



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

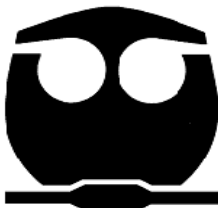
DESARROLLO DE LA TÉCNICA DE ANÁLISIS PARA LA  
DETERMINACIÓN DE SALES SOLUBLES TERMOESTABLES EN  
SOLUCIONES DE AMINAS UTILIZADAS EN EL ENDULZAMIENTO  
DE HIDROCARBUROS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ARMANDO MATA QUIROZ



MÉXICO, D.F.

2010



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.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: Profesor: José Antonio Ortiz Ramírez.

VOCAL: Profesor: Modesto Javier Cruz Gómez.

SECRETARIO: Profesor: Néstor Noe López Castillo.

1er. SUPLENTE: Profesor: María de los Ángeles Vargas Hdez.

2º SUPLENTE: Profesor: José Agustín García Reynoso.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química, Conjunto E

Laboratorio 212

**Asesor del tema:** Dr. M. Javier Cruz Gómez.

**Supervisor Técnico:** Dr. Néstor Noé López Castillo.

**Sustentante:** Armando Mata Quiroz.

**A TI MAMÁ**

**GRACIAS.....**

**LO ÚNICO QUE ACIERTO A DECIR ES GRACIAS POR TODO EL APOYO QUE ME HAS BRINDADO EN EL TRANCURSO DE MI VIDA POR TODA LA AYUDA RECIBIDA YA QUE HA HECHO MAS LIGERO MI CAMINO, POR LAS PALABRAS DE ALIENTO ESCUCHADAS EN LOS MOMENTOS MAS DIFÍCILES POR TODAS LAS COSAS DE LA VIDA MISMA Y AHORA QUE HAGO REALIDAD UNO DE MIS MÁS GRANDES ANHELOS QUIERO AGRADECER TODO EL AMOR PACIENCIA Y COMPRENSIÓN PARA CONMIGO; POR TODO Y POR MUCHO MAS.....GRACIAS.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A esos seres que no puedo ver pero que siempre han estado cerca de mí y que puedo sentirlos día a día.

**A mis padres** Yolanda y Armando. Por la oportunidad de vivir, por su apoyo, por estar conmigo siempre, por respetar y ser parte de mis sueños y de mi forma de ser, y sobre todo, por este presente que les agradeceré toda mi vida.

**A mi hermana** Elisa. Por crecer contigo y ayudarme incondicionalmente en todo momento creyendo siempre en mí.

**A mis sobrinas** Meylin y Marlen. Por que con su ternura y niñez aprendí muchas cosas.

**A mí cuñado** Edgar. Por ser parte ahora de mi familia y agradecerte tu apoyo y responsabilidad con toda mi familia.

**Al Dr. Javier Cruz Gómez.** Por la oportunidad de realizar éste logro profesional, por su apoyo y buenos consejos. Gracias Doctor.

**Al Dr. Néstor Noé López Castillo.** Por tu amistad, tus consejos, incluso tus regaños y bromas, y claro, por tu valiosa ayuda en este trabajo.

**A todos los integrantes del laboratorio 212.** Gracias por su amistad y por demostrar ser un buen grupo juntos.

**A mis amigas.** Que me han brindado su apoyo y buenos detalles.

**A mis amigos.** Que aunque ahora estén lejos, sé que me apoyan, y que puedo confiar totalmente en ellos por que son como mis hermanos.

A todas aquellas personas que de alguna manera me apoyaron o colaboraron para realizar



## ÍNDICE.

ÍNDICE.	i
ÍNDICE DE TABLAS.	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.	vi

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

	1
1.1 Planteamiento del problema.	8
1.2 Objetivo general.	10
1.3 Objetivos particulares.	10
1.4 Alcance del trabajo.	10

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.

	11
2.1 Definición, uso y procesamiento del gas natural.	11
2.2 Gases ácidos.	16
2.3 Endulzamiento del gas natural.	18
2.4 Sistemas de absorción física.	21
2.5 Sistemas de absorción química.	23
2.6 Endulzamiento con amina.	25
2.6.1 Descripción del proceso.	28
2.6.2 Regeneración de la amina, etapa de desorción.	31
2.6.3 Aminas: selectividad, elección y tipos más utilizadas.	33
2.7 Sales solubles termoestables.	36
2.8 Metodología preliminar, "identificación de contaminantes en soluciones de amina gastada".	39
2.8.1 Descripción de la metodología preliminar y análisis de campo.	40
2.8.1.1 Inspección visual.	41
2.8.1.2 Presencia de sólidos.	43
2.9 Técnicas analíticas de caracterización.	44
2.9.1 Valoraciones potenciométricas.	44
2.9.1.1 Electrodo de referencia.	47
2.9.1.2 Electrodo de calomel.	47
2.9.1.3 Electrodo de plata-cloruro de plata.	49
2.9.2 Cromatografía.	50
2.9.2.1 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).	53



