROPORCIÓN	%EFICIENCIA TULA	%EFICIENCIA CADEREYTA	%EFICIENCIA MAYA	%EFICIENCIA PROMEDIO
8,10,15	3 : 2 : 1	72	75	70	72
8,10,15	6 : 1 : 2	59	62	58	60
8,10,15	2 : 4 : 3	70	74	68	71

De acuerdo a las tablas anteriores se observa que los activos 3, 8, 10 y 15 tienen alta eficiencia en la reacción que se lleva a cabo con el propósito de secuestrar el ácido sulfhídrico contenido en hidrocarburos.

MUESTRA	PROPORCIÓN	% EFICIENCIA
Mezcla 3,10,15	1 : 1 : 1	80
Mezcla 3,10,15	1 : 1 : 2	75
Mezcla 3,10,15	1 : 2 : 1	75
Mezcla 3,10,15	2 : 1 : 1	65
Mezcla 3,10,15	1 : 2 : 2	80
Mezcla 3,10,15	1 : 3 : 3	80
Mezcla 3,10,15	1 : 3 : 1	80
Mezcla 3,10,15	1 : 3 : 2	80
Mezcla 3,10,15	1 : 4 : 1	75
Mezcla 3,10,15	1 : 4 : 2	75
Mezcla 3,10,15	1 : 4 : 3	80
Mezcla 3,10,15	1 : 4 : 4	82
Mezcla 3,10,15	1 : 5 : 1	82
Mezcla 3,10,15	1 : 5 : 2	80
Mezcla 3,10,15	1 : 5 : 3	80
Mezcla 3,10,15	1 : 5 : 4	80
Mezcla 3,10,15	1 : 5 : 5	80
Mezcla 3,10,15	1 : 6 : 1	80
Mezcla 3,10,15	1 : 1 : 3	80
Mezcla 3,10,15	1 : 2 : 3	80
Mezcla 3,10,15	1 : 1 : 4	80
Mezcla 3,10,15	1 : 2 : 4	80
Mezcla 3,10,15	1 : 3 : 4	82
Mezcla 3,10,15	1 : 1 : 5	75
Mezcla 3,10,15	1 : 2 : 5	80
Mezcla 3,10,15	1 : 3 : 5	82
Mezcla 3,10,15	1 : 4 : 5	90
Mezcla 3,10,15	1 : 1 : 6	80
Mezcla 3,10,15	1 : 2 : 6	75
Mezcla 3,10,15	1 : 3 : 6	75

Las mezclas que contienen al Activo 8 no se tomaron en cuenta aún cuando presenta resultados alentadores, ya que, de acuerdo con información proporcionada por el proveedor, se trata de un producto importado con un periodo de entrega mayor en comparación con los otros Activos, lo que ocasionaría problemas en la producción industrial de la formulación. Aún cuando estas razones son exclusivamente económicas, el objetivo del presente trabajo es obtener una formulación que sea aplicable a nivel industrial por lo que los aspectos que impidan la comercialización son determinantes.

De acuerdo a lo observado en la tabla anterior, la mezcla que proporcionó la mayor eficiencia fue la mezcla de los activos 3, 10, 15 en proporciones 1: 4: 5 en volumen con una eficiencia de 90 % la cual se consideró aceptable. Se realizaron pruebas a tiempos de 6 y 24 horas para verificar la repetibilidad en los resultados, para ello se realizaron variaciones en el personal que aplicó la prueba y se determinaron con hidrocarburos de las tres distintas regiones manejadas hasta ahora.

A partir de este momento y en el presente trabajo, a la Mezcla 3, 10, 15 en proporción 1: 4: 5 en volumen que se ha adoptado como una formulación definitiva para eliminar ácido sulfhídrico de hidrocarburos, se le denominará con la clave PSAS IMP (Producto Secuestrante de Ácido Sulfhídrico del IMP).

Región: Maya

MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN (HRS)	%V H ₂ S	% EFICIENCIA
PSAS IMP	6	0.85	88
PSAS IMP	6	0.85	88
PSAS IMP	6	0.85	88
PSAS IMP	24	0.85	88
PSAS IMP	24	0.80	89
PSAS IMP	24	0.80	89
Blanco	-----	7.00	-----

Para el crudo de Región Maya y a cualquier tiempo de reacción, habiendo variado el operador del método, se observó repetibilidad en la prueba.

Región: Tula Hgo.

MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN (HRS)	%V H ₂ S	% EFICIENCIA
PSAS IMP	6	0.50	89
PSAS IMP	6	0.50	89
PSAS IMP	6	0.45	90
PSAS IMP	24	0.45	90
PSAS IMP	24	0.40	91
PSAS IMP	24	0.40	91
Blanco	-----	4.50	-----

Para el crudo de la Región Tula, Hidalgo no se observó una diferencia significativa con respecto a la eficiencia obtenida, aún cuando el contenido de ácido sulfhídrico en este tipo de aceites crudos es mayor con respecto al crudo de región maya.

Región: Cadereyta, N. L.

MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN (HRS)	%V H₂S	% EFICIENCIA
PSAS IMP	6	0.10	90
PSAS IMP	6	0.08	92
PSAS IMP	6	0.12	88
PSAS IMP	24	0.10	90
PSAS IMP	24	0.10	90
PSAS IMP	24	0.08	92
Blanco	-----	1.00	-----

Para el crudo de la región Maya se observó una ligera baja en los valores de eficiencia obtenidos, esta probablemente se debió al bajo contenido de H₂S en el hidrocarburo, aún cuando consideramos que esta disminución en la eficiencia no es significativa, se recomienda tener cuidado con los hidrocarburos que presenten valores muy bajos en la concentración de H₂S, puesto que pueden presentarse disminuciones de la eficiencia del producto secuestrante, y por consiguiente los resultados estarían fuera de especificaciones.

Las observaciones realizadas con respecto a la sinergia entre los componentes de la formulación para el Producto Secuestrante de Ácido Sulphídrico del IMP (PSAS IMP) nos llevaron a la observación de que éste producto en específico puede ser utilizado para secuestrar ácido sulphídrico en hidrocarburos líquidos por medio de inyección en la corriente de hidrocarburo. La inyección se realizará en los ductos por los cuales se transporta el hidrocarburo, el punto de dosificación dependerá en cada caso de las condiciones a las cuales sea posible aplicar el método, pero siempre se buscará proporcionar un mezclado y tiempo de reacción suficiente para obtener la máxima eficiencia.

CAPÍTULO 7. OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.

7.1. OPTIMIZACIÓN.

Se considera como optimización del producto, el cálculo de la dosificación más baja a la cual la eficiencia del producto se considera aceptable. Este objetivo se logró realizando pruebas de laboratorio para hallar la menor proporción de dosificación del producto secuestrante en los hidrocarburos. Las pruebas realizadas hasta ahora con el producto secuestrante se han llevado a cabo a dosificaciones constantes de 500ppm, pero, cuando se varía la proporción de dosificación en el petróleo se traza una gráfica de eficiencia contra proporción de dosificación puede calcularse la dosificación óptima. Se realizó este procedimiento con al menos tres tipos diferentes de hidrocarburos para obtenerse la mejor proporción de dosificación para los diferentes contenidos de sulfuro de hidrógeno en los hidrocarburos. Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 7.1 Tabla de resultados para la optimización del producto secuestrante PSAS IMP en hidrocarburos de la Región Maya a un tiempo de reacción de 6 horas.

Fecha: 20 02 03	Región: Maya	Tiempo de Reacción 6hrs
------------------------	---------------------	--------------------------------

MUESTRA	DOSIFICACIÓN (PPM)	%V H₂S	% EFICIENCIA
PSAS IMP	0	1.00	0
PSAS IMP	100	0.50	50
PSAS IMP	200	0.80	80
PSAS IMP	300	0.85	85
PSAS IMP	400	0.90	90
PSAS IMP	500	0.92	92

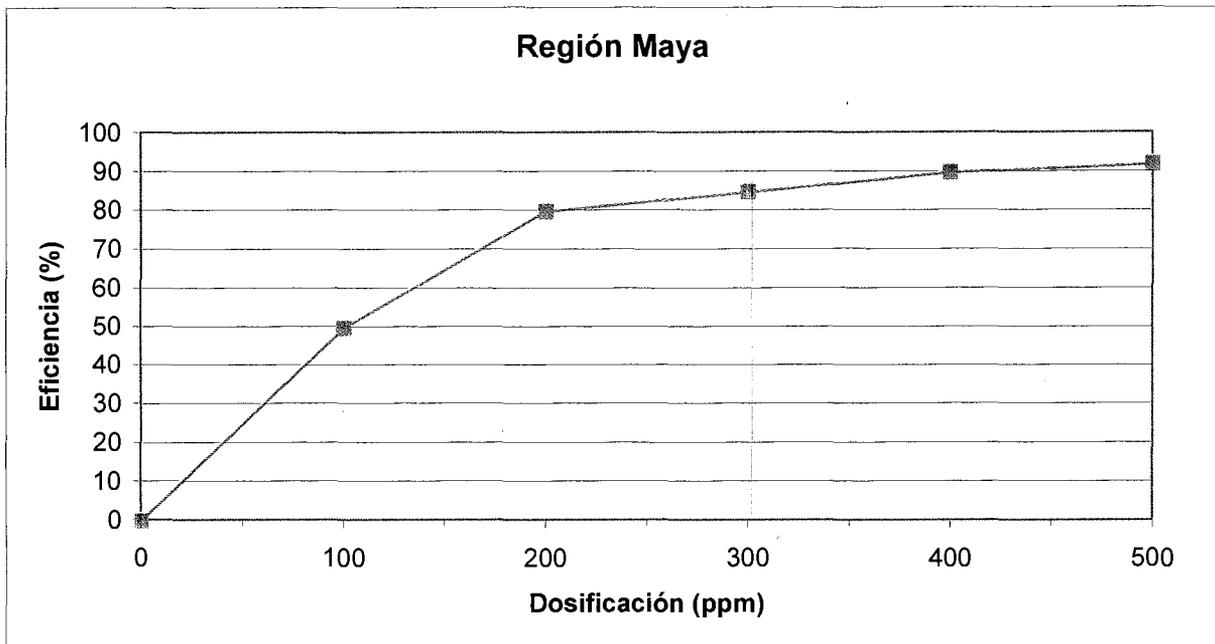


Fig. 7.1 Gráfica de optimización del producto secuestrante PSAS IMP para hidrocarburos de la Región Maya a un tiempo de reacción de 6 horas.

Tabla 7.2 Tabla de resultados para la optimización del producto secuestrante PSAS IMP en hidrocarburos de la Región Maya a un tiempo de reacción de 24 horas.

Fecha: 25 02 03	Región: Maya	Tiempo de Reacción 24hrs
-----------------	--------------	--------------------------

MUESTRA	DOSIFICACIÓN (PPM)	%V H ₂ S	% EFICIENCIA
PSAS IMP	0	1.00	0
PSAS IMP	100	0.55	55
PSAS IMP	200	0.80	80
PSAS IMP	300	0.86	86
PSAS IMP	400	0.91	91
PSAS IMP	500	0.92	92

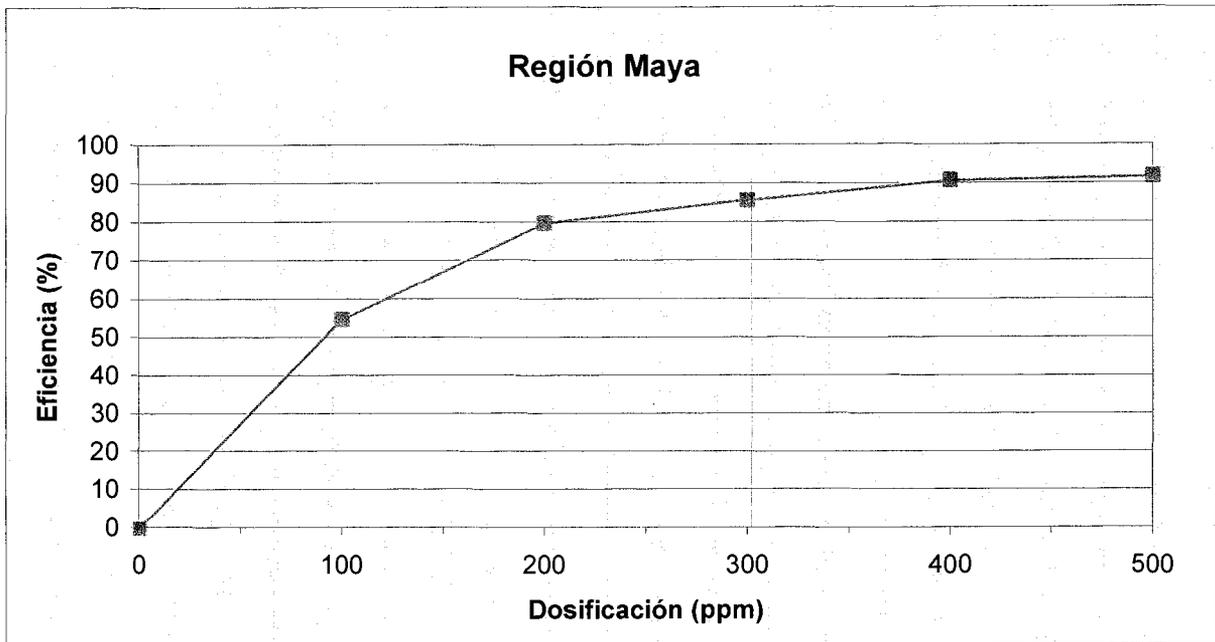


Fig. 7.2 Gráfica de optimización del producto secuestrante PSAS IMP para hidrocarburos de la Región Maya a un tiempo de reacción de 24 horas.

Tabla 7.3 Tabla de resultados para la optimización del producto secuestrante PSAS IMP en hidrocarburos de la Región de Tula, Hidalgo a un tiempo de reacción de 6 horas.

Fecha: 27 02 03	Región: Tula, Hgo.	Tiempo de Reacción 6hrs
-----------------	--------------------	-------------------------

MUESTRA	DOSIFICACIÓN (PPM)	%V H ₂ S	% EFICIENCIA
PSAS IMP	0	5.00	0
PSAS IMP	100	2.75	52
PSAS IMP	200	1.50	81
PSAS IMP	300	0.75	87
PSAS IMP	400	0.40	92
PSAS IMP	500	0.35	93

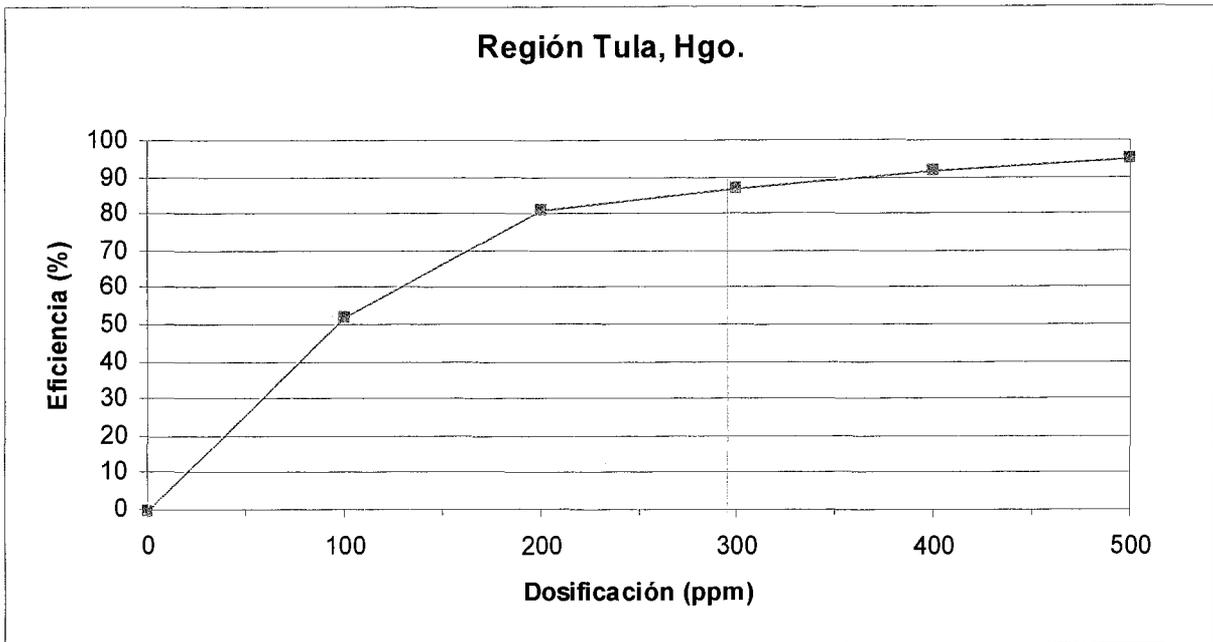


Fig. 7.3 Gráfica de optimización del producto secuestrante PSAS IMP para hidrocarburos de la Región de Tula, Hidalgo a un tiempo de reacción de 6 horas.

Tabla 7.4 Tabla de resultados para la optimización del producto secuestrante PSAS IMP en hidrocarburos de la Región de Tula, Hgo., a un tiempo de reacción de 24 horas.

Fecha: 03 03 03	Región: Tula, Hgo.	Tiempo de Reacción 24hrs
-----------------	--------------------	--------------------------

MUESTRA	DOSIFICACIÓN (PPM)	%V H ₂ S	% EFICIENCIA
PSAS IMP	0	4.50	0
PSAS IMP	100	2.00	56
PSAS IMP	200	0.80	82
PSAS IMP	300	0.60	87
PSAS IMP	400	0.30	93
PSAS IMP	500	0.30	93

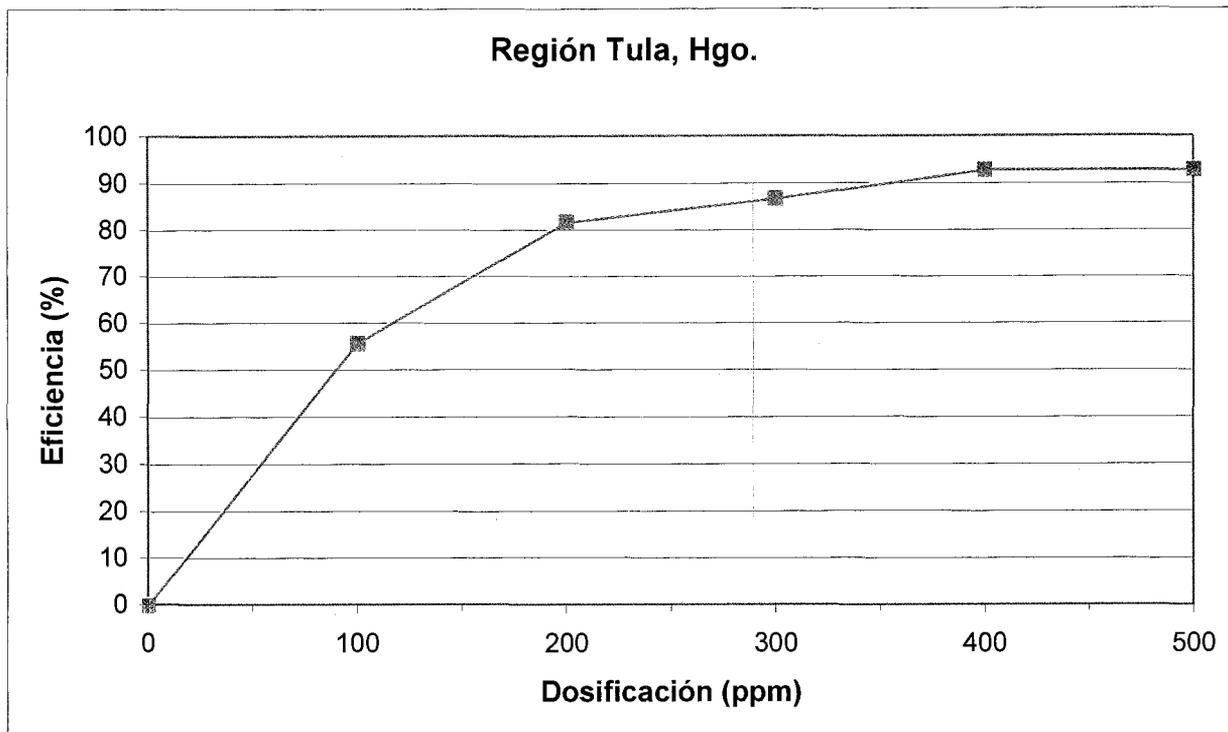


Fig. 7.4 Gráfica de optimización del producto secuestrante PSAS IMP para hidrocarburos de la Región de Tula, Hgo., a un tiempo de reacción de 24 horas.