<b>CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	56
3.1 Primera etapa.	57
3.1.1 Metodología preliminar, “identificación de contaminantes en soluciones de amina gastada”.	57
3.1.2 Cuantificación de sales solubles termoestables “totales” en la solución de amina gastada.	58
3.1.2.1 Descripción de la técnica.	59
3.2 Segunda etapa.	61
3.2.1 Valoraciones potenciométricas.	61
3.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución.	64
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS.</b>	70
4.1 Metodología preliminar, “identificación de contaminantes en soluciones de amina gastada”.	70
4.1.1 Prueba de inspección visual.	70
4.1.2 Presencia de sólidos.	71
4.2 Cuantificación de sales solubles termoestables “totales” en la solución de amina gastada.	72
4.3 Valoraciones potenciométricas.	75
4.3.1 Sales orgánicas.	75
4.3.2 Sales inorgánicas.	84
4.4 Cromatografía líquida de alta resolución.	90
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.</b>	100
5.1 Conclusiones.	100
5.2 Recomendaciones.	103
<b>BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.</b>	104



**ÍNDICE DE TABLAS.**

<b>Tabla 2.1</b>	Diferentes tipos de absorbentes físicos.	23
<b>Tabla 2.2</b>	Diferentes tipos de absorbentes químicos.	24
<b>Tabla 2.3</b>	Características de alcanolaminas utilizadas en el proceso de endulzamiento del gas natural.	28
<b>Tabla 2.4</b>	Especificación del agua de dilución de las aminas.	29
<b>Tabla 2.5</b>	Límites máximos permisibles en solución de amina gastada.	39
<b>Tabla 2.6</b>	Características de amina gastada (color).	42
<b>Tabla 2.7</b>	Características de amina gastada (sólidos).	43
<b>Tabla 2.8</b>	Características de amina gastada (claridad).	44
<b>Tabla 2.9</b>	Potenciales de electrodo de los electrodos de referencia en función de su composición y de la temperatura.	48
<b>Tabla 4.1</b>	Resultados obtenidos en las diferentes muestras.	73
<b>Tabla 4.2</b>	TSST en cada muestra.	74
<b>Tabla 4.3</b>	Datos de los cromatogramas 10 y 50ppm de NaCl.	91
<b>Tabla 4.4</b>	Datos de los cromatogramas 10 y 100ppm de ZnSO <sub>4</sub> .	92
<b>Tabla 4.5</b>	Datos de los cromatogramas de NaCl.	94
<b>Tabla 4.6</b>	Concentraciones reales de NaCl.	95
<b>Tabla 4.7</b>	Concentraciones reales de BaCl <sub>2</sub> .	95
<b>Tabla 4.8</b>	Concentraciones de cloruros en amina gastada.	96
<b>Tabla 4.9</b>	Datos de los cromatogramas de ZnSO <sub>4</sub> .	97
<b>Tabla 4.10</b>	Concentraciones reales de ZnSO <sub>4</sub> .	98
<b>Tabla 4.11</b>	Concentraciones reales de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	99
<b>Tabla 4.12</b>	Concentraciones de sulfatos en amina gastada.	99

**ÍNDICE DE FIGURAS.**

<b>Figura 1</b>	Diagrama de flujo de proceso simplificado de una refinería.	3
<b>Figura 2</b>	Composición del gas natural.	13
<b>Figura 3</b>	Producción del gas natural por país.	15
<b>Figura 4</b>	Tipos de amina.	25
<b>Figura 5</b>	Proceso cíclico de la solución de amina gastada.	30
<b>Figura 6</b>	Velocidad de corrosión en acero al carbón.	37
<b>Figura 7</b>	Curva de calibración típica.	46
<b>Figura 8</b>	Electrodo de referencia de calomel típico.	49
<b>Figura 9</b>	Diferentes tipos de columnas cromatográficas.	51
<b>Figura 10</b>	Principio de la cromatografía líquida de alta resolución.	54
<b>Figura 11</b>	Potenciómetro marca "Thermo" modelo "Orion 4 Star".	62
<b>Figura 12</b>	Electrodo de calomel saturado.	63
<b>Figura 13</b>	Electrodo de plata-cloruro de plata.	63
<b>Figura 14</b>	Columna cromatográfica "PRP-X100".	65
<b>Figura 15</b>	Cromatograma teórico.	67
<b>Figura 16</b>	HPLC utilizado durante la experimentación.	68
<b>Figura 17</b>	Estrategia experimental.	69
<b>Figura 18</b>	Amina gastada en estudio.	71
<b>Figura 19</b>	Amina gastada en estudio.	71
<b>Figura 20</b>	Presencia de sólidos en amina.	72
<b>Figura 21</b>	Presencia de sólidos en amina.	72
<b>Figura 22</b>	Presencia de sólidos en amina.	72
<b>Figura 23</b>	Valoración de la amina gastada para cuantificar el total de sales solubles termoestables.	73
<b>Figura 24</b>	Valoración de la amina gastada para cuantificar el total de sales solubles termoestables.	73
<b>Figura 25</b>	Curva de calibración, del ion acetato a 0.3 M.	75
<b>Figura 26</b>	Curva de calibración, del ion acetato a 0.1 M.	76
<b>Figura 27</b>	Curva de calibración, del ion acetato a 0.05 M.	77
<b>Figura 28</b>	Tendencia de las tres curvas de calibración.	77
<b>Figura 29</b>	Curva de calibración, del ion acetato a 1000 ppm (0.0045 M).	78
<b>Figura 30</b>	Curva de calibración, del ion acetato a 100 ppm (0.00045 M).	79
<b>Figura 31</b>	Valoración potenciométrica del acetato de zinc.	79
<b>Figura 32</b>	Valoración potenciométrica del acetato de zinc.	79
<b>Figura 33</b>	Curva de calibración, del ion acetato a 10 ppm (0.000045 M).	80
<b>Figura 34</b>	Tendencia de las tres curvas de calibración.	80
<b>Figura 35</b>	Curva teórica: $p\text{CH}_3\text{COO}^-$ VS mL $\text{NH}_4\text{OH}$ .	81



<b>Figura 36</b>	Solución resultante y precipitado.	81
<b>Figura 37</b>	Solución resultante y precipitado.	81
<b>Figura 38</b>	Curva de calibración, del ion tiocianato a 1000 ppm (0.0103 M).	82
<b>Figura 39</b>	Curva de calibración, del ion tiocianato a 100 ppm (0.00103 M).	83
<b>Figura 40</b>	Curva de calibración, del ion tiocianato a 10 ppm (0.000103 M).	83
<b>Figura 41</b>	Solución resultante y precipitado.	84
<b>Figura 42</b>	Solución resultante y precipitado.	84
<b>Figura 43</b>	Curva de calibración, del ion cloruro a 1000 ppm (0.0171 M).	85
<b>Figura 44</b>	Curva de calibración, del ion cloruro a 100 ppm (0.00171 M).	85
<b>Figura 45</b>	Curva de calibración, del ion cloruro a 10 ppm (0.000171 M).	86
<b>Figura 46</b>	Solución resultante y precipitado.	86
<b>Figura 47</b>	Solución resultante y precipitado.	86
<b>Figura 48</b>	Valoración de la solución de 10 ppm.	87
<b>Figura 49</b>	Valoración de la solución de 10 ppm.	87
<b>Figura 50</b>	Curva de calibración, del ion sulfato a 1000 ppm (0.00348 M).	88
<b>Figura 51</b>	Curva de calibración, del ion sulfato a 100 ppm (0.000348 M).	88
<b>Figura 52</b>	Curva de calibración, del ion sulfato a 10 ppm (0.0000348 M).	89
<b>Figura 53</b>	Solución resultante y precipitado.	89
<b>Figura 54</b>	Solución resultante y precipitado.	89
<b>Figura 55</b>	10 ppm de cloruro de sodio a 310 nm.	90
<b>Figura 56</b>	50 ppm de cloruro de sodio a 310 nm.	91
<b>Figura 57</b>	50 ppm de sulfato de zinc a 310 nm.	91
<b>Figura 58</b>	100 ppm de sulfato de zinc a 310 nm.	92
<b>Figura 59</b>	30 ppm de cloruro de sodio a 310 nm.	93
<b>Figura 60</b>	50 ppm de cloruro de sodio a 310 nm.	93
<b>Figura 61</b>	Curva de calibración para el ión cloruro.	94
<b>Figura 62</b>	Cromatograma de amina gastada.	95
<b>Figura 63</b>	30 ppm de sulfato de zinc a 310 nm.	96
<b>Figura 64</b>	50 ppm de sulfato de zinc a 310 nm.	97
<b>Figura 65</b>	Curva de calibración para el ion sulfato.	98



## ABREVIATURAS.

CH <sub>4</sub>	Metano.
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano.
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano.
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butano.
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Ácido p-hidroxi-benzóico.
cm <sup>2</sup>	Centímetro cuadrado.
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono.
COS	Sulfuro de carbonilo.
CSO <sub>2</sub>	Disulfuro de carbono.
°C	Grado centígrado.
DEA	Dietanolamina.
Desvest	Desviación estándar.
DGA	Diglicolamina.
DIPA	Diisopropanolamina.
ECS	Electrodo de calomel saturado.
Fig.	Figura.
Grs.	Gramos.
HC	Hidrocarburo.
HDS	Hidrodesulfuración.
HDT	Hidrotratamiento.
HPLC	High Performance Liquid Chromatography.
Hrs.	Horas.
H <sub>2</sub>	Hidrógeno.
H <sub>2</sub> O	Agua.
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico.
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo.
Kg.	Kilogramo.
KOH	Hidróxido de potasio.
LP	Licuado a presión.
M	Concentración molar.
m <sup>3</sup>	Metros cúbicos.
mbd	Miles de barriles diarios.
MDEA	Metildietanolamina.
MEA	Monoetanolamina.
min.	Minuto.
mL.	Mililitro.
mm	Milímetros.
mM	Milimolar.
mpa	Milésimas de pulgada por año.
Mx	Metales.