Tabla 7.5 Tabla de resultados para la optimización del producto secuestrante PSAS IMP en hidrocarburos de la Región de Cadereyta, N. L. a un tiempo de reacción de 6 horas.

Fecha: 04 03 03	Región: Cadereyta N. L.	Tiempo de Reacción 6hrs
-----------------	-------------------------	-------------------------

MUESTRA	DOSIFICACIÓN (PPM)	%V H ₂ S	% EFICIENCIA
PSAS IMP	0	7.50	0
PSAS IMP	100	3.70	51
PSAS IMP	200	1.50	80
PSAS IMP	300	1.00	85
PSAS IMP	400	0.50	87
PSAS IMP	500	0.50	90

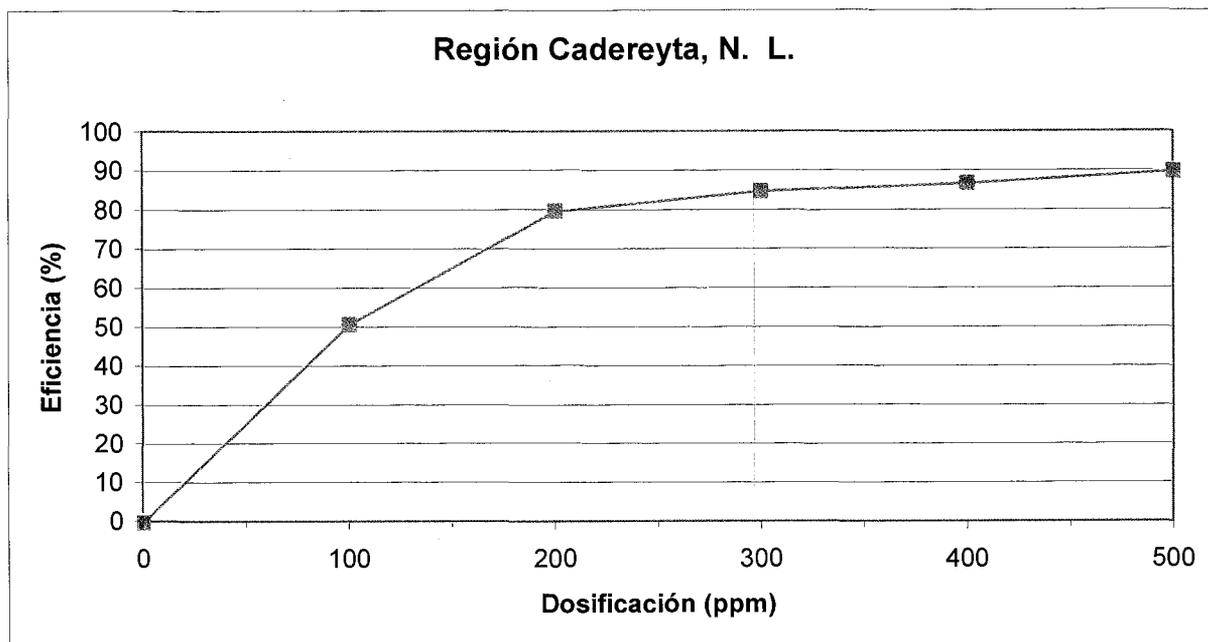


Fig. 7.5 Gráfica de optimización del producto secuestrante PSAS IMP para hidrocarburos de la Región de Cadereyta, N. L. a un tiempo de reacción de 6 horas.

Tabla 7.6 Tabla de resultados para la optimización del producto secuestrante PSAS IMP en hidrocarburos de la Región de Cadereyta, N. L. a un tiempo de reacción de 24 horas.

Fecha: 14 03 03	Región: Cadereyta N. L.	Tiempo de Reacción 24hrs
-----------------	-------------------------	--------------------------

MUESTRA	DOSIFICACIÓN (PPM)	%V H ₂ S	% EFICIENCIA
PSAS IMP	0	7.00	0
PSAS IMP	100	3.50	50
PSAS IMP	200	1.55	78
PSAS IMP	300	1.10	84
PSAS IMP	400	0.90	87
PSAS IMP	500	0.85	88

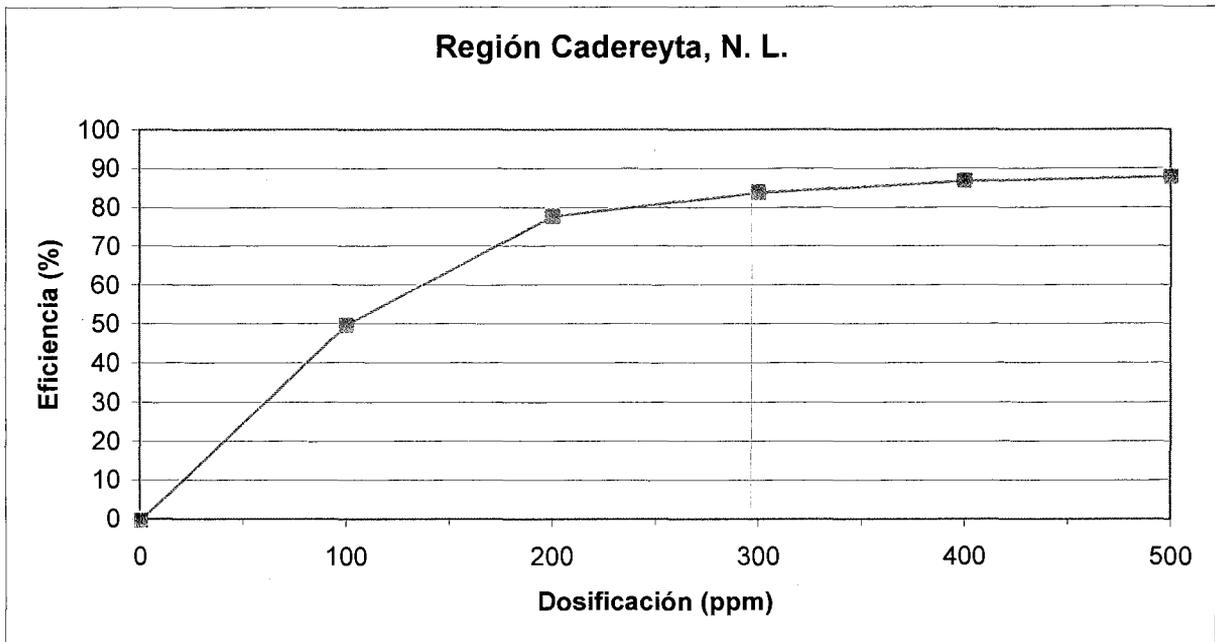


Fig. 7.6 Gráfica de optimización del producto secuestrante PSAS IMP para hidrocarburos de la Región de Cadereyta, N. L. a un tiempo de reacción de 24 horas.

Como se puede observar en las gráficas de los resultados de las pruebas de optimización realizadas en el laboratorio, la proporción de dosificación más conveniente se encuentra alrededor de 300ppm, ya que se nota que no hay una disminución significativa en la eficiencia del producto secuestrante, con respecto a proporciones de dosificación mayores.

Puede observarse también que los cambios en la eficiencia del producto tampoco son significativos a una proporción de dosificación de 200ppm pero este valor se encuentra en una zona del gráfico en donde hay un cambio brusco en la pendiente, lo que provocaría también variaciones significativas en los valores de eficiencia del producto secuestrante.

Es por estas razones que se recomienda como proporción de dosificación óptima 300ppm, aún cuando cada proceso tiene sus propias especificaciones y estas deben ser tomadas en cuenta para la aplicación del producto secuestrante. De preferencia se recomienda dosificar dentro del intervalo de 250ppm a 300ppm

7.2. Características Físicas y Químicas de los Compuestos Activos y del Producto Secuestrante.

Una vez obtenida la formulación final del producto secuestrante de H₂S, es importante conocer las características físicas que presentan cada uno de los Activos que componen dicha mezcla así como del producto PSAS IMP, para establecer los estándares de calidad que se deberán cumplir.

En la Tabla 7.7., se presentan las características físicas determinadas en el laboratorio

Tabla 7.7. Características Físicas de Activos y Producto

ADITIVO	μ (CST)	ρ	T. DE CONGELACIÓN (°C)
Activo 3	4.0 - 4.5	1.07 – 1.12	(-23) – (-25)
Activo 10	31.0 - 31.5	1.10 – 1.15	<(-55)
Activo 15	7.3 – 7.7	1.04 – 1.08	(-28) – (-32)
PSAS IMP	9.5 – 10.0	1.0 – 1.1	(-28) – (-32)

Los valores de la Tabla 7.7. son una referencia para control de calidad tanto de los productos básicos como del producto secuestrante; en caso de que alguno de los valores de éstas características físicas sea significativamente diferente en algún lote, éste deberá ser rechazado. Es importante también conocer las propiedades químicas de los productos que intervienen en la formulación del producto secuestrante de H₂S, ya que estas determinan la eficiencia de la reacción. Se consideran propiedades químicas al valor de pH, a la composición (familias químicas de las cuales se forma) y concentración. La Tabla 7.8 reúne estas características para cada uno de los Activos y el producto PSAS IMP.

Tabla 7.8. Características Químicas de Activos y Producto

ADITIVO	pH	CONCENTRACIÓN	COMPOSICIÓN
Activo 3	10.2 – 10.7	50%	TRIAZINAS
Activo 10	10.5 – 11.0	90%	HEXAHIDROTRIAZINAS
Activo 15	10.0 – 10.5	90%	POLIAMINAS CÍCLICAS
PSAS IMP	10.4 – 10.7	77%	-----

Los datos anteriores se obtuvieron mediante pruebas analíticas en laboratorio, sin embargo, existen otros aspectos importantes que se deben tomar en cuenta, como los efectos secundarios que pueda tener el producto secuestrante en otras fases del proceso, las técnicas de inyección que deben ser empleadas para la dosificación del producto e incluso las posibles modificaciones en la línea de transporte de hidrocarburo para mejorar el contacto entre la corriente de petróleo y el producto secuestrante. Estos aspectos son mejor conocidos por los proveedores de cada uno de los Activos, y la información complementaria obtenida se presenta a continuación.

Con respecto al efecto que tiene el producto secuestrante y los productos de la reacción en las plantas de proceso en fases posteriores, específicamente, en caso de que haya arrastre del secuestrante de H₂S o de los productos de reacción hasta la HDS (Unidad Hidrodesulfuradora) o FCC (Unidad Fraccionadora Catalítica), se sabe que estos productos pueden tener un efecto negativo en los procesos de estas plantas si existe formación de compuestos de amonio (básicamente N₂ – NH₃) o por el incremento en la formación de compuestos pesados de azufre como tiofenos, benzotiofenos y más pesados, debido al azufre presente en los productos de reacción.

Los problemas que se puedan presentar están generalmente en los platos de las torres donde se necesita un poco de agua para lavarlas. De esta manera habrá un pequeño incremento en COD (Cantidad de Oxígeno Disuelto) de las operaciones de aguas de desecho.

Los posibles problemas que se pueden presentar en procesos posteriores de refinación son básicamente en la FCCU y en plantas hidrotratadoras, tal vez una pequeña incrustación y de ninguna manera formación de nitrógeno amoniacal y/o contaminación de aguas. Si el agua de lavado se utiliza a condiciones altas de presión y temperatura y esta agua viene de la planta desflemadora tal vez haya precipitación de sales.

Los tioles son mercaptanos formados en aceite crudo como derivados de H_2S cuando se encuentra sometido a temperaturas altas; los tioles son solubles en aceite. La forma de evitar tioles en los productos de refinación es remover todo el H_2S antes de que el crudo entre a refinación, puesto que una vez formados los tioles, el secuestrante no reaccionará, ya que es inerte a este tipo de compuestos. Los tioles son compuestos de azufre y terminarán en el combustible final, con todos los problemas inherentes a la presencia de este elemento en combustibles.

Las sales de los productos de reacción son muy solubles en agua. De la misma forma el secuestrante es muy soluble en agua por lo que deberá permanecer en fase acuosa antes que en la fase oleosa. Con esto queremos indicar que es muy poco probable que se presente arrastre del producto secuestrante o los productos de la reacción en la corriente oleosa, ya que, estas sales se deben ir en su totalidad con el agua que se drena del tanque de almacenamiento y con el agua de lavado en las desaladoras.

El secuestrante de H_2S se lava en la desaladora y no debe tener problemas de escala a menos que la carga de agua sea con respecto a la del secuestrante menor de 100 a 1, lo que por lo general no sucede a las dosificaciones tan bajas que se manejan. Posiblemente habrá algo de incrustación, pero las sales son solubles en agua limpia, por lo que es poco probable que esta se presente.

Con relación al problema de saturación del agua y posible precipitación de las sales, este problema tampoco se debe presentar ya que por naturaleza el agua de las plantas desflemadoras trae una gran variedad de sales en solución (NaCl, CaCl₂, sales de amina que son productos de neutralización, etc.) y hasta ahora no se han presentado problemas de precipitación debido a que, siempre se esta metiendo agua de repuesto para mantener las sales en solución y para reponer las pérdidas que se tengan, procedimiento muy parecido al aplicado en una torre de enfriamiento.

El producto de reacción se clasifica como una sal muy estable en una solución acuosa, por lo que no es probable que regrese a los reactivos que le dieron origen (secuestrante y ácido sulfhídrico).

Tomando en cuenta que el secuestrante debe estar en contacto directamente con el H₂S, en una tubería en donde tenga un mezclado eficiente y suficiente tiempo de reacción no debe realizarse ninguna modificación en las líneas de transporte. En una tubería donde el flujo es muy rápido, se hace un poco difícil obtener las condiciones anteriores, y en este caso si es recomendable realizar algunas modificaciones, por lo general, se requiere la aplicación de más secuestrante, lo que puede aumentar significativamente el costo del tratamiento, pero como alternativa, existe un dispositivo sencillo llamado "mezclador en línea", que puede introducirse en cualquier punto de la línea de transporte de hidrocarburo. Este dispositivo permitirá remover el H₂S aun a bajas dosificaciones, este mezclador por lo general se fabrica en acero inoxidable para resistir la acción del ácido sulfhídrico y puede escalarse de acuerdo a las necesidades de cada aplicación.

El siguiente diagrama muestra el mezclador en línea y la disposición que este tiene con respecto a la tubería de transporte de hidrocarburo, por si es necesario aplicarlo en el proceso.



Fig. 6.7. Diagrama de colocación de un mezclador en línea en una tubería de transporte de hidrocarburos.

El mezclador puede tener una longitud desde 3ft hasta 20ft de longitud es decir, tan largo como sea necesario. Es importante hacer notar que esta sencilla modificación puede mejorar la eficiencia del proceso notablemente.

CAPÍTULO 8. OBTENCIÓN DE DESTILADOS DE MUESTRAS DE PETROLEO CRUDO CON Y SIN EL PRODUCTO SECUESTRANTE

8.1. Desarrollo

Una vez formulado el producto secuestrante de ácido sulfhídrico, se evaluó la eficiencia del producto en los distintos tipos de hidrocarburos que se manejan en Petróleos Mexicanos, mediante el método ASTM D-5705-95 se determinó el contenido de ácido sulfhídrico en fase vapor; y se determinó la eficiencia del producto secuestrante, de acuerdo a la definición antes descrita. Dicha evaluación presentó como resultado una eficiencia del producto secuestrante de ácido sulfhídrico de al menos 80 % de ácido sulfhídrico secuestrado.

Para evaluar la eficiencia del producto secuestrante en condiciones reales, se realizó una prueba industrial en la Batería de Separación Arenque perteneciente al Activo Altamira, en Cd. Madero, Tamps. (Ver informe en Anexo B). Esta prueba industrial también proporcionó los parámetros a PEMEX para la aplicación industrial.

Durante las evaluaciones a escala piloto, se observaron los efectos del producto para eliminar el sulfuro de hidrógeno del petróleo sin refinar cuando se dosifica en los aceites crudos y además se le aplica un proceso de lavado con agua el cual también se realiza en refinería en la planta primaria, con el objeto de separar las sales de azufre formadas durante la reacción, así mismo se analizaron los distintos productos de destilación. (Los resultados se anexan en las gráficas de las Figs. 8.2, 8.5 y 8.6)

Para simular el proceso de destilación de las plantas combinadas, se utilizó una metodología que permitiera evaluar comparativamente el comportamiento del producto secuestrante de H_2S en los aceites crudos con respecto a los aceites con las mismas características cuando no se le incorpora este producto secuestrante.

Para realizar esta simulación, se intentó reproducir las condiciones de operación de los procesos involucrados, hasta donde lo permitieron las condiciones del laboratorio; también se realizó el mismo procedimiento en planta piloto con el fin de establecer la diferencia entre ambos procedimientos. Por lo que, se tomaron 60 litros de muestra de aceites crudos en la entrada a la Refinería Ing. Héctor Lara Sosa en Cadereyta, N. L., éste se dividió en 6 porciones de 10 litros cada una, a temperatura de 5° C, para evitar posibles fugas de H₂S, que condujeran a resultados erróneos.

Las pruebas de eficiencia de los productos secuestrantes se realizaron por duplicado (2 con un producto comercial en aplicación y 2 con el producto secuestrante de ácido sulfhídrico del IMP), con dosificación de 250 ppm, y se dejaron las dos porciones restantes sin producto secuestrante, como testigos de control (blanco).

Con la muestra de aceite crudo así dividida, se procedió de acuerdo al método de evaluación de eficiencia para los productos secuestrantes, ya mencionado anteriormente, a un tiempo de reacción de seis horas; una vez terminado el proceso, se aplicó el procedimiento de lavado para los aceites crudos (de acuerdo al método establecido por el laboratorio). Para ello se utilizó 5 % volumen de agua de lavado y 10 ppm de un producto desemulsificante para favorecer la separación de las fases.