N	Normalidad.
N <sub>2</sub>	Nitrógeno.
NaOH	Hidróxido de sodio.
nm	Manómetro.
NOM	Norma oficial mexicana.
O <sub>2</sub>	Oxígeno.
PEMEX	Petróleos Mexicanos.
pH	Potencial de hidrogeno.
PM	Peso molecular.
ppm	Partes por millón.
S	Azufre.
S <sup>-2</sup>	Sulfuros.
seg.	Segundos.
SH <sup>-</sup>	Sulfuros ácidos.
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre.
SST	Sales solubles termoestables.
T	Temperatura.
TEA	Trietanolamina.
Teo.	Teórico.
TSST	Total de sales solubles termoestables.
UV	Ultravioleta.
V	Volt.
V1	Amina pobre.
V2	Amina rica.
V3	Mililitros de hidróxido de potasio para titular la muestra de amina.
W3	Peso de la muestra regenerada en gramos.
μL	Microlitros.
μm	Micrómetro.
-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>-n</sub>	Polietileno.

# *Capítulo I*

# *INTRODUCCIÓN*



## 1. Introducción.

En México y en especial en Petróleos Mexicanos (PEMEX) existe la preocupación de que los procesos cumplan con diferentes requisitos para que éstos sean económicamente rentables, y además, adecuados para operar. Persiguiendo la eficiencia y mejora continúa en la producción y optimización de dichos procesos, seguido de la seguridad en las instalaciones, trabajadores y el cuidado del medio ambiente.

El petróleo se analiza para verificar su constitución química, por contener el elemento carbono en sus moléculas; se encontrará una extensiva variedad de compuestos formados con hidrógeno, denominados hidrocarburos en su mayoría parafinas y aromáticos.

Los hidrocarburos son gaseosos, líquidos, semisólidos y sólidos, como aparecen en sitios de la superficie terrestre, o gaseosos y líquidos en la formaciones geológicas del subsuelo.

También contiene cantidades variables de derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno, nitrógeno y pequeñas proporciones de componentes metálicos.

Todo esto se logra mediante la utilización de plantas y equipos auxiliares, que satisfacen diseños y especificaciones de funcionamiento confiables, y por la introducción de sustancias apropiadas y/o catalizadores que sustentan reacciones químicas y físicas deseadas durante cada paso del proceso (refinación).



La destilación es un proceso fundamental en la industria de refinación del petróleo, permite hacer una separación de los hidrocarburos aprovechando sus diferentes puntos de ebullición. El primer proceso en una refinería es la destilación atmosférica y al vacío. En la figura 1 se muestra el proceso de una refinería típica.

El petróleo se separa en fracciones que después del procesamiento adicional, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado: el gas LP (utilizado en estufas domésticas), gasolina para los automóviles, turbosina para aviones, diesel para vehículos pesados y combustóleo para calentamiento en las operaciones industriales. Las características del crudo, así como la cantidad y calidad de productos que se desean obtener determinan los procesos que deben incorporarse a la refinería <sup>[9]</sup>:

- ❖ La mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a hidrot ratamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno.
- ❖ Para la generación de las gasolinas se incorporan procesos como reformación catalítica, síntesis de éteres, alquilación e isomerización de pentanos-hexanos, balanceados de tal forma que la mezcla resultante cumpla con la especificación establecida.
- ❖ Los gasóleos de vacío se someten a desintegración catalítica fluida para generar mayor cantidad de destilados ligeros, principalmente gasolina.



- ❖ El residuo de vacío puede también someterse a hidrodesintegración o a coquización para aumentar el rendimiento de destilados, o a procesos de hidrotratamiento o reducción de viscosidad para generar combustóleo.