Las características del crudo antes y después del proceso son:

	Inicial	Tratado
Sal (LMB)	50	4
Agua y sedimento (%)	0.4	0.1

En la tabla anterior podemos observar que, con respecto a las condiciones iniciales del aceite crudo, después del proceso de lavado se ha disminuido significativamente el contenido de sal lo que indica que gran parte de las sales formadas en la reacción del secuestrante con el ácido sulfhídrico se han eliminado con el agua de lavado, esto puede confirmarse realizando un análisis de azufre total en el aceite crudo o bien en el agua de lavado. También se consideró conveniente realizar una simulación a nivel laboratorio y piloto para observar el contenido de azufre en los productos de destilación tanto de petróleo con tratamiento como de petróleo sin tratamiento de eliminación de ácido sulfhídrico, de esta manera se pudo observar la incidencia del nuevo tratamiento en el proceso de destilación. Las especies químicas que se buscaron en el análisis fueron aquellas podrían representar un problema para el tratamiento o para la calidad del producto de destilación.

Las unidades que se muestran para los valores de sal obtenidos (LMB) indican las libras de sal presentes en mil barriles, este termino se maneja comúnmente en refinería; el valor numérico se obtiene por medio de una prueba denominada “Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)” descrito en el método ASTM D 3230 – 99.

El contenido de agua y sedimento esta dado en porcentaje y se lleva a cabo siguiendo el método ASTM D 4067 – 81 el cual se denomina “Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)”

El siguiente diagrama muestra las partes del proceso que fueron simuladas tanto en el laboratorio como en planta piloto, así como las partes del proceso en donde se hicieron análisis para algunas de las especies químicas (que en el diagrama se muestran con círculos de color), de las cuales, su control es relevante para evaluar la aplicabilidad de un secuestrante en este tipo de procesos.

Los resultados de estos análisis se muestran a continuación.

■ H₂S, Azufre total, Nitrógeno total,
Sal, Agua, Sedimento

■ H₂S, Azufre total, Nitrógeno total, pH

■ H₂S, Azufre total, Nitrógeno total

■ Azufre total

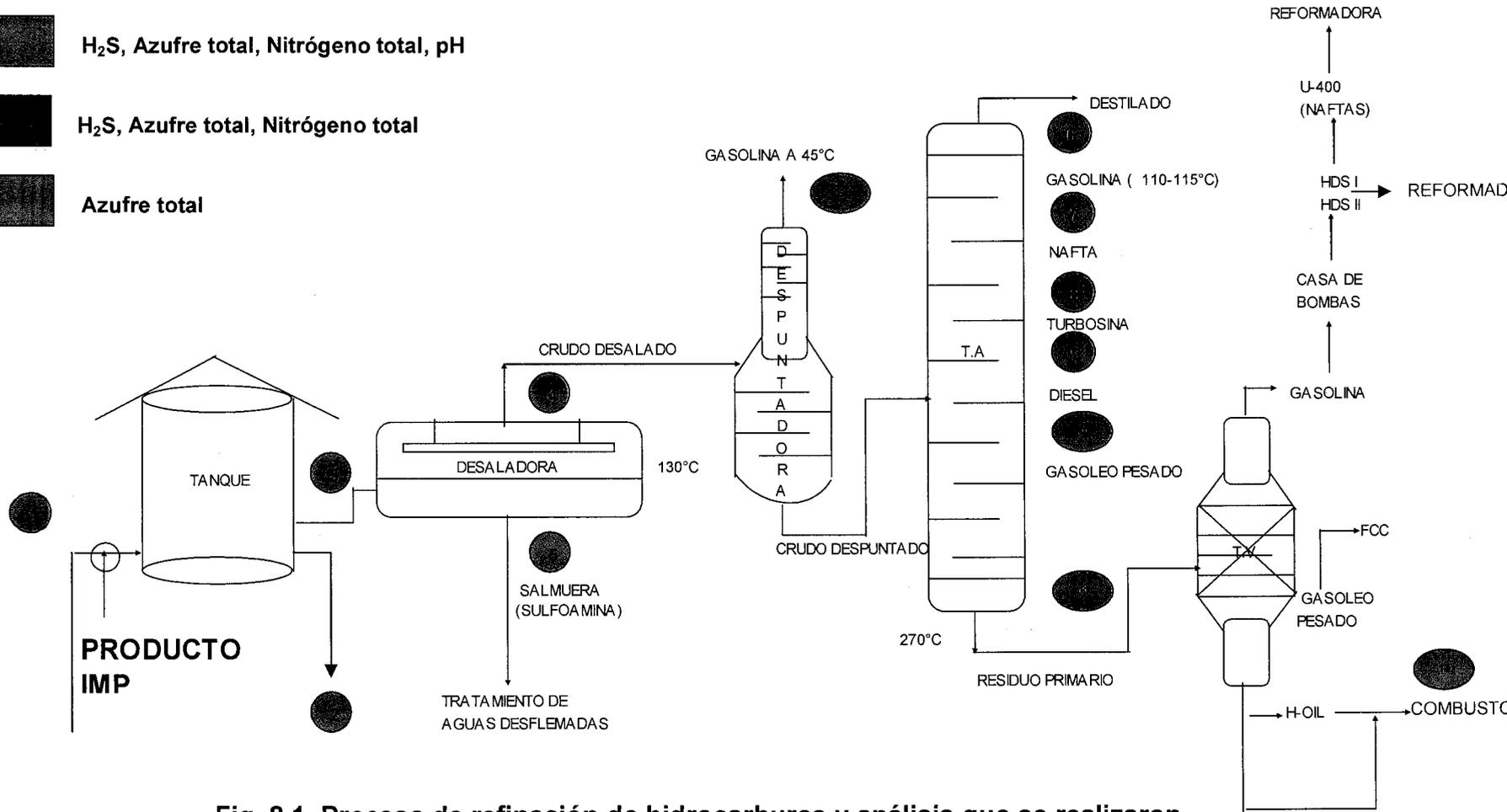


Fig. 8.1. Proceso de refinación de hidrocarburos y análisis que se realizaron.

8.2. Análisis de Aguas de Lavado.

Al agua separada durante el proceso de desalado se le determinó el S total por medio del método D 4294 – 02, los resultados se presentan en la Fig. 8.2.

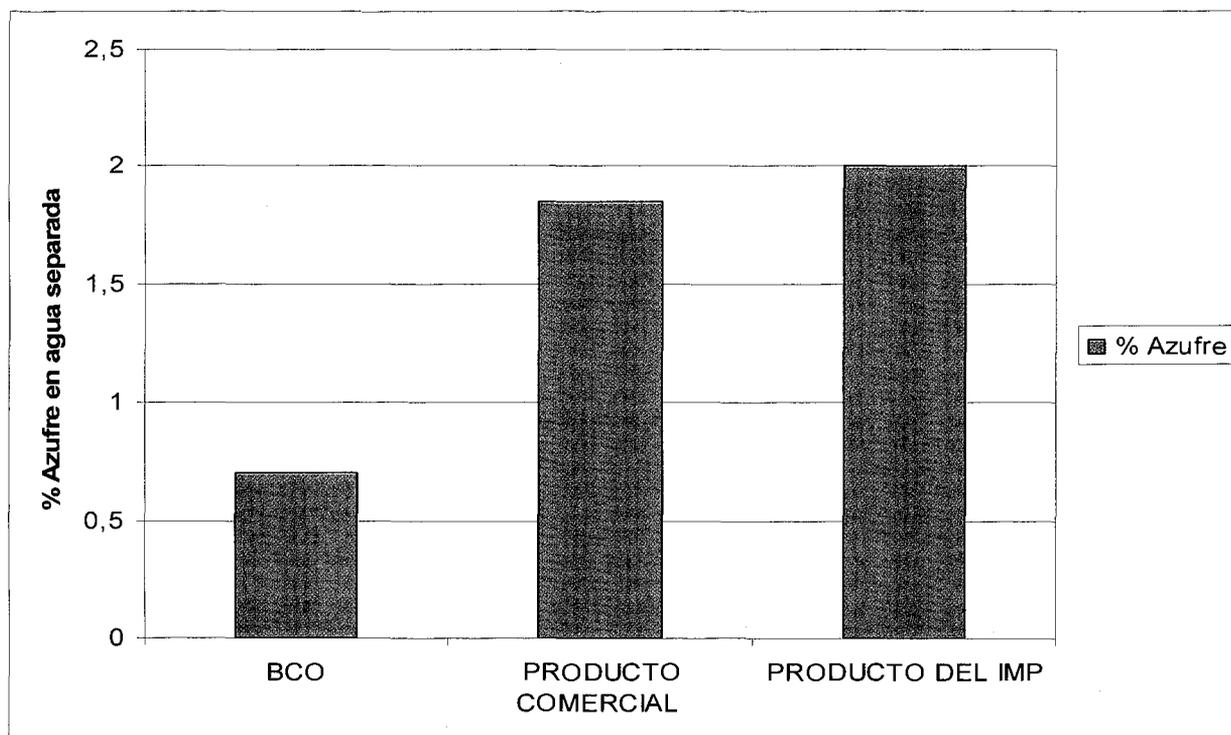


Fig. 8.2. Resultados de la medición de contenido de azufre total en las aguas de lavado para hidrocarburos con aditivos comerciales, aditivo del IMP y sin aditivo.

En la gráfica de la Fig. 8.2 se observa un claro aumento en el contenido de azufre total en las aguas de lavado de las muestras a las cuales se les aplicó el tratamiento de eliminación de ácido sulfhídrico, con respecto a la muestra sin ningún tipo de secuestrante, esto indica que, en el proceso de lavado de los aceites crudos se está eliminando eficientemente las sales de azufre, producto de la reacción entre el secuestrante de ácido sulfhídrico y el ácido sulfhídrico. El contenido de sales no debe variar entre muestras del mismo origen a menos que estas sean formadas en la reacción entre el ácido sulfhídrico y el producto secuestrante de ácido sulfhídrico.

8.3. Análisis de los Distintos Cortes de Destilación (Azufre Total, Ácido Sulfhídrico y Mercaptanos)

Posteriormente al crudo tratado se llevó a proceso de destilación mediante el método ASTM D-1298. Como resultado de este proceso, se obtuvieron 7 cortes de destilados, 4 de estos cortes que corresponden a la destilación primaria y 3 cortes que corresponden a la destilación a vacío.

La Figura 8.3 muestra el equipo piloto que se utilizó para llevar a cabo la obtención de los distintos cortes de destilación.

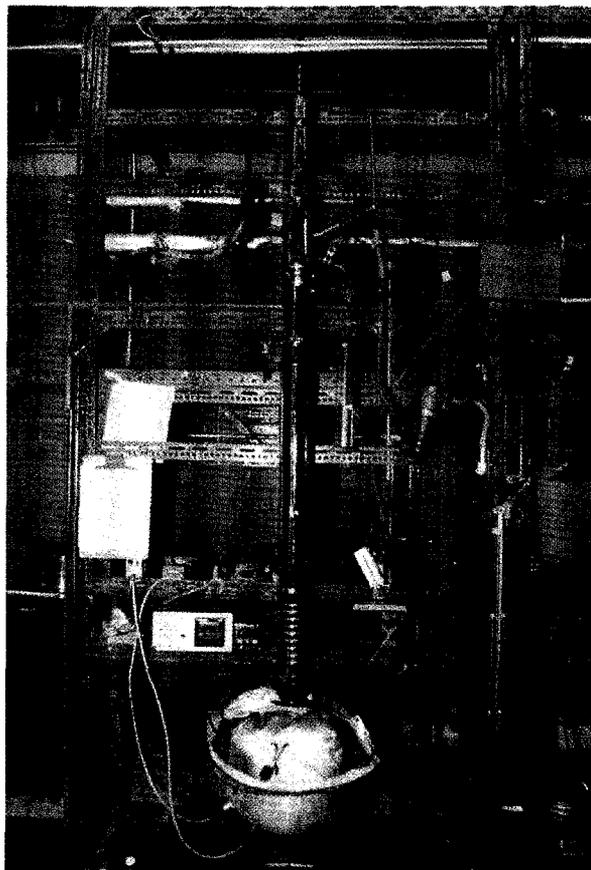


Fig. 8.3. Equipo de destilación piloto en los que se obtuvieron los distintos cortes para la evaluación de los secuestrantes

El proceso de destilación también se utilizó para evaluar la resistencia térmica del producto secuestrante de ácido sulfhídrico y los productos de reacción. Los resultados obtenidos fueron similares en el equipo piloto y en el equipo de laboratorio y solo se reporta el promedio de ambas evaluaciones. La Figura 8.4 muestra el equipo de destilación usado en laboratorio.

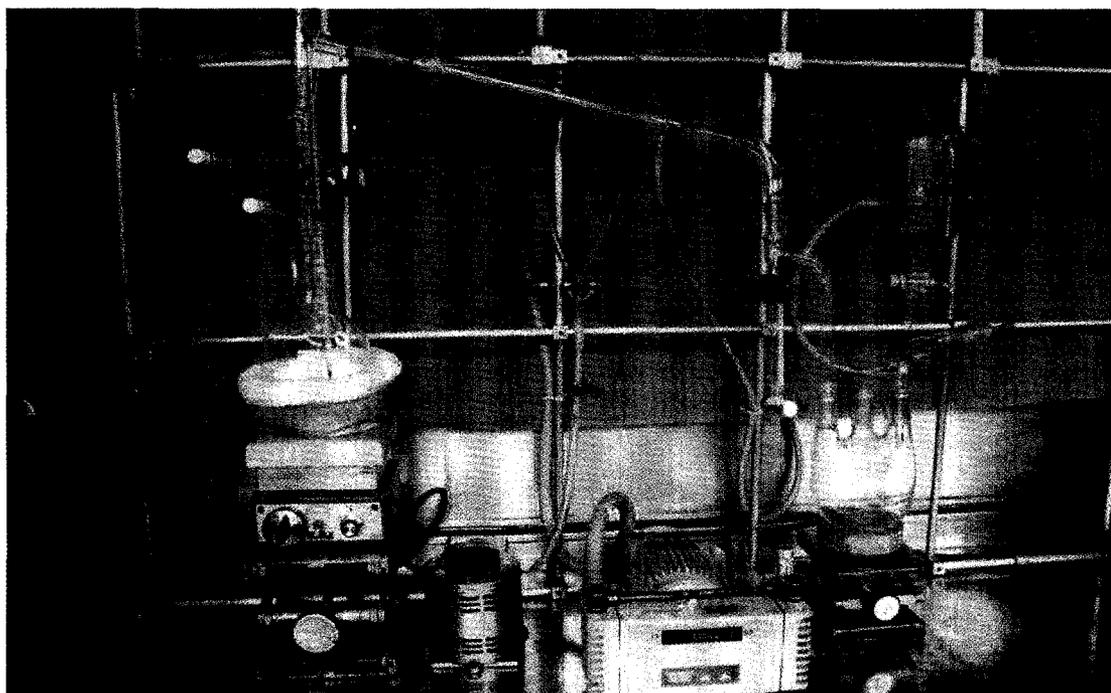


Fig. 8.4. Equipo para destilación en laboratorio donde se obtuvieron los distintos cortes para la evaluación del desempeño de los secuestrantes

Los resultados de las pruebas de evaluación se adjuntan en la Fig. 8.5.

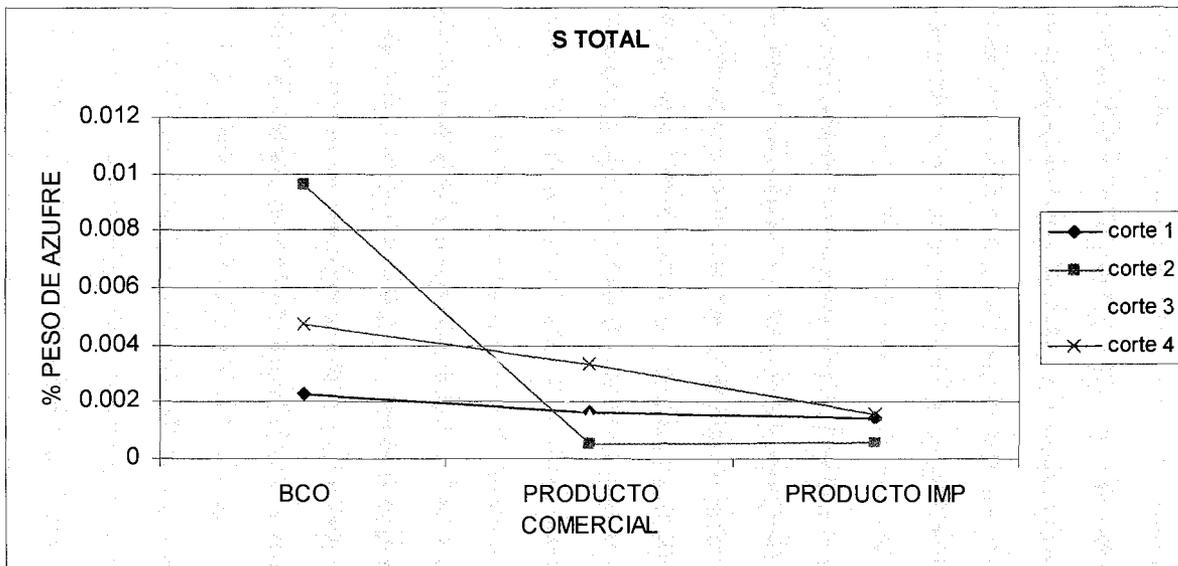


Fig. 8.5 Contenido de azufre total en los hidrocarburos utilizados para evaluar el comportamiento en los destilados de hidrocarburo de los secuestrantes comercial y del IMP y de un testigo de control (BCO) en los primeros cuatro cortes.

En la Fig. 8.5, se observa que el contenido de azufre total en cada uno de los cortes siempre se mantiene en niveles menores en los hidrocarburos tratados con respecto al blanco, el producto secuestrante del IMP es quien presenta menor contenido de azufre total en cada corte, por lo que observamos mayor eficiencia en el proceso de eliminación de ácido sulfhídrico en corrientes de hidrocarburos, con respecto a un producto comercial.

La importancia del control de H_2S y RSH en corrientes de aceite crudo, tanques de almacenamiento, etc., radica en los efectos nocivos que estos compuestos tienen en las líneas de transporte y equipos de proceso, tales como corrosión y emisión de olores desagradables o bien problemas con las regulaciones ambientales actuales propias del lugar en donde se llevan a cabo los procesos de refinación, almacenamiento y tratamiento de hidrocarburos en general.

Actualmente, con el fin de establecer un control en el contenido de estas sustancias, antes de salir de la planta, la gasolina proveniente de la FCCU sufre un tratamiento cáustico para la eliminación de H_2S y un tratamiento Merox para la eliminación de mercaptanos (RSH). El primero causa la mayor parte de corrosión en líneas y conductos por donde circula el producto y el segundo proporciona mal olor en los gases de combustión.

De acuerdo con normas de calidad establecidas por PEMEX, se especifica como concentración máxima 0ppm para H_2S y 10ppm para RSH, estos valores se alcanzan con el tratamiento cáustico. Los valores de concentración que excedan los límites establecidos para estos compuestos, obligan a una revisión en el tratamiento cáustico, principalmente en la concentración de la solución de sosa que puede no ser la adecuada, mientras que en el proceso Merox se revisa la cantidad de catalizador Merox que puede estar por debajo de la necesaria. El uso de aditivos secuestrantes de sulfuro de hidrógeno puede favorecer el desempeño del tratamiento cáustico y si la eliminación del contaminante es muy eficiente puede sustituirlo.

De acuerdo a lo anterior, se deduce que la aplicación de un secuestrante de H_2S , antes de estos dos métodos, ayuda en gran medida a liberar de contaminantes a la planta de tratamiento cáustico y planta de tratamiento Merox, de hecho, se tiene conocimiento que, una compañía americana está llevando a cabo un tratamiento con un secuestrante de H_2S en la gasolina de la planta FCCU con excelentes resultados, tales que, permitieron eliminar tanto a la planta de tratamiento cáustico como a la planta de tratamiento Merox.

8.4. Análisis de los Distintos Cortes de Destilación (Nitrógeno Amoniaco).

El nitrógeno amoniaco puede reaccionar y combinarse con el hidrógeno existente para formar amoniaco, el cual tiene el efecto de disolver las líneas de cobre de los instrumentos de control. Es por esto que se especifica en la legislación interna de PEMEX un valor máximo de 1,100ppm para este elemento.

Es importante, por lo tanto, evitar que el nitrógeno contenido en el secuestrante de ácido sulfhídrico y en las sales producto de reacción no contribuyan a aumentar esta especie química, ya que se eliminaría la corrosión por ácido sulfhídrico pero se aumentaría el ataque a las líneas de cobre de los instrumentos de control, lo que no reportaría un beneficio sustancial con el uso del secuestrante.

El nitrógeno total al que se hace referencia es el nitrógeno que viene asociado químicamente a los hidrocarburos, el cual, al descomponerse por el efecto térmico catalítico libera nitrógeno atómico que reacciona inmediatamente con el hidrógeno para formar amoniaco. En estas plantas es muy común que el amoniaco formado reaccione con los cloruros que vienen en las corrientes para formar cloruros de amonio, sales altamente incrustantes y corrosivas; el secuestrante de H₂S o sus productos de reacción no contribuyen a formar compuestos amoniacales ya que ni los reactivos ni los productos se descomponen para liberar nitrógeno en el proceso, en forma más precisa, se forman compuestos de amina y sales, las cuales tienen efecto como inhibidores de corrosión.

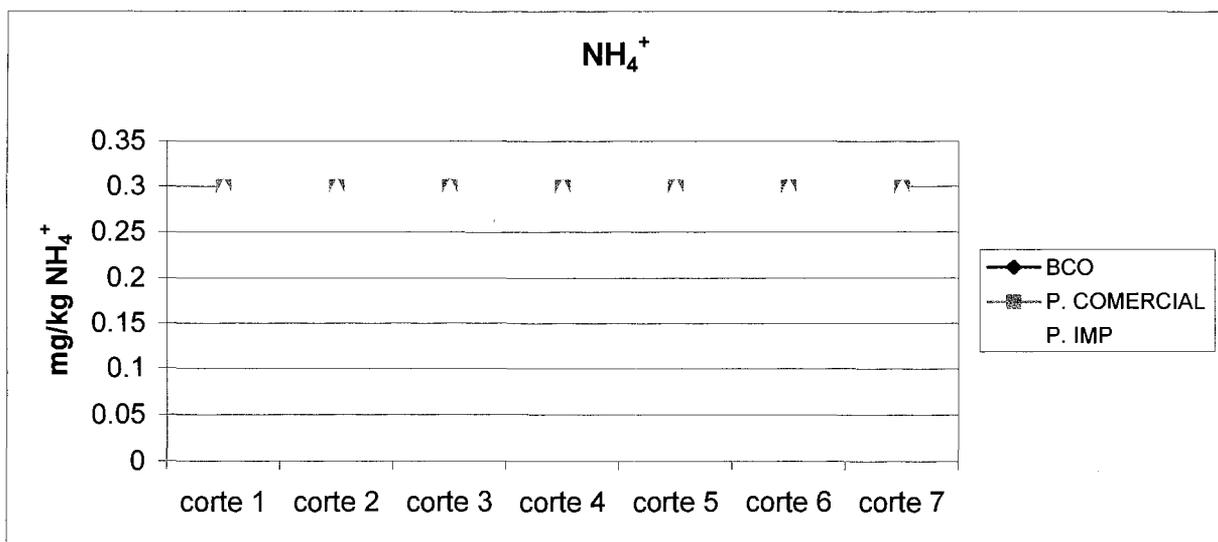


Fig. 8.6 Contenido de nitrógeno amoniaco en distintos tipos de secuestrante aplicado a hidrocarburos (p. comercial y p. IMP) contra un hidrocarburo sin tratar (BCO).

Los resultados de los análisis de nitrógeno amoniacal en los hidrocarburos tratados con un producto secuestrante comercial y el producto secuestrante de ácido sulfhídrico del IMP contra un hidrocarburo sin tratamiento que sirvió como testigo se presentan en la Fig. 8.6.

En la gráfica de la Fig. 8.6. se puede observar que no hay variación significativa del contenido de nitrógeno amoniacal en los hidrocarburos a los cuales se les agregó un producto secuestrante de ácido sulfhídrico con respecto a un hidrocarburo sin ningún producto secuestrante, lo que indica que el nitrógeno contenido en tales secuestrantes y los productos de la reacción de éste con los contaminantes no reacciona a lo largo del proceso para formar amoniaco, cuya presencia en el proceso se considera perjudicial.

CAPITULO 9. PROYECCIÓN DE LOS EFECTOS SOBRE LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO DE PETRÓLEO AL APLICARSE UN ADITIVO SECUESTRANTE DE H₂S.^{6,7}

9.1. Efectos Nocivos del H₂S en Cada una de las Fases de Tratamiento de Aceites Crudos de Hidrocarburo

En el presente capítulo se hace una revisión de los procesos ya mencionados en el Capítulo 2, en donde se analizan los puntos en los que pueden presentarse efectos nocivos tanto al proceso (corrosión o disminución de la actividad de los catalizadores) como a la salud e higiene del trabajo provocados por la presencia de H₂S .

9.1.1. Corrosión^{6,7}

La corrosión en los diversos equipos de refinería representa un grave problema tanto de seguridad como económico, ya que puede causar fallas graves en los equipos por el desgaste y debilitamiento del material de que están hechos, y debe realizarse un programa preventivo a los efectos que esta causa, o bien realizar sustituciones de los equipos para evitar los riesgos que implica.

A continuación se presenta un panorama general de los puntos en donde el sulfuro de hidrógeno causa corrosión en los equipos de refinería. Aún cuando la presencia de sulfuro de hidrógeno en los equipos y tuberías metálicos siempre tendrá como consecuencia la corrosión de tales equipos, se hace también un análisis de los riesgos potenciales de corrosión en los equipos por los efectos combinados de las sustancias químicas presentes en el proceso.

1) Desalado. En la operación de desalado se presenta corrosión debido a la presencia de sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, ácidos nafténicos (orgánicos) y otros contaminantes en el aceite crudo, de la misma forma, causa fallas en el equipo. Las sales de neutralización (cloruros de amonio y sulfuros), cuando se humedecen con agua de condensación, pueden causar corrosión.

2) Destilación. La sección del proceso de destilación que es susceptible a la corrosión incluye (pero no se limita a) el precalentador (por HCl y H₂S), el horno de precalentamiento y el intercambiador de fondo (por H₂S y compuestos sulfurados), la torre atmosférica y el horno de vacío (por H₂S, compuestos sulfurados y ácidos orgánicos), la torre de vacío (por H₂S y ácidos orgánicos) y el domo (por H₂S, HCl y agua). En donde se procesan crudos amargos, puede presentarse corrosión severa en la tubería del horno y en las dos torres, la de vacío y la atmosférica, en donde la temperatura del metal exceda los 230° C. El H₂S húmedo también puede causar fracturas en el acero. En donde se procesan crudos con alto contenido de nitrógeno puede formarse óxido de nitrógeno en las descargas de gas de los hornos. Los óxidos de nitrógeno son corrosivos al acero cuando condensan con el agua del proceso.

3) Rompimiento Térmico. En el rompimiento térmico (fragmentación térmica), cuando se procesan crudos amargos, puede presentarse corrosión en donde la temperatura del metal se encuentre dentro del intervalo de 230° C y 460° C. Cerca de 460° C el coque forma una capa protectora en el metal. El horno, los tambores de remojo, la parte baja de la torre y los intercambiadores de alta temperatura por lo general se afectan por la corrosión.

También puede presentarse corrosión por sulfuro de hidrógeno en la coquizadora cuando las temperaturas no se controlan apropiadamente arriba de 460° C.

4) Rompimiento Catalítico. Debido a las temperaturas de operación y la presencia de hidrógeno, el contenido de sulfuro de hidrógeno de la corriente de alimentación debe controlarse estrictamente al mínimo para reducir la posibilidad de corrosión severa. La corrosión por dióxido de carbono húmedo en áreas de condensación también debe considerarse. Cuando se procesan corrientes de alimentación altamente nitrogenada, el amoníaco y el sulfuro de hidrógeno pueden formar hidrosulfuro de amonio, el cual causa fuerte corrosión a temperaturas por debajo del punto de ebullición del agua.

5) Hidrotratamiento Catalítico. Muchos procesos como el hidrotratamiento catalítico, requieren que se les proporcione un continuo abastecimiento de hidrógeno. Debido a la temperatura de operación y a la presencia de hidrógeno, el contenido de sulfuro de hidrógeno en la corriente de alimentación debe ser estrictamente controlado al mínimo, con objeto de reducir la corrosión.

Puede formarse cloruro de hidrógeno y condensarse como ácido clorhídrico en las partes de la unidad con baja temperatura, así como hidrosulfuro de amonio en las unidades con temperatura y presión altas. Se necesita tomar precauciones cuando se extraiga el catalizador de la unidad coquizadora, para prevenir riesgo de fuego debido a los sulfuros de hierro.

6) Plantas de Gas. En las plantas de gas insaturado donde se manejan corrientes de alimentación de la FCCU, existe un riesgo potencial a la corrosión debido al sulfuro de hidrógeno húmedo así como por cianuros. Cuando las corrientes de alimentación provienen de la coquizadora es posible que se presente corrosión debida al sulfuro de hidrógeno y los depósitos en las secciones de alta presión de los compresores de gas debido a los compuestos de amonio.

En las plantas de gas saturado, puede presentarse corrosión debido al sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, y otros compuestos que resultan de un tratamiento previo.

Las corrientes que contienen amoníaco deben secarse antes de procesarse. Deben utilizarse aditivos en la absorción de aceite para proteger los intercambiadores de calor. Deben utilizarse inhibidores para controlar la corrosión en los domos de los sistemas.

Como puede observarse, la corrosión ocasionada por el efecto combinado del sulfuro de hidrógeno con algunos otros compuestos provenientes del proceso de refinación en las diversas plantas representa un grave problema, por lo que la eliminación y control del contenido de este contaminante en las cargas a estas plantas es indispensable para implementar mejoras tanto económicas como operativas en el proceso.

La disminución de azufre en las cargas a las plantas de refinación no solo impacta favorablemente en el control de la corrosión, también tiene efecto en el control ambiental ya que se disminuyen en gran cantidad las emisiones de óxidos de azufre que son muy agresivas al ambiente.

La proyección de los beneficios obtenidos por disminución de la corrosión se presenta en la sección 9.3.2 del presente trabajo, aquí se calcula la disminución del desgaste de material en las tuberías y equipos de refinación.

9.1.2. Efectos Nocivos a la Salud.^{6,7}

Aún cuando la mayoría de los procesos se llevan a cabo en sistemas cerrados lo que reduce en forma significativa el riesgo de exposiciones a agentes nocivos para la salud, estas pueden presentarse cuando se abran los recipientes en operaciones de mantenimiento a los equipos o cuando se presenten fugas.

Algunos de los efectos nocivos a la salud pueden reducirse mediante practicas seguras de trabajo y uso de equipo de protección personal apropiado debido a la exposición a químicos y otros contaminantes como el calor y el ruido durante los proceso de muestreo, inspección, mantenimiento, etc.

1) Desalado. Cuando se desalan crudos amargos, se opera con temperaturas elevadas, y es entonces cuando puede presentarse el sulfuro de hidrógeno. Existe la posibilidad de exponerse al amoniaco, desemulsificantes químicos secos, cáusticos, y/o ácidos durante su operación.

2) Destilación. Cuando se procesan crudos amargos (con alto contenido de azufre) existe una exposición potencial al sulfuro de hidrógeno en los siguientes equipos:

El precalentador y el horno, la zona de flash en la torre y el sistema de domo, el horno de vacío y torre, y el intercambiador de fondo. Puede presentarse ácido clorhídrico en el intercambiador de precalentamiento, zonas altas de la torre y domo.

El agua de desecho puede tener sulfuros solubles en agua en altas concentraciones y otros compuestos solubles en agua, tales como amoniaco, cloruros, fenol, mercaptanos, etc. dependiendo de la corriente de alimentación del crudo, y de los tratamientos químicos.

3) Rompimiento Térmico. En el proceso rompimiento térmico (fragmentación térmica) se presentan potenciales riesgos a la salud producidos por la exposición a gases contaminantes tales como el sulfuro de hidrógeno y el monóxido de carbono y trazas de aromáticos polinucleares asociados con la operación de coquización.

4) Rompimiento Catalítico. Puede ocurrir una exposición a sulfuro de hidrógeno y/o monóxido de carbono durante una purga de producto o vapor.

La regeneración catalítica involucra una remoción de vapor y decoquizado, produce corrientes de fluidos de desecho que pueden contener cantidades variables de hidrocarburos, fenol, amoniaco, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y otros materiales dependiendo de las corrientes de alimentación, crudos y procesos.

5) Hidrorompimiento. Hay una exposición potencial a emisiones de hidrocarburos, gases y vapor, fugas por alta presión de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno.

Puede haber fugas de cantidades importantes de monóxido de carbono durante la regeneración del catalizador y su recarga. La eliminación de vapor del catalizador y la regeneración crean corrientes de desecho que contiene agua amarga y amoniaco.

6) Reformación Catalítica. Hay una exposición potencial al sulfuro hidrógeno y al benceno si ocurre alguna fuga. Pueden presentarse pequeñas emisiones de monóxido de carbono y sulfuro de hidrógeno durante la regeneración del catalizador.

7) Hidrotratamiento Catalítico. Hay un riesgo potencial de exposición a sulfuro de hidrógeno o hidrógeno gaseoso en caso de una fuga o amoniaco si hay una fuga de agua amarga o una salpicadura. También puede presentarse fenol si se procesan corrientes de alimentación de alto punto de ebullición.

8) Tratamiento y Endulzamiento. Existe un riesgo potencial de exposición a sulfuro de hidrógeno, cáusticos (hidróxido de sodio), cáusticos desgastados, catalizador desgastado (Merox), polvo de catalizador y agentes endulzantes (carbonato de sodio y bicarbonato de sodio).

9) Planta de Amina. Hay una exposición potencial a compuestos de amina, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

10) Planta de Gas saturado. Hay un riesgo potencial de exposición a sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, y otros productos tales como dietanolamina o hidróxido de sodio, que pueden ser arrastrados de un tratamiento previo.

11) Producción de Asfalto. Si llega a ocurrir una fuga, hay un riesgo potencial de exposición a residuos y asfalto. El vapor condensado del flujo de aire en el proceso de asfalto puede también contener contaminantes. Existe el riesgo potencial de exposición al sulfuro de hidrógeno y al dióxido de azufre en la producción de asfalto.

12) Intercambio de calor. Dependiendo del combustible, operación del proceso y diseño de de la unidad, hay un riesgo potencial de exposición al sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos, sedimento en la alimentación de vapor de agua del hervidor y químicos tratadores de agua.

El agua de las torres de enfriamiento puede contaminarse por los materiales de proceso, y por subproductos incluyendo dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, y dióxido de carbono.

Como puede observarse, los riesgos a la salud en planta son potenciales, pero no por esto son menos peligrosos. La toxicidad del sulfuro de hidrógeno ya ha sido indicada, por lo que puede deducirse que una disminución del contenido de azufre en las cargas a las plantas redundará siempre en beneficio de la seguridad e higiene en el ambiente de trabajo.

La proyección de los beneficios obtenidos por el uso de un secuestrante de ácido sulfhídrico en el ambiente se muestra en la sección 9.3.1 del presente trabajo, se toman datos obtenidos en la prueba industrial de la Planta Deshidratadora de Arenque en Ciudad Madero Tamaulipas. Se calcula la disminución de emisiones de sulfuro de hidrógeno al ambiente provenientes del tanque deshidratador.

9.2. Envenenamiento de Catalizadores ³⁰

Algunas sustancias tienen la característica de modificar la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo en un medio catalítico, ya sea modificando la capacidad del catalizador para intervenir en la reacción, o bien afectando el área específica del mismo, de cualquier manera, cuando alguna de estas razones se presenta, la eficiencia de la reacción se ve considerablemente disminuida; en estos casos se dice que el catalizador está envenenado, o que la reacción se ha inhibido por efecto de sustancias químicas extrañas a la reacción.

En el proceso de hidrodesulfuración se produce sulfuro de hidrógeno. Se ha observado que las altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno en las corrientes de carga tienen como efecto inhibir la reacción de hidrodesulfuración, esto dependiendo del tipo de corriente de alimentación y de las condiciones de reacción, por lo que se considera que el sulfuro de hidrógeno actúa como veneno para esta reacción.

El catalizador más común disponible comercialmente es de Co-Mo/ γ -Al₂O₃. El uso óptimo de este catalizador de desulfuración requiere una presión parcial de

hidrógeno relativamente alta. Las experiencias comerciales han mostrado que el efecto del sulfuro de hidrógeno en reacciones de hidrotratamiento se presenta a partir de 2% mol de sulfuro de hidrógeno en el gas. Esto ocurre debido a que el sulfuro de hidrógeno se absorbe en la superficie del catalizador y compite por el mismo sitio con los compuestos sulfurados de la corriente de alimentación.

9.2.1. Influencia de las Condiciones de Operación en el Contenido de Azufre, Nitrógeno y Aromáticos en las Corrientes de Salida en Ausencia de Sulfuro de Hidrógeno.

La reacción de hidrodeshulfuración es exotérmica y esencialmente irreversible bajo las condiciones de reacción empleadas industrialmente (340 – 425° C y 54 Kg/cm²).

El efecto combinado de la temperatura y el LHSV en el contenido del producto de azufre, nitrógeno y aromáticos para un 0% vol de sulfuro de hidrógeno en el gas se presenta en la Fig. 9.1. De ella se pueden hacer las siguientes observaciones con respecto al contenido de azufre: si se varía la temperatura de operación, se observa un decremento en el contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos, específicamente cuando se incrementa la temperatura de reacción.

Si se varía el espacio velocidad se encuentra que un decremento en el LHSV da como resultado el mejoramiento de la calidad del producto de hidrotratamiento.

El contenido de azufre en los productos de hidrotratamiento es aproximadamente proporcional al LHSV y por lo tanto al tiempo de contacto.