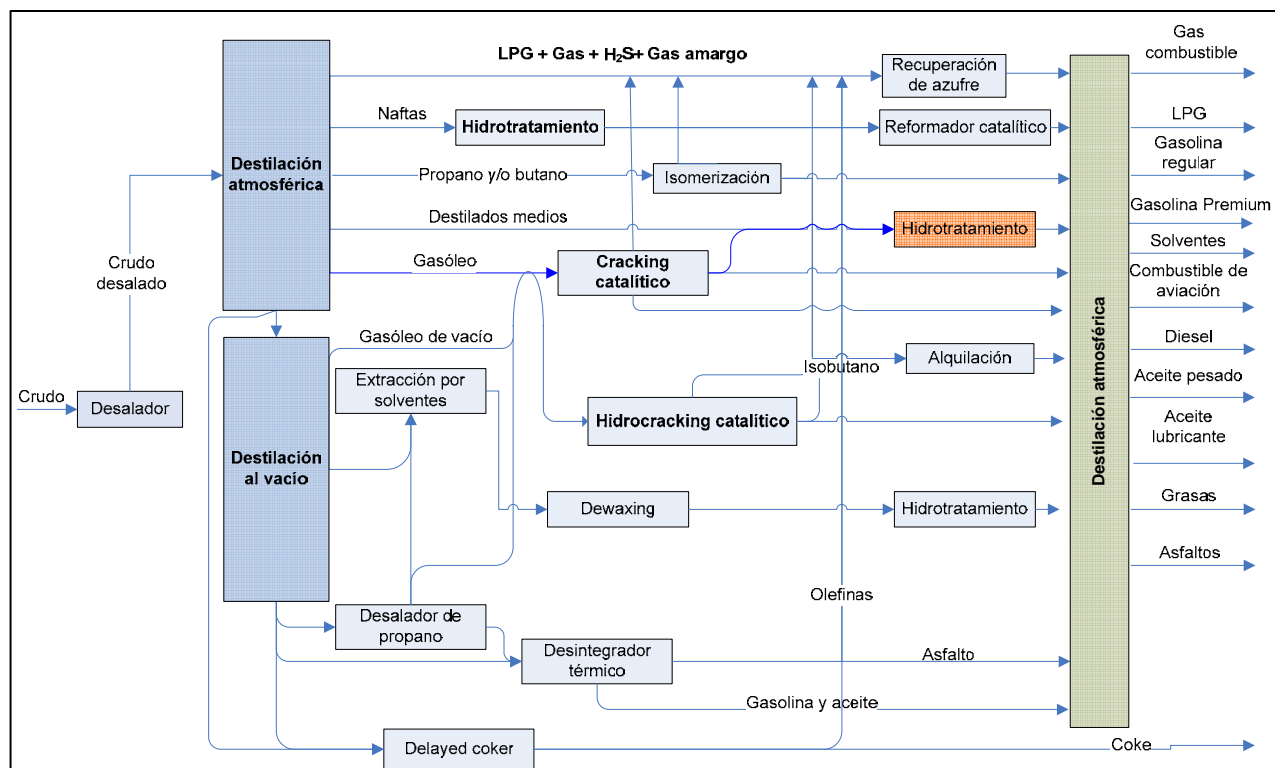


Figura 1. Diagrama de flujo de proceso simplificado de una refinera [9].

Sus componentes útiles se obtienen por destilación fraccionada en las refineras de petróleo. Los componentes no deseados, como azufre, oxígeno, nitrógeno, metales, agua, sales, etc., se eliminan mediante procesos físico-químicos.

Después de la refinación obtenemos una gran variedad de compuestos que a su vez tienen que ser llevados a diferentes procesos para dar origen a nuevas sustancias que son utilizadas en la vida diaria, como la gasolina, turbosina y el gas natural por mencionar algunas.



Para el tratamiento de gas natural consta de dos pasos esenciales, el endulzamiento del gas natural por medio de una amina y el otro paso que es la regeneración continua de ésta y la recuperación de dichos gases ácidos.

La mayoría de artículos publicados o estudios a cerca del procesamiento de gas natural, están básicamente enfocados al primer paso, que es la etapa de absorción de gases ácidos, mientras que la regeneración de la amina y el arrastre de contaminantes (desorción de gases ácidos) es casi nula; por consecuencia la información acerca de este proceso ha quedado un tanto abandonado.

Es bien sabido que ambos son procesos inversos (absorción-desorción) y que la metodología de estudio es prácticamente la misma pero contraria, siendo un tanto más complicado a la hora de llevarlo a la práctica, ya que mientras la torre de absorción opera solamente con platos de separación, la columna de desorción además de contener platos de separación, requiere de un rehervidor parcial; este proceso además de que operativamente es más complicado, resulta un problema por la acumulación de contaminantes que regresan al sistema por ser un proceso cíclico.

Los contaminantes son materiales que entran ó se generan en el proceso, afectando la calidad, desempeño y vida útil de la amina. Los contaminantes más usuales son <sup>[13]</sup>:



- ❖ Sólidos resultantes del fenómeno de corrosión.
- ❖ Hidrocarburos pesados.
- ❖ Productos químicos en exceso (antiespumante e inhibidores).
- ❖ Sales Solubles Termoestable (SST).
- ❖ Productos de degradación de la amina.