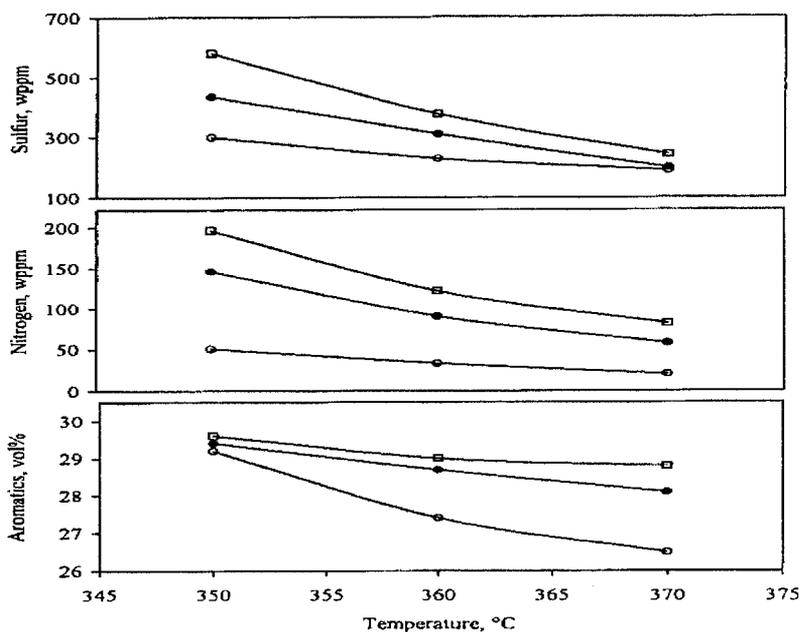


Fig. 9.1. Efectos de la Temperatura y LHSV en contenido de azufre, nitrógeno, y productos aromáticos para 0% en volumen de sulfuro de hidrógeno en gas (○) LHSV = 1 h⁻¹, (●) LHSV = 1.5 h⁻¹, (□) LHSV = 2 h⁻¹

9.2.2. Influencia de la concentración del sulfuro de hidrógeno en la eliminación de azufre, nitrógeno y aromáticos.

El efecto combinado de la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas y la temperatura de reacción a 1.0 y 2.0 de LHSV en el contenido del producto de azufre, nitrógeno y aromáticos se presenta en las Figs. 9.2 y 9.3, respectivamente.

El efecto inhibitor del sulfuro de hidrógeno en el contenido del producto de azufre, nitrógeno y aromáticos es bajo a temperaturas altas. A bajas temperaturas, el efecto del sulfuro de hidrógeno en la eliminación de contenido de azufre es más importante cuando la concentración de sulfuro de hidrógeno se modifica (Fig. 9.2.)

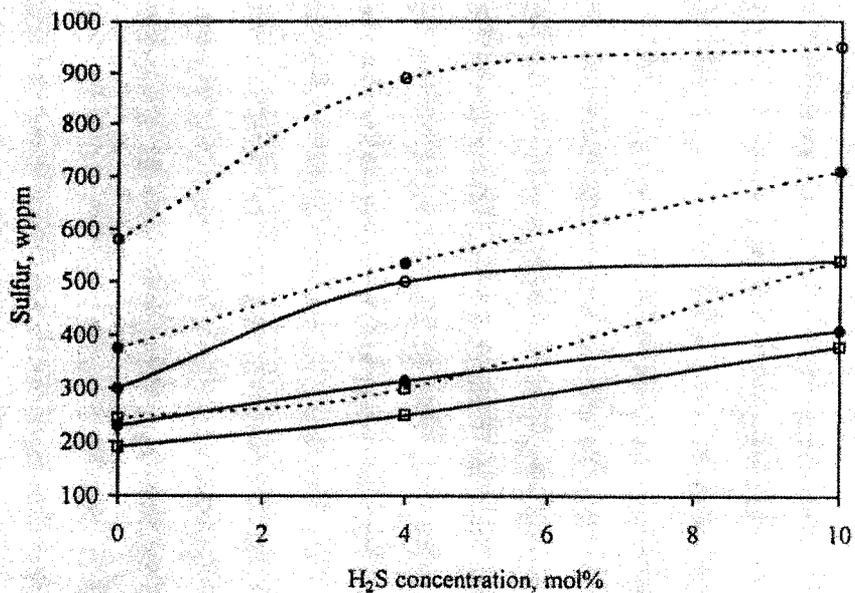


Fig.9.2. Efecto de la concentración de sulfuro de hidrógeno en gas en el contenido de azufre en producto (○) 350° C, (●) 360° C, (◻) 370° C, (—) LHSV = 1 h⁻¹, (---) LHSV = 2 h⁻¹

El contenido de nitrógeno (Fig. 9.3.) y de aromáticos (Fig.9.4.) en el producto prácticamente no se afecta por la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas.

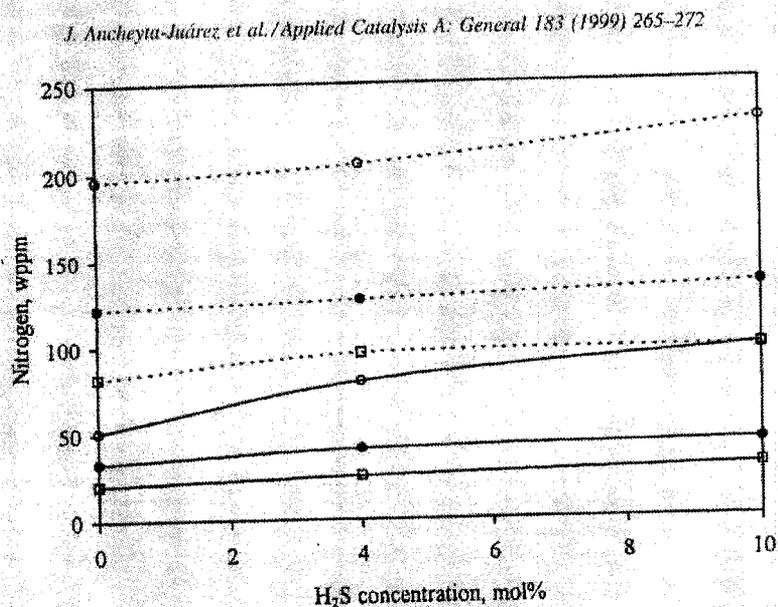


Fig.9.3. Efecto de la concentración de sulfuro de hidrógeno en gas en el contenido de nitrógeno en producto (○) 350° C, (●) 360° C, (◻) 370° C, (—) LHSV = 1 h⁻¹, (---) LHSV = 2 h⁻¹

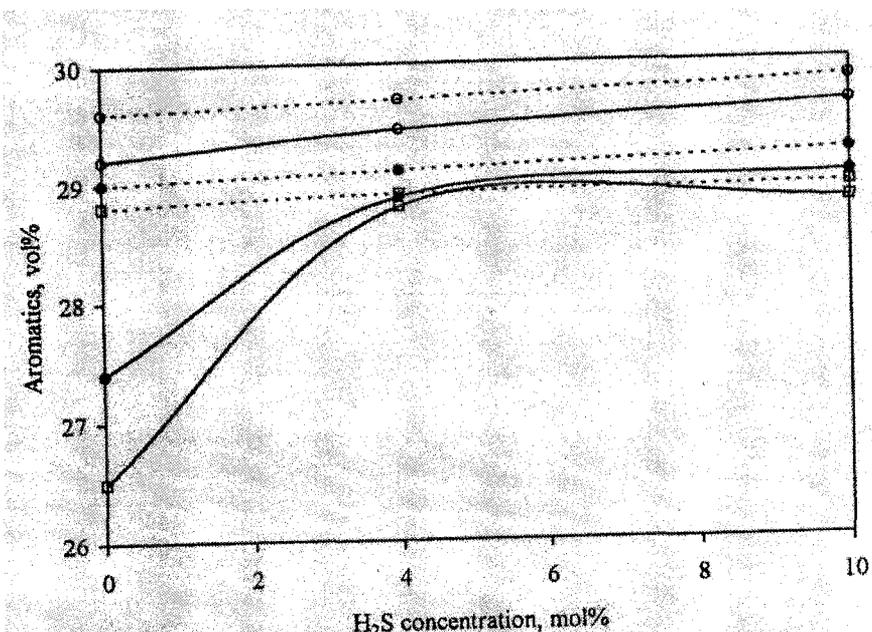


Fig. 9.4. Efecto de la concentración de sulfuro de hidrógeno en gas en el contenido de aromáticos en producto (○) 350° C, (●) 360° C, (□) 370° C, (—) LHSV = 1 h⁻¹, (---) LHSV = 2 h⁻¹

Las diferentes funcionalidades del hidrotratamiento catalizado se afectan por el sulfuro de hidrógeno en diferentes niveles, este efecto depende de la corriente de alimentación y de las condiciones de reacción.

Se han llevado a cabo estudios con respecto al efecto del sulfuro de hidrógeno en las reacciones de hidrogenación, estos estudios encontraron que las reacciones de hidrogenación estaban inhibidas significativamente por el sulfuro de hidrógeno, especialmente la reacción de hidrogenación.

El sulfuro de hidrógeno tiene el efecto, en el proceso, de inhibir el comportamiento adecuado del catalizador en la reacción ya que las moléculas de sulfuro de hidrógeno compiten con las otras moléculas sulfuradas por la superficie activa del catalizador. Los beneficios obtenidos por el uso de un secuestrante de sulfuro de hidrogeno en el proceso pueden calcularse por medio de la disminución del agotamiento del catalizador, lo que da como resultado un beneficio económico, ya que el catalizador tiene una vida útil más prolongada.

No se cuenta con datos estadísticos acerca de tal prolongación de vida útil debido a la disminución de sulfuro de hidrógeno en las corrientes de alimentación a las plantas de refinación.

9.3. Beneficios Obtenidos por la Disminución del Contenido de H₂S en las Distintas Fases del Proceso de Aceites Crudos de Hidrocarburo

9.3.1 Reducción de Emisión de Óxidos de Azufre en Combustibles Residuales Debido al Uso del Aditivo Secuestrante de Ácido Sulfhídrico.

Tomando como referencia el combustoleo utilizado en las Plantas Combinada 1, Combinada 2 y Generación de Fuerza, de la Refinería Ing. Héctor Lara Sosa en Cadereyta Jiménez, N. L.

Combinada 1	629.39 Bbls/día	=	100 073 L/día
Combinada 2	618.30 Bbls/día	=	98 304 L/día
Fuerza	2436.70 Bbls/día	=	378 435L/día
Total	3684.34 Bbls/día	=	585 817L/día

El peso específico del combustoleo es 0.9912.

Combinada 1	99 192.35 Kg/día
Combinada 2	99 192.35 Kg/día
Fuerza	375 104.77 Kg/día
Total	571 741.60 Kg/día

De acuerdo a análisis experimentales, el contenido de azufre que reacciona con el producto secuestrante de H₂S en el combustoleo es, aproximadamente, 1.412% en peso. Por lo que el azufre que reacciona con el producto es:

Combinada 1	1400.6 Kg/día
Combinada 2	1375.9 Kg/día
Fuerza	5296.5 Kg/día
Total	8073.0 Kg/día

El secuestrante de H₂S tiene una eficiencia global de eliminación de azufre reactivo de al menos 85% a una dosificación de 250 ppm, por lo que solo el 15% de azufre reactivo permanece en el petróleo de alimentación a refinería.

Suponiendo una disminución equivalente a la del petróleo crudo en los productos de destilado se tiene entonces un total de 1211Kg/día de azufre en el combustoleo.

De acuerdo a datos estadísticos obtenido en la refinería, el azufre total en el combustoleo es 3.6% en peso, lo que representa 20582.7Kg/día.

Aplicando el producto secuestrante de H₂S, se tiene una disminución de, aproximadamente, 13724 Kg/día de óxidos de azufre emitidos a la atmósfera.

9.3.2 Beneficios Obtenidos por la Aplicación del Aditivo Secuestrante en la Planta Deshidratadora de Arenque. Beneficios por Disminución de la Corrosión.

1) Corrosión máxima permitida por PEMEX 5mpy

1.1) Conversión de mpy a g/m²h

$$g/m^2h = C (k_1 g/m^2h/ k_2 mpy)$$

Donde ki = constante de proporcionalidad

$$Kg/m^2h = 1.00 \times 10^4 \times D$$

$$D = 7.86 g/cm^3$$

$$k g/m^2h = 78600$$

$$kmpy = 3.45 \times 10^6$$

$$g/m^2h = 5 \times 78600 / (3.45 \times 10^6) = 0.1139 g/m^2h$$

1.2) Equivalente longitudinal de área

$$\phi_{nom} = 24'' \quad A = 1 m^2$$

$$\phi_{int.} = 1.8855ft \times 0.3048m/ft = 0.5747m$$

$$L = A/\pi\phi_{int} = (1)/(\pi \times 0.5747) = 0.5538m$$

2) Tomando una base de cálculo de 10Km de tubería:

Equivalente superficial de 10km de tubería

$$1 m^2/0.5528m \times 10\,000 m = 18057 m^2$$

3) Pérdida de masa por hora en la longitud base:

$$18057 \text{ m}^2 \times 0.1139 \text{ g/ m}^2\text{h} = 2056.69\text{g/h}$$

4) Masa corroída por día en la longitud base

$$2.05 \text{ Kg/h} \times 24\text{h/día} = 49.36 \text{ Kg/día}$$

5) Suponiendo que el 20% de la corrosión es causada por ácido sulfhídrico

$$49.39\text{Kg/día} \times 0.2 = 9.87 \text{ Kg/día}$$

6) Masa corroída por ácido sulfhídrico por año en el tramo base

$$9.87 \text{ Kg/día} \times 365 \text{ día/año} = 3603.33\text{Kg/año}$$

7) Costo del metal corroído en 10Km de tubería en un año

Considerando un precio del metal para tubería y equipos de \$24.8/Kg

$$3603.23 \times 24.8 = 89362 \text{ \$/año}$$

8) El producto secuestrante de ácido sulfhídrico tiene una eficiencia mínima de 80% a 250ppm. En base a esta consideración, la masa corroída por año si se utiliza un producto secuestrante es:

$$3603.33 \times 0.2 = 720.66\text{Kg/año.}$$

9) Costo del metal corroído en 10km de tubería aplicando un aditivo secuestrante de H₂S en 10Km de tubería.

$$720.66 \times 24.8 = 17\,872.5 \text{ \$/año}$$

10) Ahorro por uso de un secuestrante de H₂S en 10Km de tubería.

$$89\,362.76 - 17\,876.51 = 71\,490.25 \text{ \$/año por cada tramo de 10km de tubería o área equivalente.}$$

9.3.3. Otros Beneficios por la Aplicación de un Aditivo Secuestrante de Ácido Sulhídrico.^{31, 32}

Para proteger la calidad del aire en el ambiente es necesario controlar la emisión de contaminantes a la atmósfera, en beneficio de la salud y bienestar de la población y de preservar el equilibrio ecológico en las regiones donde se ubican instalaciones industriales.

En los procesos de extracción, distribución, y refinación de petróleo se genera gas ácido, cuyos componentes principales son dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, que, como ya se ha mencionado, es un gas de muy elevada toxicidad, por lo que se hace necesario evitar su liberación a la atmósfera.

En la actualidad existen diversos sistemas para el control de estas emisiones, de los cuales el más utilizado es el que se basa en la recuperación de los compuestos de azufre y por medio de reacción química transformarlos a azufre elemental en plantas recuperadoras de azufre, las cuales emiten a la atmósfera sólo una fracción de azufre remanente, en forma de dióxido de azufre y trazas de ácido sulfhídrico.

La emisión masiva de estos agentes contaminantes a la atmósfera deteriora la calidad del aire, lo que hace necesario en los procesos cumplir con una eficiencia mínima de recuperación de azufre, de tal manera que se asegure la calidad del aire, la conservación del equilibrio ecológico y la protección al ambiente.

Es por esto que, se han emitido algunas regulaciones y normas para el control de tales emisiones, aún cuando no son aplicables a plantas desulfuradoras que contribuyen de manera importante con tales emisiones. Sin embargo, la exclusión de estas plantas no evita el deterioro a la salud y medio ambiente, por lo que es conveniente que cualquier fuente que presente emisiones de este tipo reduzca al mínimo la concentración de estos contaminantes y sea contemplada dentro de la legislación con el fin de asegurar una actitud amigable con el ambiente.

La Dirección General de Manejo Integral de Contaminantes ha establecido, en el Primer Listado de Actividades Altamente Riesgosas, dentro de sus acuerdos que se considera el manejo de 10Kg o más de ácido sulfhídrico en estado gaseoso una actividad altamente riesgosa por la magnitud o gravedad de los efectos que puedan generar en el equilibrio ecológico y el ambiente.

El criterio adoptado para determinar cuáles actividades deben considerarse como altamente riesgosas se fundamenta en que la acción o conjunto de acciones, ya sean de origen natural o antropogénico, estén asociadas con el manejo de sustancias con propiedades inflamables, explosivas, tóxicas, reactivas, radioactivas, corrosivas o biológicas, en cantidades tales que, en caso de producirse una liberación, sea por fuga o derrame de las misma o bien una explosión, ocasionaría una afectación significativa al ambiente, a la población o a sus bienes.

Por lo tanto, se hace necesario determinar la cantidad mínima de esta sustancia peligrosa con las propiedades antes mencionadas, que en cada caso, convierte su producción, procesamiento, transporte, almacenamiento, uso o disposición final, en actividades que, de producirse una liberación, sea por fuga o derrame de las mismas, vía atmosférica, provocarían la presencia de límites de concentración superiores a los permisibles, en un área determinada por una franja de 100 metros en torno de las instalaciones, o medios de transporte, y en el caso de la formación de nubes explosivas, la existencia, de ondas de sobrepresión. A esta cantidad mínima de sustancia peligrosa, se le denomina cantidad de reporte.

Para la evaluación de todas las ventajas económicas que representa la aplicación de un aditivo secuestrante de ácido sulfhídrico debe tomarse en cuenta que la disminución en fase gaseosa de la concentración de tal contaminante, nos representa ventajas en los siguientes aspectos:

a) Disminución de multas y penalizaciones que se derivan de las normas y leyes vigentes con respecto a la emisión de contaminantes y se evita en lo posible que las actividades que se relacionan con la exposición al ácido sulfhídrico sean en la medida de lo posible, consideradas como poco riesgosas.

b) Disminución del desgaste del catalizador debido a que el ácido sulfhídrico en fase gaseosa compite en las camas catalíticas con los compuestos organo-sulfurados en la reacción de hidrosulfuración, por lo que disminuye la actividad del catalizador con una mayor rapidez que si solo se trataran corrientes con compuestos organo-sulfurados. La sustitución o renovación de los catalizadores a intervalos de tiempo más largos, representa una ventaja económica de cuya magnitud nos podemos dar una idea por los cálculos de beneficios por paros programados y de emergencia anteriores.

CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES

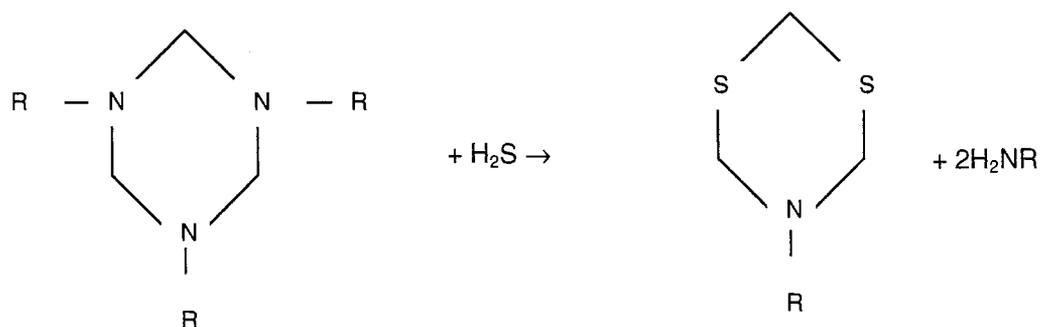
En la presente Tesis se formuló una composición soluble en agua que funciona como secuestrante de ácido sulfhídrico, dicha composición es aplicable en petróleo sin refinar, el cual se transporta a través de ductos hacia las refinerías, pudiendo también aplicarse en algunas otras corrientes de hidrocarburo.