Debido a la interacción de las aminas con los agentes ácidos presentes en el gas de alimentación ó con oxígeno, así como por el efecto de las altas temperaturas, se forman productos de degradación de carácter corrosivo ó tensoactivo que afectan al equipo de proceso <sup>[13]</sup>.

Por tanto; la identificación de estos contaminantes, propiamente llamadas “sales solubles termoestables” la cuantificación total en el sistema y su concentración, son parámetros importantes, las cuales limitan la eficiencia de la solución de amina y por ende dificultan la transferencia de masa, debido a que su concentración va en aumento conforme la solución de amina es regenerada a la torre de absorción y no pueden ser extraídas ó separadas durante este proceso.

Con lo anterior es claro entonces que la etapa de regeneración de la amina gastada y sus contaminantes es un buen objeto de estudio y por su poco desarrollo, un blanco ideal para determinar la técnica de análisis que permita la identificación y cuantificación de dichas sales y con ello sentar las bases de diseño para su futura eliminación.



Esto permitiría un avance significativo y sustancial, pues con el desarrollo de la técnica de análisis y posteriormente, el uso de ella se podrán arrojar datos confiables a cerca de lo que sucede con la solución de amina, se tendrían como consecuencias: mejoras operativas, económicas, de seguridad y el cuidado al medio ambiente. Además, se tiene la posibilidad del desarrollo de nueva tecnología y con ello, se tengan mejoras continuas más notorias en el proceso.

La técnica de análisis que se persigue obtener deberá ser capaz de identificar y cuantificar las SST en las soluciones de amina que se utilizan en el proceso de endulzamiento del gas natural y posteriormente con los datos obtenidos predecir la optimización de la solución de amina y condiciones actuales del proceso, que a su vez satisfagan los objetivos operacionales y económicos.

Para la determinación de la técnica de análisis se utilizan técnicas de caracterización ya conocidas, se considerarán parámetros a seguir para la comercialización del gas natural, se propondrá una metodología para la identificación preliminar de sales solubles termoestables en la solución de amina, para este caso se necesitaría evaluar variantes como: pruebas de inspección visual, alcalinidad y de color.

La muestra a analizar será de una refinería de Petróleos Mexicanos (PEMEX), para la elaboración de este proyecto de investigación, así como de datos proporcionados por la misma refinería, sobre el tipo y calidad de amina utilizada.



Para este trabajo se presentan los antecedentes más notables a cerca del proceso de endulzamiento de hidrocarburos, en el marco teórico se sustenta comportamiento de la solución de amina gastada en el proceso de endulzamiento del gas natural así como generalidades del gas natural y su procesamiento.

Posteriormente se desarrolla la metodología para la identificación preliminar de SST, se explica su cuantificación total; se presentan las condiciones y parámetros con las que se deben trabajar en las técnicas de caracterización que se analizan en esta investigación. Finalmente se discute y se dan las conclusiones y recomendaciones acerca de la técnica de análisis más viable para este trabajo de investigación.



## 1.1 Planteamiento del problema.

El petróleo es el energético más importante en la historia de la humanidad; un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo.

La alta dependencia que el mundo tiene del petróleo y la inestabilidad que caracteriza el mercado internacional y los precios de este producto, han llevado a que se investiguen nuevas técnicas que hagan aún más competitivo los productos derivados de este, por ende, el petróleo y sus productos son tema de suma importancia para el futuro químico. El progreso científico abre una pauta muy importante en el desarrollo de las técnicas de identificación de sustancias en los hidrocarburos.

Hoy en día, la tecnología y las innovaciones químicas han permitido que la eficiencia aumente en el proceso de endulzamiento de los hidrocarburos, proceso posterior al refinado; dentro de este proceso es indispensable la eliminación de los gases ácidos; el ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono ( $H_2S$  y  $CO_2$ ) que acompaña al gas natural, la eliminación es indispensable puesto que es un requerimiento para la comercialización del gas natural así como para evitar problemas posteriores en el equipo de proceso.

Aunado a esto se presentan contaminantes en las soluciones de aminas que son utilizadas en los procesos de endulzamiento de los hidrocarburos por medio de tecnologías que se basan en sistemas de absorción-agotamiento; absorben a los



gases ácidos y arrastran a los contaminantes; los cuales se van acumulando por el efecto regenerativo de la solución de amina y en concentraciones grandes dificultan la transferencia de masa y por ende la eficiencia disminuye; acelera la corrosión y contribuye a la formación de espumas.

La presencia excesiva de estos contaminantes; propiamente llamadas sales solubles termoestables; promueve la corrosión y reduce la capacidad de absorción de la solución de amina y por tanto su pérdida de eficiencia de remoción.

Es por esto, que el presente trabajo de investigación determinará la técnica de análisis que identificará y cuantificará las sales solubles termoestables; que están presentes en las soluciones de amina gastadas, con esto se podrá sentar las bases de diseño, que permitirán a la refinería ya citada, establecer el procedimiento para regenerar la solución de amina, obteniendo un beneficio económico directo a PEMEX en la producción del gas natural.