Esta composición reacciona principalmente con el ácido sulfhídrico y en menor proporción con algunos compuestos de azufre presentes en tales corrientes de hidrocarburo, formando como producto de la reacción, una sal estable, soluble en agua; esta sal al permanecer en solución acuosa evita la emisión de sulfuro de hidrógeno al ambiente que, de otra forma, se presenta.

Al reaccionar con el ácido sulfhídrico, neutraliza la acidez de las corrientes de aceite crudo provocada por el ácido sulfhídrico, disminuyendo de esta manera la corrosión en tuberías.

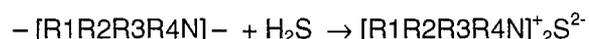
Al separar las sales producto de la reacción en la fase acuosa, se evita la presencia de sulfuro de hidrógeno en los productos de refinación de los aceites crudos. De esta manera, se presenta un importante ahorro económico al evitar el ataque a tuberías y equipo en el proceso de transporte y refinación, así como un proceso más limpio y amigable con el ambiente al evitar la emisión de gases tóxicos como el sulfuro de hidrógeno y gases producto de la combustión de hidrocarburos que contengan azufre.

El producto secuestrante de ácido sulfhídrico se basa en la mezcla de dos familias químicas principalmente, estas son: triazinas y resinas poliamínicas. La reacción que se lleva a cabo entre el componente de la familia de las triazinas en el producto secuestrante de ácido sulfhídrico y el ácido sulfhídrico se describe por medio de la ecuación:



La sal formada en esta reacción es una sal estable incluso a condiciones de reacción severas (alta temperatura) y soluble en agua, lo que permite separarla de la corriente de hidrocarburo con la salmuera que se produce en la deshidratación o en el agua que se utiliza para lavado en el proceso de desalado cuando se lleva a refinación.

La reacción que se lleva a cabo entre el componente de la familia de las resinas poliamínicas, se describe por medio de la siguiente ecuación, en donde solo se indica una parte de la molécula de la resina que representa a la parte reactiva en el producto secuestrante de ácido sulfhídrico y el ácido sulfhídrico:



La sal formada en esta reacción es una sal estable y soluble en agua, lo que permite separarla de la corriente de hidrocarburo con la salmuera que se produce en la deshidratación o en el agua que se utiliza para lavado en el proceso de desalado cuando se lleva a refinación.

Esta composición tiene como ventaja, con respecto a compuestos comerciales, que utiliza una dosificación cuatro veces menor sin diferencia significativa en el costo del producto, lo que significa un beneficio económico debido a la diferencia entre la eficiencia de los productos, al comparar la cantidad de producto necesaria para reducir el contenido de ácido sulfhídrico en las corrientes de hidrocarburo hasta el mismo nivel, se utilizan cantidades menores del aditivo desarrollado en este trabajo.

El uso práctico del secuestrante de ácido sulfhídrico se realiza en dosificaciones del orden de 300 ppm vol/vol, que son suficientes para reaccionar con una gran parte del contaminante contenido en las corrientes de aceite crudo, hasta proporcionar una eficiencia mínima de 85% en la reacción.

Las condiciones de reacción del producto secuestrante de ácido sulfhídrico y el ácido sulfhídrico se muestran en la Tabla 9.1.

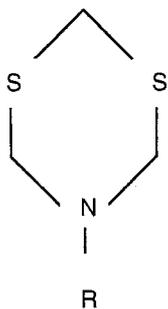
Tabla 9.1 Condiciones de reacción entre el producto secuestrante y el ácido sulfhídrico

CONDICIONES DE REACCIÓN	VALORES PROMEDIO
Temperatura	Ambiente
Presión	Atmosférica
Dosificación	Hasta 300ppm
Agitación	Vigorosa
Tiempo de Reacción	6 o 24 horas

Las condiciones de reacción aseguran una eficiencia de mínima del 80% de eliminación de sulfuro de hidrógeno al aplicar el producto secuestrante de ácido sulfhídrico y, en caso necesario, requiere de un mínimo de modificaciones a las instalaciones de la planta en donde se realizará tal aplicación.

Los productos de la reacción son sales estables solubles en agua cuya fórmula química se indica, lo que permite la separación de azufre de las corrientes de hidrocarburo que van a ser tratadas en refinería.

Los productos de la reacción son de baja toxicidad con respecto al sulfuro de hidrógeno, por lo tanto de menor riesgo para la salud y el medio ambiente.



A1. Surfactantes

Los surfactantes pueden clasificarse de muchas maneras. Uno de los esquemas más comunes se basa en la aplicación que estos tienen; así los surfactantes pueden ser emulsificantes, agentes espumantes, agentes humectantes, dispersantes, etc.

Los surfactantes también pueden clasificarse de acuerdo a algunas características físicas, tales como, solubilidad en agua o aceite o estabilidad en entornos difíciles. Alternativamente, algunos aspectos específicos de la estructura química de los materiales en cuestión pueden utilizarse como la base primaria de clasificación. El esquema más utilizado a partir de un punto de vista general, es el que está basado en la estructura química total de los materiales en cuestión. En tal sistema de clasificación es fácil relacionar las estructuras químicas con la actividad interfacial y de esta manera desarrollar algunas reglas generales de la estructura del surfactante y su forma de trabajo.

La clasificación estructural más simple es aquella en la cual el tipo primario está determinado por la naturaleza funcional solubilizante (el grupo lipofílico o el hidrofílico en sistemas acuosos). Con cada clasificación primaria por solubilización existen subgrupos de acuerdo a la naturaleza de la parte lipofóbica.

En sistemas acuosos - oleosos, los cuales constituyen un gran número de aplicaciones de surfactante, el grupo hidrofóbico generalmente incluye un radical de hidrocarburo de cadena larga. El grupo hidrofílico sería un ión o un grupo altamente polar que pueda darle a la molécula solubilidad en agua.

La clasificación química más utilizada de agentes superficialmente activos se basa en la naturaleza del hidrófilo, con subgrupos que están definidos por la naturaleza del hidrófobo. Los cuatro grupos generales de surfactantes se definen como sigue:

1. Aniónicos, con el grupo hidrofílico cargado negativamente como un grupo carboxilo (RCOO^-), sulfonato (RSO_3^-) o sulfato (ROSO_3^-).
2. Catiónicos con una carga positiva en el hidrófilo, por ejemplo halogenuros de amonio cuaternario ($\text{R}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$).
3. No iónicos no tiene carga, pueden ser solubles en hidrocarburo o en agua dependiendo de su valor de HLB (balance hidrofílico lipofílico)
4. Anfotéricos en los cuales la molécula contiene o puede contener cargas, positiva y negativa como las sulfobetaínas, $\text{RN}^+ (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$.

Los grupos solubilizantes de los surfactantes caen dentro de dos categorías generales: los que se ionizan en solución acuosa (o solventes altamente polares) y los que no. La definición de que parte de una molécula es el grupo solubilizante depende del sistema de solvente que se emplee. En agua, la solubilidad se determinará por la presencia de un radical iónico o altamente polar mientras que en sistemas orgánicos el grupo activo (en términos de solubilidad) será el radical orgánico. Esto es importante para definir el sistema completo bajo la consideración de los diferentes tipos de surfactantes.

La funcionalidad de los hidrófilos ionizados se deriva de su fuerte carácter ácido o básico el cual permite la formación de sales altamente ionizadas en la neutralización. Los grupos hidrofílicos no iónicos tienen funcionalidades o grupos elementales que son individualmente clasificados como hidrófilos pero tienen un efecto aditivo para incrementar su número en una molécula incrementando su efecto solubilizante.

Los grupos hidrofílicos más comunes encontrados en surfactantes se encuentran en la Tabla A1 donde R designa algunos grupos hidrofóbicos apropiados para dar actividad superficial, M es un catión orgánico o inorgánico, y X es un anión (haluro, acetato, etc.).

Tabla A1. Grupos hidrofílicos más comunes encontrados en surfactantes disponibles comercialmente.

Sulfonato	$R-SO_3-M^+$
Sulfato	$R-OSO_3-M^+$
Carboxilato	$R-COO-M^+$
Fosfato	$R-OPO_3-M^+$
Amonio	$R_xH_yN+X^-$ ($x= 1-3, y= 4-x$)
Amonio cuaternario	R_4N+X^-
Betaínas	$RN+(CH_3)_2CH_2COO^-$
Sulfalbetaínas	$RN+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$
Polioxietileno (POE)	$R-OCH_2CH_2(OCH_2CH_2)NOH$
Polioles	Sucrosa, sorbitan, glicerol, etilenglicol, etc.
Polipéptidos	$R-NH-CHR-CO-NH-CHR'-CO-...-CO_2H$
Poliglicidil	$R-(OCH_2CH[CH_2OH]CH_2)_n...-OCH_2CH[CH_2OH]CH_2OH$

El grupo hidrofóbico más común usado en surfactantes es el radical hidrocarburo teniendo entre ocho y veinte átomos de carbono. La siguiente lista muestra las fuentes más importantes de grupos hidrofóbicos.

Ácidos grasos naturales. Obtenidos principalmente de esteres triglicéridos. Los miembros mas utilizados del grupo tienen de 12 a 18 átomos de carbono. Las cadenas usualmente están saturadas, asimismo, se usan algunos ejemplos insaturados (especialmente el ácido oleico). Las cadenas usualmente tienen ramificaciones muy pequeñas o sustituciones de heteroátomos.

Parafinas. Estos materiales se obtienen a partir de destilados de petróleo que tienen un punto de ebullición mayor que las gasolinas. Son materiales normalmente saturados de 10 a 20 átomos de carbono. La mezcla normalmente contiene muchos isómeros ramificados, algunos materiales cíclicos, y aromáticos.

Olefinas. El intervalo de olefinas para surfactantes (C_{10} - C_{20}) se sintetiza generalmente por oligomerización del etileno o propeno, o por crackeo de fracciones de petróleo con mayor peso molecular. Pueden ser olefinas terminales (alfa) o con instauraciones internas, dependiendo del proceso particular y las condiciones de uso.

Alquilbencenos. Estos materiales se preparan por la reacción de Friedel – Crafts entre olefinas y benceno. La reacción puede llevarse utilizando olefinas en el rango de surfactantes, o alquilando olefinas tales como el propeno o el butano bajo condiciones en donde una cantidad limitada de oligomerización acompaña a la alquilación. Generalmente el grupo alquilo contendrá de 8 a 12 átomos de carbono. Los productos estarán muy ramificados, con el benceno sustituido a todo lo largo de la cadena de hidrocarburo.

Alcoholes. Los alcoholes de cadena larga (C_8 - C_{18}) pueden prepararse por la reducción catalítica de esteres de ácidos grasos o por la oxidación de oligómeros de etileno. Ellos deben tener un número impar de átomos de carbono con cantidades significativas de alcoholes secundarios.

Alquilfenoles. Estos materiales se producen mediante la reacción de fenoles con olefinas. Los productos son una mezcla de grupos alquil ramificados con sustituyentes del anillo a lo largo de la cadena y sustituciones de anillo mezclada con respecto al hidroxilo (orto, meta, y para).

Polioxipropilenos. Esta es la clase más importante de hidrófobos que contienen átomos distintos al carbono en la cadena. Se preparan por la oligomerización catalizada del óxido de propileno. Son particularmente importantes en la preparación de bloques de copolímero surfactante con óxido de etileno.

Fluorocarbonos. Se preparan principalmente por la sustitución electrolítica de flúor por hidrógeno en la cadena de carbonos de ácidos carboxílicos fluorados o fluoruros de sulfonilo. Pueden ser completamente fluorados o tener un átomo de hidrógeno terminal. A este respecto, es importante conocer que tipo de cadena está presente en un material, puesto que las propiedades pueden diferir significativamente en situaciones críticas. También pueden prepararse por oligomerización de tetrafluoroetileno. Ligado a muchos grupos hidrofílicos se tiene una unidad de hidrocarburo de cadena corta.

Silicones. Son generalmente oligómeros de dimetilsiloxano que pueden funcionar con un grupo solubilizante apropiado.

El uso de un surfactante tiene por objetivo la formación de una emulsión entre las fases oleosa y acuosa. Las características principales de las emulsiones se presentan a continuación.

A2. Emulsiones

Las microemulsiones son dispersiones de aceite y agua estabilizadas por moléculas de surfactantes. Están frecuentemente hechas de gotas [microemulsiones de aceite en agua (o/w) o agua en aceite (w/o)] rodeadas de una monocapa de surfactante y dispersas en una fase continua (agua o aceite respectivamente).

Las microemulsiones se caracterizan por propiedades que son muy diferentes de las mezclas de fluidos simples.

De hecho, la presencia de pequeñas concentraciones de anfifilos genera una gran variedad de diagramas de fase, en donde se nota la ocurrencia de fases altamente ordenadas (laminar, cúbico y hexagonal), además de la microemulsión.

El intervalo de tales estructuras microscópicas va desde soluciones de pequeños agregados de moléculas anfifílicas (micelas), donde el fluido con la concentración más baja es encapsulado para fluir con una estructura bicontínua la cual es estable en el límite del sistema balanceado, por ejemplo, sistemas con la misma concentración de agua y aceite.

Las microemulsiones son termodinámicamente estables, macroscópicamente son mezclas homogéneas de agua, aceite y un surfactante. Microscópicamente, el surfactante forma una película separando agua y aceite los cuales son incompatibles, en dos subfases. De esta manera, la esencia de una microemulsión es el control de las propiedades de la película interfacial.

La estructura de una microemulsión está determinada por la curvatura local de la interfase. Un punto común de referencia para estos sistemas es el punto óptimo. En donde la microemulsión contiene volúmenes iguales de agua y aceite y la película interfacial tiene una medida de curvatura cero. Aquí la microestructura de la microemulsión toma la forma de una esponja y es bicontínua*. Una estructura bicontínua es aquella que tiene cantidades iguales de agua y aceite en la emulsión, esto es, no hay exceso de alguna de las dos fases.

Mediante el conocimiento del área por molécula de surfactante se pudieron estudiar interesantes aspectos concernientes a la naturaleza de las películas interfaciales. Las investigaciones más recientes, acerca de la cuestión de cómo un surfactante oculta el efecto del contacto desfavorable entre las fases oleosa y acuosa, indican que la eficiencia de un surfactante se incrementa a medida que se incrementa la longitud de su cadena alquílica. La eficiencia se mide a través de los valores de tensión interfacial asociados con los requerimientos del surfactante.

*La estructura bicontínua no es la estructura que se forma en la mezcla hidrocarburo solución secuestrante de este trabajo.

Esta relación expresa el hecho de que virtualmente todas las moléculas de surfactante estarán puestas en la interfase aceite – agua y cada una de ellas ocupará un área bien definida independientemente de la composición. Esto es debido a que para que la microemulsión sea termodinámicamente estable la monocapa del surfactante deberá reducir la tensión interfacial entre aceite y agua a un valor de aproximadamente cero.

La mayoría de microemulsiones agua en aceite contienen al menos un electrolito fuerte, tales como un surfactante iónico y/o una sal orgánica. Debido de la baja permitividad dieléctrica del medio, estos iones son confinados a las gotas acuosas.

Los estudios más recientes de las mezclas ternarias con anfifilos se han realizado dentro del contexto de la mecánica estadística. Bajo condiciones apropiadas las moléculas de anfifilo forman redes y estos sistemas se caracterizan por un equilibrio complejo y un comportamiento dinámico. El tamaño típico, para las redes formadas, varía de molecular (micelas) hasta escala macro molecular (membranas). A bajas concentraciones de anfifilo, no se lleva a cabo la mezcla de agua - aceite y entonces ocurre la separación de fases. En este régimen, las moléculas de anfifilo se adsorben en la interfase agua aceite, como una monocapa. A medida que la concentración de anfifilo aumenta, la mezcla de cantidades considerables de agua y aceite, llega a ser estable. En sistemas con anfifilos fuertes, esta fase está estructurada en una escala media, con cuerpos de agua y aceite separadas por monocapas en forma de red de anfifilos. En mezclas con cantidades muy distintas de agua y aceite, los cuerpos están desconectados (régimen micelar) pero llegan a ser bicontínuos porque el sistema está balanceado. Estas fases estructuradas en una escala de longitud media se llaman microemulsiones. Incluso con altas concentraciones de anfifilo pueden formarse fases ordenadas: fases laminares, hexagonales y cúbicas caracterizadas por amplios intervalos de orden en una, dos y tres dimensiones, respectivamente.

La causa física de la unión entre los cuerpos oleoso y acuoso es relativamente simple: las moléculas anfifílicas tienen una cola hidrofóbica y una cabeza hidrofílica, y entonces son adsorbidas fuertemente (como una monocapa) en la interfase agua – aceite. Este proceso es extremadamente efectivo para reducir la tensión interfacial. Las monocapas parecidas cubren las “interfases” entre los micro cuerpos de agua y aceite en las fases desordenadas (microemulsión) promoviendo la solubilidad mutua de relativamente grandes cantidades de agua y aceite.

Los avances en la descripción teórica de los sistemas anfifílicos han sido obtenidos mediante la construcción de modelos simples y efectivos, representando el sistema a escalas intermedias. Debido a la captura de los rasgos esenciales de los sistemas anfifílicos, estos modelos han ayudado a aclarar el mecanismo responsable del comportamiento completo de las mezclas agua- aceite-anfifilo. Se han desarrollado diferentes teorías para los modelos microscópicos: las teorías de Landau y modelos de membrana.

Las microemulsiones aceite en agua son estables a bajas temperaturas mientras que a temperaturas más altas las fases estables son microemulsiones agua en aceite. En el régimen intermedio las microemulsiones son bicontinuas.

Debido a lo antes mencionado, debe buscarse adicionalmente una característica importante dentro de las familias químicas que darán origen al producto secuestrante de ácido sulfhídrico, y esta es, que su molécula tenga un comportamiento parecido al de las moléculas anfifílicas que actúan como surfactantes.

De esta manera se evita que se presente una pronta separación de fases (haciendo poco favorable el contacto entre los reactivos) y además no es necesario agregar un producto surfactante a la formulación, que asegure el contacto entre las dos especies químicas por medio de formación de microemulsiones agua en aceite

ANEXO B. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO EN CAMPO Y PRUEBAS INDUSTRIALES DEL ADITIVO SECUESTRANTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO.

B1. Prueba de Laboratorio en la Batería de Bombeo de Cerro Nanchitán, Veracruz

Procedimiento

Se traslada equipo de laboratorio a la zona de campo en la batería de bombeo de Cerro Nanchitán, Veracruz. En una botella de prueba se coloca medio litro de aceite crudo tomado directamente de la línea de alimentación al tanque de almacenamiento en la batería, se le proporciona una atmósfera inerte con nitrógeno, se le dosifica hasta 500ppm vol/vol del producto secuestrante de ácido sulfhídrico, se sella para evitar fuga de gases, y se somete a una agitación vigorosa, por medio de una parrilla de agitación magnética, a temperatura ambiente, y por un periodo de 24 horas, posteriormente se toma la lectura de contenido de ácido sulfhídrico en fase gaseosa sobre aceites residuales de acuerdo al método ASTM – D – 5705. Los resultados se comparan contra otra muestra de aceite crudo que se somete al mismo tratamiento excepto que a esta no se le dosifica producto secuestrante de ácido sulfhídrico (Blanco). La comparación contra un blanco se realiza a fin de obtener la eficiencia de la reacción del producto secuestrante de ácido sulfhídrico en el petróleo de ésta región.