## 1.2 Objetivo general.

Desarrollar una técnica de análisis para la cuantificación y la identificación de las sales solubles termoestables que existe en la solución de amina gastada.

### 1.2.1 Objetivos particulares.

- ❖ Diseñar la metodología para la caracterización preliminar de sales solubles termoestables que existen en las soluciones de aminas, posterior al proceso de endulzamiento de hidrocarburos.
- ❖ Mediante el análisis y pruebas de dos técnicas de caracterización de sustancias, plantear y designar la técnica que resulte eficiente para los fines de este trabajo de investigación.

## 1.3 Alcance del trabajo.

Plantear adecuadamente una metodología preliminar y posteriormente una técnica de análisis capaz de identificar y cuantificar las SST que existen en las soluciones de aminas gastadas, que son regeneradas al proceso de endulzamiento de hidrocarburos para posteriormente emplearla como una herramienta en beneficio del proceso.



# *Capítulo II*

## *MARCO TEÓRICO*



## 2. Marco teórico.

### 2.1 Definición, uso y procesamiento del gas natural.

El gas natural es una fuente de energía no renovable formada por una mezcla de gases que se encuentra frecuentemente en yacimientos de petróleo, no-asociado (solo), disuelto o asociado con el (acompañando al) petróleo o en depósitos de carbón.

Se define al gas natural como una mezcla de hidrocarburos que contiene metano, etano, propano, butano y pentano, así como pequeñas cantidades de otros compuestos como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, nitrógeno y helio.

Es un producto incoloro e inodoro, no tóxico y más ligero que el aire. Procede de la descomposición de los sedimentos de materia orgánica atrapada entre estratos rocosos y es una mezcla de hidrocarburos ligeros en la que el metano ( $\text{CH}_4$ ) se encuentra en grandes proporciones (representa habitualmente entre el 75% y el 95% del volumen total de la mezcla, razón por la cual se suele llamar metano al gas natural), acompañado de otros hidrocarburos y gases (etano, propano, butano, entre otros constituyentes distintos a los hidrocarburos como el nitrógeno, el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno, el helio y el argón) cuya concentración depende de la localización del yacimiento; es un combustible que se obtiene de rocas porosas del interior de la corteza terrestre y se encuentra mezclado con el petróleo crudo cerca de los yacimientos <sup>[5]</sup>.



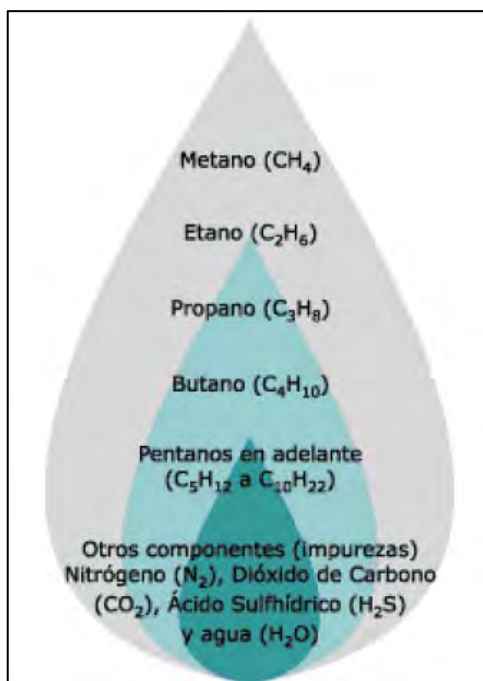
No existe una composición o mezcla que se pueda tomar para generalizar la composición del gas natural. Cada gas tiene su propia composición, de hecho dos pozos de un mismo yacimiento pueden tener una composición diferente entre sí.

También, la composición del gas varía conforme el yacimiento va siendo explotado, es por eso que debe hacerse un análisis periódico al gas que es extraído, para adecuar los equipos de explotación a la nueva composición y evitar problemas operacionales.

Representa aproximadamente el 47% de los combustibles utilizados en el país y el 72% de nuestra petroquímica se deriva del metano y etano contenido en el gas, de ahí la importancia de este recurso como energético y como petroquímico (IMP, 2005).

Normalmente se compone de hidrocarburos con muy bajo punto de ebullición; el metano es el principal constituyente de este combustible de acuerdo a la NOM-001-SECRE-2003, con un punto de ebullición de 154 °C, el etano con un punto de ebullición de 89 °C, puede estar presente en cantidades de hasta 10%; el propano cuyo punto de ebullición es de hasta 42 °C, representa un 3% <sup>[12]</sup>.

El butano, pentano, hexano y octano también pueden estar presentes (figura 2).