Los resultados de eficiencia del aditivo PSAS-IMP (Secuestrante de H₂S) con respecto al contenido de ácido sulfhídrico en el aceite crudo de la Batería de bombeo Cerro Nanchitán, se muestran en la Tabla B1.

Tabla B1. Resultados de la prueba de laboratorio para la Batería de Bombeo de Cerro Nanchitán Veracruz. Las pruebas se realizaron para tiempos de residencia de 6 y 24 horas

NO. PRUEBA	VOL. CRUDO (ML)	TIEMPO (HORAS)	PSAS-IMP DOSIFICADO (PPM)	LECTURA DE %V H ₂ S EN TUBO	% EFICIENCIA
1	500	6	0	7.0	XX
2	500	6	100	3.2	54
3	500	6	300	3.0	58
4	500	6	600	2.3	67
5	500	24	0	7.0	XX
6	500	24	100	2.0	71
7	500	24	300	0.1	98
8	500	24	600	0.1	98

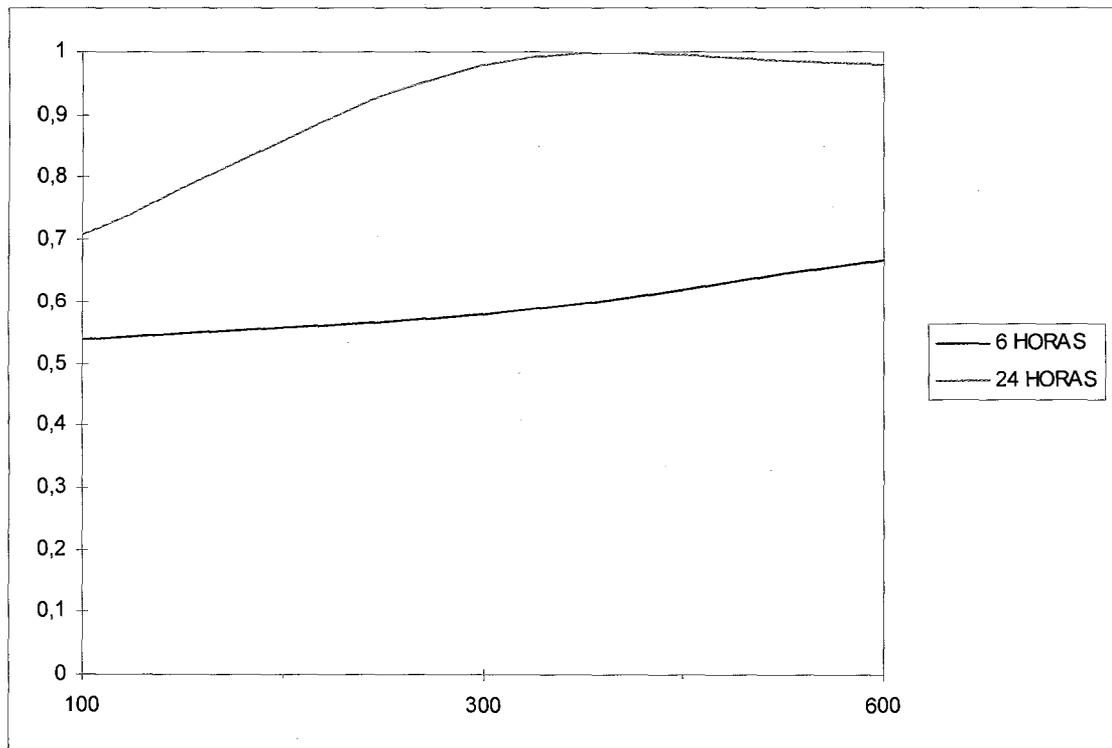


Fig. B1. Gráfica de optimización del producto secuestrante IMP SAS 02 en hidrocarburos de la Región de Cerro Nanchitán, Ver. a un tiempo de reacción de 6 y 24 horas.

Los resultados obtenidos reflejan una eficiencia de 98% en pruebas a 24 horas con una dosificación de hasta 300 ppm y de 71% a 100 ppm lo que nos permite un margen operacional amplio.

En las pruebas a 6 horas la máxima eficiencia que se obtiene es de 67% a 600 ppm y a 100 ppm una eficiencia de 54% lo que nos muestra la rapidez de reacción del aditivo así como el rango mínimo garantizado en este periodo.

En base al análisis de los resultados se recomienda como dosificación optima 200ppm para este tipo de corrientes.

B2. Prueba Industrial en la Planta Deshidratadora de Arenque, Ciudad Madero, Tamaulipas.

Para la realización de la evaluación se estableció el siguiente plan de trabajo:

- a) Instalación del tanque dosificador de acero inoxidable en el área establecida por personal de la Bateria Arenque.
- b) Verificar que la instalación para la dosificación se encontrara en buen estado.
- c) Establecimiento de los puntos de muestreo en tanque (perfil y domo)
- d) Análisis inicial (Sin dosificación del aditivo PSAS-IMP), para determinar la línea de referencia (Dosificación con el producto de uso normal)
- e) Análisis durante los 5 días de prueba de los puntos de muestreo y ajustes iniciales de dosificación.
- f) Análisis final para determinar la eficiencia global y comportamiento del aditivo.

La eficiencia del aditivo PSAS-IMP (Secuestrante de H₂S) con respecto al contenido de ácido sulfhídrico en el aceite crudo de la Bateria Arenque se determinó como sigue:

Evaluación de la emanación de ácido sulfhídrico en el domo del tanque TV-2.

1. Se realiza la determinación de sulfuro de hidrógeno en fase vapor por medio del uso de tubos para medida puntal con capacidad de 0.2 hasta 7.0 % Volumen de la marca Dräger (No. Cat. CH28101) y bomba de succión marca Dräger.
2. La determinación se realiza en los puntos de alivio de gas, ubicados en el domo del tanque TV-2; para realizar el análisis es necesario utilizar un equipo autónomo de suministro de aire (tanque de aire comprimido y mascarilla completa) en perfecto estado con previa autorización de personal de seguridad de la planta.

- Se realiza una medición antes de comenzar a dosificar el aditivo PSAS-IMP para obtener una línea de referencia y una vez iniciada la dosificación del aditivo secuestrante, se realizan las determinaciones necesarias para monitorear el comportamiento del aditivo en el tratamiento.

Línea de Referencia. (Antes de dosificar el aditivo PSAS-IMP)

Dosificación de Producto comercial a 300 ppm

Tabla B2. Resultados obtenidos para la línea de referencia del tanque deshidratador TV-2 de la Planta deshidratadora de Naranjos, Ciudad Madero, Tamaulipas

NÚMERO	LECTURA DE %V H ₂ S
1	0.52.
2	0.32
6	0.30
7	0.22
9	0.15
10 (parte alta del tanque)	0.1
DOMO	0.1
Agua alto	2.6
Agua bajo	3.8

La Tabla B3 muestra los resultados obtenidos de las lecturas de sulfuro de hidrógeno en el Tanque TV – 2 de la Planta deshidratadora de Naranjos, Ciudad Madero, Tamaulipas.

Los resultados obtenidos durante la evaluación industrial muestran claramente un descenso de los niveles de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a la salida del domo del tanque de forma significativa a una dosificación de 150 ppm y un gasto aproximado de 279 litros/día. Los valores altos de contenido de H₂S del día 10 de junio de 2003 se deben a que ya no se está dosificando ningún secuestrante de H₂S.

Tabla B3. Resultados obtenidos para la prueba industrial del aditivo secuestrante de ácido sulfhídrico PSAS-IMP en la planta deshidratadora de Naranjos, Ciudad Madero, Tamaulipas

Fecha	Hora	Muestra y ubicación	LECTURA DE %V H ₂ S	Dosificación, ppm
05/06/2003	17:00	-----	-----	158
06/06/2003	12:00	PARO DE BOMBA POR REPARACION		
	14:30	REINICIO DE DOSIFICACIÓN		
07/06/2003	9:15	3	0.80	151
		4	0.61	
		5	0.55	
	10:15	3	0.74	151
		4	0.55	
		5	0.50	
08/06/2003	12:00	DOMO	0.50	153
	13:00	4	0.50	153
		6	0.45	
		8	0.40	
09/06/2003	9:00	4	0.45	153
		6	0.40	
		8	0.30	
		DOMO	0.15	
10/06/2003	9:19	3	0.40	152
		4	0.40	
		6	0.38	
		7	0.35	
		9	0.25	
		10	0.20	
		DOMO	0.10	
		AGUA ALTO	2.60	
		AGUA ABAJO	3.80	



Fig. B2. Vista general de la planta deshidratadora de Naranjos, Ciudad Madero, Tamaulipas, tomada desde el domo del tanque TV – 2. (1) Indica el punto en donde se colocó el tanque dosificador, (2) indica el punto en donde se incorpora el aditivo secuestrante a la corriente de hidrocarburos.

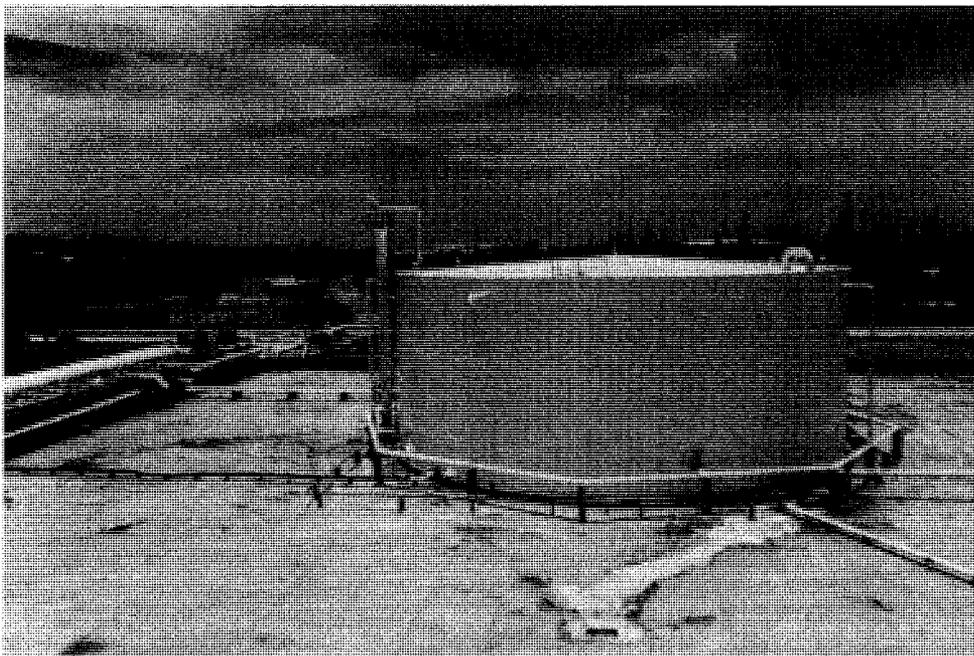


Fig. B3. Tanque TV-2, en donde se llevó a cabo la reacción entre el aditivo secuestrante de H_2S y el H_2S .

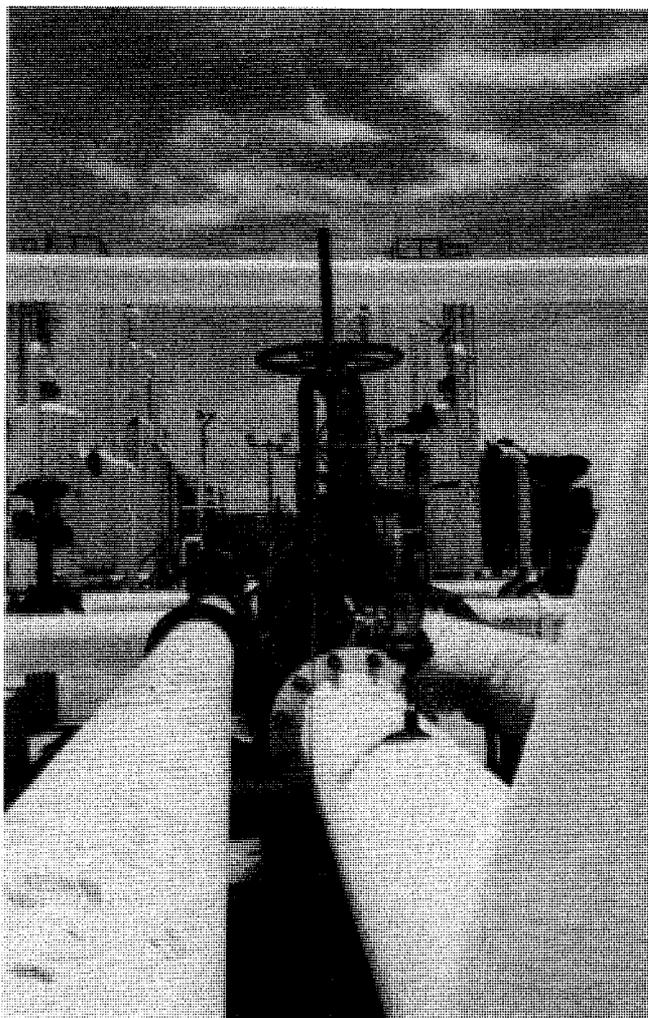


Fig. B3. Punto de dosificación del Aditivo secuestrante de ácido sulfhídrico PSAS-IMP. (1) indica el punto en donde se incorpora el aditivo secuestrante a la corriente de hidrocarburo.

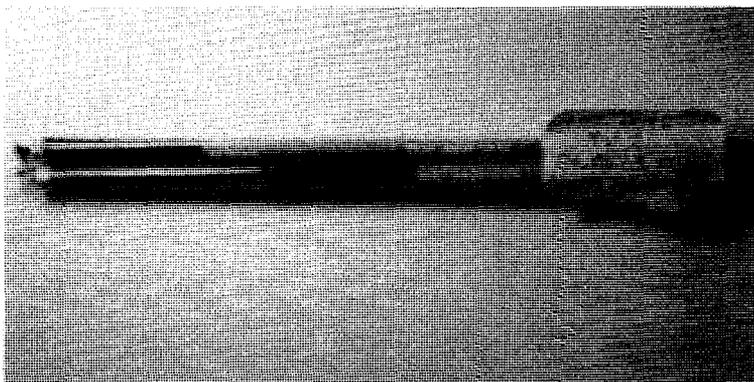
En caso de presentarse alguna contingencia por un aumento del contenido de sulfuro de hidrógeno en la corriente de llegada al tanque TV – 2, el margen de operación del producto nos permite llegar a dosificaciones no mayores a 300 ppm con una eficiencia aceptable de la reacción en base a los resultados de la prueba de laboratorio, efecto que se puede comprobar ya con el uso cotidiano del producto.

Se observa claramente la formación de sales sulfuradas en el agua drenada del tanque, que son producto de la reacción del aditivo PSAS-IMP con el H₂S secuestrado.

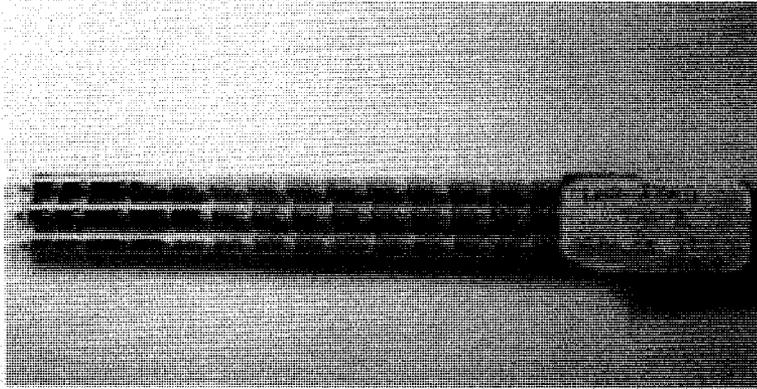
Cabe mencionar que el crudo de entrada presentó contenido de H₂S de entrada valores hasta de 5 % volumen, el producto PSAS-IMP logró secuestrar este hasta permitir el 0.3 % máximo de H₂S libre, el resto se mantiene en el agua drenada en forma de sal. Por lo que se hace obvio el beneficio obtenido por la aplicación de un aditivo secuestrante de sulfuro de hidrógeno en el proceso.

Los resultados obtenidos de la prueba industrial en la Planta Deshidratadora de Arenque en Ciudad Madero Tamaulipas se muestran en la siguiente secuencia fotográfica.

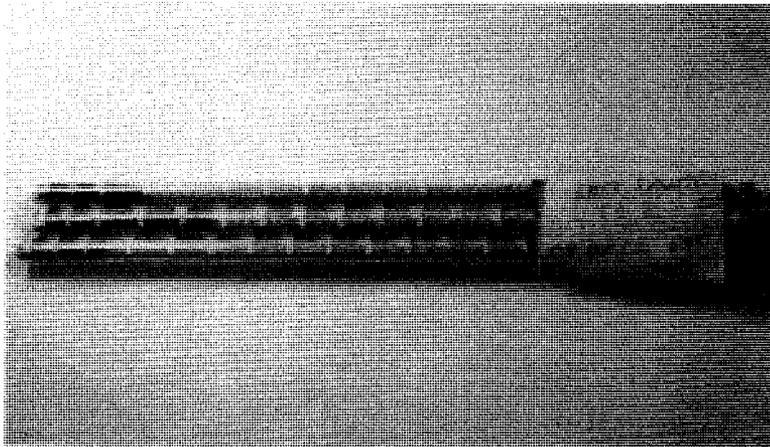
Secuencia fotográfica de las lecturas tomadas en los puntos de alivio del tanque TV – 2, para evaluar el desempeño del aditivo secuestrante de H₂S PSAS-IMP. La lectura inicial (1) muestra los valores obtenidos para sulfuro de hidrógeno cuando no se aplica ningún aditivo secuestrante. Las lecturas intermedias (2) y (3) se tomaron cuando ya se estaba aplicando el producto secuestrante de ácido sulfhídrico en ellas se nota la disminución de sulfuro de hidrógeno en la fase gaseosa que sale del Tanque Deshidratador TV – 2. La lectura final se tomó cuando ya no se estaba agregando el aditivo secuestrante de ácido sulfhídrico PSAS – IMP, en esta lectura se puede apreciar el aumento del contenido de sulfuro de hidrógeno en el Tanque Deshidratador TV – 2.



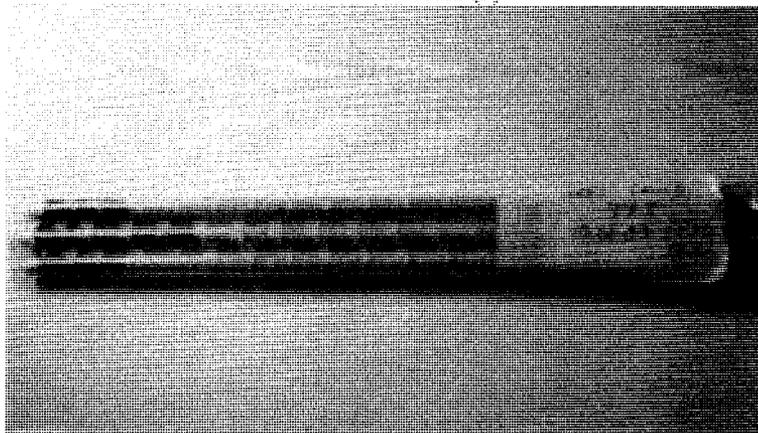
Lectura Inicial (1)



Lectura Intermedia (2)



Lectura Intermedia (3)



Lectura Final (4)

ANEXO C. SEGURIDAD EN RADIACIÓN.³⁹

La información de este anexo se proporciona para ayudarle a entender sus obligaciones con respecto a la operación y pertenencia de este analizador con relación a los siguientes temas:

- C.1. Obligaciones y legislaciones
- C.2. Procedimientos de Emergencia
- C.3. Niveles de Radiación
- C.4. Desechos

C.1. Obligaciones y Legislación.

Bajo condiciones normales de operación, el Modelo 200T no presenta riesgos significativos de radiación si el operador está bien protegido de los Rayos X todo el tiempo. Sin protección, siempre habrá un riesgo significativo.

Usted está obligado a registrar su modelo 200T con su agencia local legislativa. Instrumentos ASOMA puede proporcionarle el nombre y dirección de la agencia que debe contactar, y puede asistirlo con el llenado de las formas que esta requiera.

El cubículo o área de trabajo que contenga al modelo 200T debe estar señalada con los símbolos que indiquen radiación y las palabras "Precaución Equipo de Rayos X" o una leyenda similar. Cada empleado que opere la unidad debe leer el Manual de Operación y el manual debe permanecer con el instrumento. La compañía u oficina de seguridad en radiación o su equivalente debe certificar que tal empleado ha sido entrenado en la operación segura del instrumento, leído y entendido las secciones de seguridad del manual. Contacte a su agencia regulatoria para determinar si son necesarios controles de seguridad adicionales tales como placas de película o peritajes de radiación. Utilice las siguientes direcciones como una guía general de operación hasta que tenga una copia de las regulaciones de su autoridad local.

NO DESARME EL INSTRUMENTO

NO MODIFIQUE EL INSTRUMENTO

La torreta y el escudo de seguridad ensamblados lo protegerán de cualquier exposición a la radiación proveniente del instrumento. Si cualquier parte del instrumento se daña, inmediatamente apáguelo y desconéctelo. La generación de Rayos X se suspenderá. Notifique inmediatamente a Instrumentos ASOMA del problema el instrumento debe ser reparada antes de reanudar operaciones.

Debe mantener las etiquetas en condiciones tales que puedan ser leídas.

Limpie las etiquetas con un paño suave si es necesario. No las lave excesivamente.

Debe reportar los incidentes a su agencia reguladora.

Cualquier falla o daño en el sistema de protección requiere que suspenda la operación del instrumento hasta que se tomen las acciones correctivas por personal autorizado a realizar tales acciones. Dentro de los siguientes treinta días, usted debe proporcionar a su agencia reguladora un reporte que contenga una breve descripción del evento y la acción correctiva que se tomó. Nótese que la operación apropiada no es un problema por lo que no requiere de notificación. Si se quema el bulbo que produce los Rayos X la producción de Rayos X se detendrá. Apague el analizador y reemplace el bulbo antes de reiniciar las operaciones.

Debe notificar a su agencia reguladora si se mueve el instrumento.

Notifique a su agencia reguladora antes de mover el Modelo 200T a una nueva locación. Si mueve el instrumento temporalmente al territorio de otra agencia reguladora y lo opera allá debe notificar a la agencia con anticipación. Cuando venda el instrumento debe notificarlo a la agencia reguladora con 15 días de anticipación con el fin de discontinuar su registro.

C.2. Procedimientos de Emergencia

Los Rayos X utilizados por el modelo 200T para analizar una muestra son de muy baja energía. Cuando están apropiadamente cubiertos de acuerdo a las especificaciones de fábrica, la exposición a la radiación siempre estará por debajo por debajo de los límites permitidos.

Apague del analizador, si la torreta se daña o mueve. Los niveles de radiación directamente por arriba de la apertura del analizador cuando los rayos X están encendidos pueden ser muy altos. Algunas horas de exposición a estas emisiones pueden causar enrojecimiento de la piel y potencialmente ampollamiento. Nunca opere el instrumento de tal forma que una persona pueda exponerse a esta intensa emisión. Si se presentan estos síntomas debido a daño o desensamble del instrumento, contacte inmediatamente a instrumentos ASOMA y a su agencia reguladora.

C.3. Niveles de Radiación

La figura C1 muestra los niveles máximos de radiación para instrumentos a niveles de energía típicos. Una supervisión de fábrica de su instrumento se incluye con los documentos de envío. Mantenga esta supervisión archivada. Recuerde que apagar o desconectar de la corriente inmediatamente detiene toda producción de Rayos X y permite que el instrumento se manipulado como cualquier otro equipo electrónico sensible. Cambie la película de la ventana mientras el analizador está encendido o apagado esto no lo expondrá a la radiación.

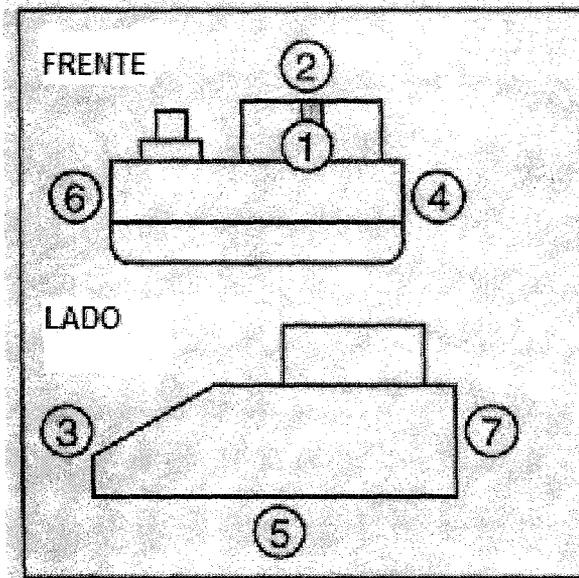


Fig. C1. Modelo 200 T

C.4. Salida del Tubo de Rayos X

La salida máxima del tubo de Rayos X está limitada por el programa de 4 Watts.

C.5. Desechos

El instrumento debe estar fuera de operación antes de desechar. Contacte a Instrumentos ASOMA si desea desechar su instrumento. Notifique a su agencia reguladora para terminar su registro después de desechar su instrumento. Los materiales contaminantes del instrumento deben desecharse de acuerdo con las normas aplicables.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Y. E. Tucker, *Hydrogen Sulfide Odors the Causes*.
2. <http://www.mrwa.com/win97hso.htm>.
3. <http://www.instanet.com/~pfc/files/h2s.htm>
4. R. Tichy, J. T. C. Grontenhuis, P Bos and P. Lens. *Solid-state Reduced Sulfur Compounds. Environmental Aspects and Bioremediation. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 28(1), 1-40. (1998)
5. J.M.M. De Zwart, and J. G. Keuken, *Cycle of Sulfur Compounds. Biodegradation* 3, 37-59 (1992)
6. PEMEX. *Manual de Operación de Refinería*. Revisión 2003.
7. PEMEX. *Manual de Refinación*.
8. *Hydrocarbon Engineering* Vol.6 Fas.2, Año. 2001
9. Patent US 3, 154,383. *Process Employing Molecular Sieve Material for the Production of Free Sulfur From a Fluid Containing Hydrogen Sulfide*
10. Patent US 5, 552, 060 *Abatement of Hydrogen Sulfide with Epoxides*
11. Patent EP 0 389 150 B 1 *Removal of Sulfides*
12. EP 0 524 723A1 *Hydrogen Sulfide Scavengers in Fuels, Hydrocarbons and Water Using Amidines and Poliamidines*
13. U. S. 4, 948,494 *Removal of Hydrogen Sulfide from Produced Fluids*
14. US 5, 820,766 *Reduction of Sulfide in Fluids*
15. Pat. US 5128049 *Hydrogen Sulfide Removal Process*
16. US 4, 978, 512 *Composition and Method for Sweetening Hydrocarbons*
17. EP 0748861 A1 *Abatement of Hydrogen Sulfide with an Aldehyde Ammonia Trimmer*
18. EP0538819A2 *Treatment of Oils Using Epoxilated Tertiary Amines*
19. EP 0 670 361 A1 *Quaternary Ammonium Hydroxides as Mercaptan Scavengers*
20. EP0411745 A1 *Method of Scavenging Hydrogen Sulfide from Hydrocarbons*
21. EP 0 882 788 A2 *Composition and Method for Sweetening Gas or Liquid Hydrocarbons Aqueous Systems or Mixing*

22. US 4 978 512 *Composition and Method for Sweetening Hydrocarbons*
23. U.S. 5, 354,453 *Removal of H₂S Hydrocarbon Liquid*
24. GB 2 302 332 A *Method Of Treating Sour Gas and Liquid Hydrocarbon*
25. GB 2 306 171 A *The Conjoint Use of a Quaternary Ammonium Compound and a Triazine for Scavenging Hydrogen Sulphide (H₂S)*
26. Designation: D 5705 – 95 (Reproved 2000) *Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Sulfide in the Vapour Fase Above Residual Fuel Oils*
27. Designation: D 4294 – 90 *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy – Dispersive X – Ray Fluorescence Spectroscopy*
28. UOP Method 9 – 59 *Hydrogen Sulfide in Gases by the Tutwiler Method*
29. UOP Method 163 – 89 *Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons*
30. Jorge Ancheyta – Juarez, Enrique Aguilar – Rodriguez Daniel Salazar – Sotelo, *Effect of Hydrogen Sulphide on the Hydro treating of Middle Distillates Over Co – Mo/ Al₂O₃ Catalyst. Applied Catalysis a: General 183 (1999) pp 265 – 272*
31. Norma Oficial Mexicana nom-crp-001-ecol/93, *Que Establece las Características de los Residuos Peligrosos, el Listado de los Mismos y los Límites que Hacen a un Residuo Peligroso por su Toxicidad al Ambiente.*
32. Norma Oficial Mexicana nom-137-semarnat-2003, *Contaminación Atmosférica.- Plantas Desulfuradoras de Gas y Condensados Amargos.- Control de Emisiones de Compuestos de Azufre.*
33. Drew Myers. *Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications.* Ed. Vch.
34. H. Leitão, A. M. Somoza M. M. Telo da Gama, T. Sottmann, R. Strey. *Scaling of the interfacial tension of microemulsions: a phenomenological description.* Journal of Chemical Physics Vol. 105 Fas. 7 1996
35. T. Sottmann, R. Strey, S. H. Chen. *A Small – Angle Neutron Scattering Study of Nonionic Surfactant Molecules at the Water – Oil Interface: Area*

- per Molecule Microemulsion Domain Size, and Rigidity*. Journal of Chemical Physics Vol 106 Fas 15 1997
36. F. Sicoli, D. Langevin, L. T. Lee. *Surfactant Film Bending Elasticity in Microemulsions: Structure and Droplet Polydispersity*. Journal of Chemical Physics Vol 99 Fas 6 1993
37. Bertil Halle, Mikael Björling. *Microemulsions as Macroelectrolytes*. Journal of Chemical Physics Vol 103, Fas 4, 1995
38. C. Guerra, A. M. Somoza M. M. Telo da Gama. *Asymmetric Water – Oil Amphiphile Mixtures: Lamellar Phases and Droplet Microemulsions*. Journal of Chemical Physics Vol. 109, Number 3, 1998
39. Specification Manual Model 282T – SST Benchtop Analyser

GLOSARIO

A

Aceites Crudos: Mezcla de hidrocarburos extraída de pozos, que no ha sido sometida a un proceso de refinación.

Activos: Productos químicos básicos que, combinados en diversas proporciones, se utilizan para dar tratamiento químico a los aceites crudos.

Amargo: Palabra que denomina a una mezcla de gases que contiene un alto contenido de ácido sulfhídrico.

Anaerobio: Proceso en el cual no interviene oxígeno. En este proceso se obtiene metano y ácido sulfhídrico.

ASTM: Acrónimo de "American Society for Testing and Materials". Organismo dedicado a establecer métodos de medición y prueba, que se aplican mundialmente.

B

Bombas de Carga: Equipo utilizado para impulsar los aceites crudos a través de tuberías.

C

Condensados: Productos obtenidos del domo de una torre de destilación que han pasado por un intercambiador de calor para cambiar de fase gaseosa a fase líquida.

D

DEA: Di Etanol Amina. Compuesto químico utilizado en torres de absorción para tratar corrientes amargas.

Decoquizado: Extracción de residuo (carbón) de una sección de refinería llamada "Planta Coquizadora".

Desaladora: Equipo para tratar corrientes de aceite crudo, cuya característica principal es utilizar una diferencia de potencial para favorecer la coalescencia de las gotas de agua contenidas en las corrientes sometidas a tratamiento.

Desgasificación: Proceso físico en el cual un gas contenido en una fase líquida se separa de ésta.

Desorsión: Proceso físico en el cual hay un desprendimiento de gas de la superficie de un líquido.

Destilados: Productos obtenidos en el proceso de refinación, debido a los diferentes puntos de ebullición de los componentes de una mezcla de líquidos.

Dulce: Palabra que denomina a una mezcla de gases que no contiene ácido sulfhídrico.

E

EPA: Acrónimo de "Environmental Protection Agency". Organismo norteamericano dedicado a regular y fijar los parámetros y valores permisibles de contaminación para proteger el medio ambiente.

F

FCC: Acrónimo de "Fluid Catalytic Cracking". Proceso que consiste en el rompimiento de las moléculas de gasóleos, las cuales se exponen al calor en un reactor y son puestas en contacto con un catalizador para promover las reacciones de desintegración.

Fraccionamiento: Proceso químico que se lleva a cabo por medio de una destilación. Se utiliza para separar el petróleo en sus diferentes fracciones (gasolina, turbosina, kerosina, gasoleo ligero atmosférico y gasoleo pesado atmosférico) basándose en sus puntos de ebullición.

Fase Oleosa: Fase orgánica en una mezcla binaria.

Formulación: Mezcla de activos para obtener un aditivo que forma parte de un tratamiento químico.

G

Gasóleos: Fracción de petróleo con punto de ebullición de 232° C a 426° C. Se obtiene de la Planta de destilación Atmosférica y alimenta a Plantas de Desintegración Catalítica. Se utiliza para la producción de Diesel.

H

HDS: Acrónimo de "Hidro De Sulfuradora". Planta donde se lleva a cabo la eliminación de azufre.

Hidrogenación: Proceso catalítico en el cual se sustituyen los átomos de nitrógeno de una molécula por átomos de hidrógeno.

Hidrosulfuración: Proceso catalítico en el cual se sustituyen los átomos de azufre de una molécula por átomos de hidrógeno.

Hidrorompimiento: Proceso catalítico que consiste en transformar moléculas complejas a moléculas más sencillas saturándolas con hidrógeno.

K

Kerosina: Fracción de petróleo con punto de ebullición de 157° C a 232° C. Se obtiene de la Planta de destilación Atmosférica y alimenta a Plantas de Desintegración Catalítica. Se utiliza como combustible industrial y domestico.

L

LHSV: Acrónimo de Liquid Hourly Space Velocity o velocidad espacial líquida horaria que puede interpretarse como el recíproco del tiempo espacial con la única diferencia que para el tiempo espacial la velocidad de flujo se mide a partir de las condiciones de entrada, mientras que para la velocidad espacial se pueden usar otras condiciones.

Liposolubles: Compuestos que son solubles en una fase oleosa.

LMB: Acrónimo de "Libras por Mil Barriles".

M

MEA: Metil Etil Amina. Compuesto químico utilizado en el proceso de refinación para endulzar corrientes amargas

MDEA: Metil Di Etil Amina. Compuesto químico utilizado en el proceso de refinación para endulzar corrientes amargas

MEROX: Proceso utilizado en refinería para endulzar corrientes de hidrocarburo amargas con objeto de abatir el contenido de mercaptanos (mediante la transformación de azufre mercaptánico a bisulfuros).

Microemulsiones: Dispersiones de aceite y agua estabilizadas por moléculas de surfactantes. Están frecuentemente hechas de gotas, rodeadas de una monocapa de surfactante y dispersas en una fase continua (agua o aceite respectivamente).

N

Nafta: Fracción de petróleo con punto de ebullición de 105° C a 157° C. Es ligeramente más pesada que la gasolina. Se obtiene de la Planta de destilación Atmosférica.

O

Oleoductos: Sistemas de tuberías por los cuales se transportan aceites crudos

P

Planta Combinada: Planta de tratamiento primario que está compuesta de procesos de destilación atmosférica y de vacío.

Planta Coquizadora: En esta planta se lleva acabo el ultimo paso de refinación del petróleo. Se alimenta del residuo de la destilación a vacío. Se extrae la última porción de destilados útiles. Se obtiene carbón como producto.

Planta Desflemadora: Planta donde se tratan las aguas residuales con alto contenido de ácido sulfhídrico provenientes de toda la refinería.

Planta Hidrodesulfuradora: Planta en la cual se lleva a cabo la eliminación de azufre.

Planta Primaria: Planta donde se lleva a cabo el primer paso de refinación del petróleo. En esta planta, el petróleo es sometido a una destilación atmosférica. La diferencia entre la planta primaria y la planta combinada es que en la primera no se somete al crudo a una destilación a vacío.

Petróleo Crudo: Mezcla de hidrocarburos extraída de pozos, que no ha sido sometida a un proceso de refinación.

Poliductos: Sistemas de tuberías por los cuales se transportan productos terminados de refinación.

Pozos: Mantos subterráneos de donde se extrae el petróleo.

ppm: Acrónimo de “partes por millón”, unidad que expresa la relación de un miligramo de soluto por cada kilogramo de solvente.

Q

Quelato: Del griego “*chelos*” que significa “pinza de cangrejo”. Son compuestos químicos complejos formados por iones metálicos y ligandos multidentados

R

Reformación Catalítica: Proceso químico de rearrreglo molecular, donde los hidrocarburos parafínicos se convierten a isoparafínicos, nafténicos y aromáticos; lo cual genera mayor octanaje.

Régimen Turbulento: Régimen de flujo caracterizado por tener un valor del número de Reynolds mayor a 4000.

El número de Reynolds se calcula con la ecuación:

$$NR = V.D. P/\mu$$

donde V es velocidad promedio del fluido, P densidad, D diámetro del conducto, μ viscosidad dinámica del fluido a temperatura de 30°C que es de 8.03 E (-7).

Residuales: Combustibles provenientes del proceso de refinación que se caracterizan por tener altos pesos moleculares.

Rompimiento Catalítico: Proceso químico que consiste en transformar moléculas complejas a moléculas más sencillas por medio de una reacción catalítica.

S

Secuestrante: Compuesto químico que elimina selectivamente a un componente indeseable de un fluido.

Sinergia: Interacción de activos cuando se encuentran mezclados para una formulación.

Surfactante: Compuesto químico generalmente orgánico que tiene como característica principal modificar la tensión superficial del substrato en el que se encuentra.

T

Turbosina: Fracción del petróleo con una temperatura de ebullición de 180° C. Se utiliza como combustible para aviones

U

UOP: Acrónimo de “Universal Oil Products”, que es un organismo dedicado a establecer pruebas estándar para el proceso de refinación de petróleo.

V

V/V: Relación de volumen de soluto con respecto al volumen de solvente.

W

W/W: Relación de peso de soluto con respecto al peso de solvente.

Y

Yacimientos: Mantos subterráneos de donde se extrae el petróleo.