**Figura 2. Composición del gas natural** <sup>[12]</sup>.

El gas natural es una energía eficaz, rentable y limpia, y por sus precios competitivos y su eficiencia como combustible, permite alcanzar considerables economías a sus utilizadores. Por ser el combustible más limpio de origen fósil, contribuye decisivamente en la lucha contra la contaminación atmosférica, y es una alternativa energética que destacará en el siglo XXI por su creciente participación en los mercados mundiales de la energía.

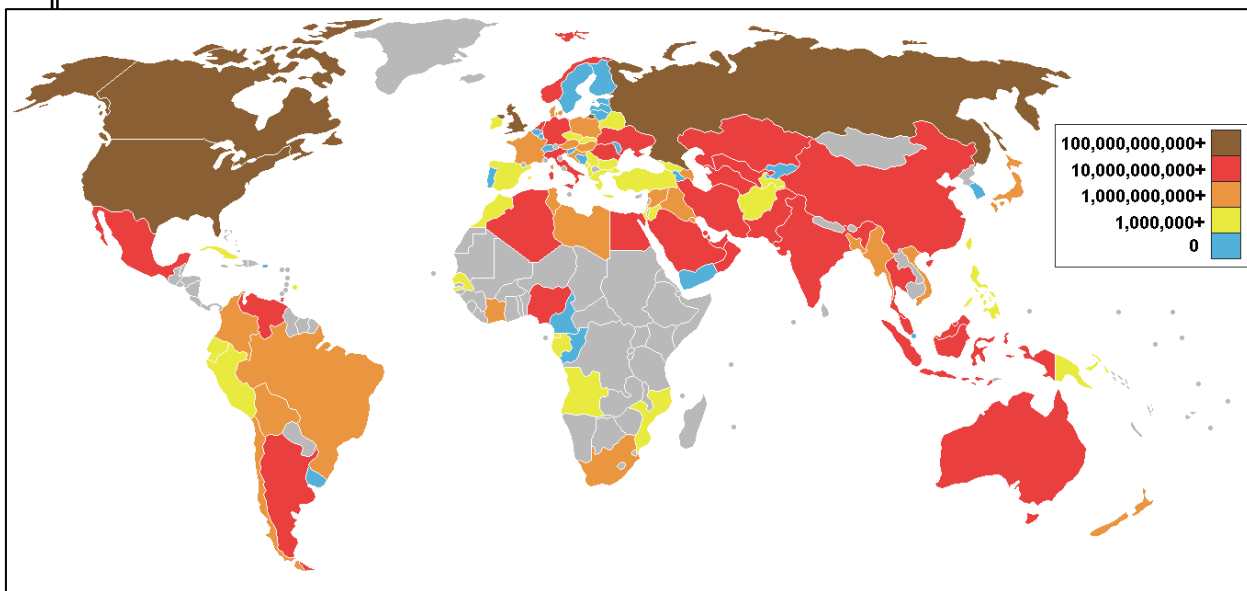
Se utiliza como combustible y materia prima en la industria petroquímica, además de emplearse por su gran poder calorífico, por ser de combustión fácilmente regulable, limpia y producir poca contaminación. Como materia prima es la más adecuada para la fabricación de amoníaco (producto base de toda la industria de abonos nitrogenados) y también del metanol (producto que se utiliza en la fabricación de plásticos y proteínas sintéticas). A partir del gas natural se obtienen materias primas básicas en la industria petroquímica (como el etileno y propileno).



De acuerdo a la cantidad de hidrocarburos gaseosos e impurezas presentes la composición del gas natural se puede clasificar en:

- ❖ *Gas húmedo*. Es aquel que contiene principalmente metano así como otros hidrocarburos que son licuables a temperatura y presión ambiente, puede contener vapor de agua.
- ❖ *Gas pobre o Gas seco*. Contiene pequeñas cantidades de hidrocarburos diferentes al metano. No contiene vapor de agua.
- ❖ *Gas amargo*. Contiene impurezas de ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), y dióxido de carbono ( $CO_2$ ) denominados gases amargos.
- ❖ *Gas dulce*. Producto de la remoción o eliminación de compuestos amargos mediante el proceso de endulzamiento.

La explotación a gran escala de esta fuente energética natural cobró especial relevancia tras los importantes hallazgos registrados en distintos lugares del mundo a partir de los años cincuenta y hasta la fecha (figura 3). Gracias a los avances tecnológicos desarrollados, sus procesos de producción, transporte, distribución y utilización no presentan riesgos ni causan impacto ambiental apreciable.



**Figura 3. Producción de Gas Natural por país <sup>(8)</sup>.**

El desarrollo del empleo del gas natural se ha realizado con posterioridad al uso del petróleo. El gas natural, que aparecía en casi todos los yacimientos petrolíferos, se quemaba a la salida del pozo como un residuo más. La necesidad de nuevas fuentes hizo descubrir nuevos yacimientos que poseían enormes reservas de gas natural acompañadas de pequeñas cantidades de petróleo.

Pero seguía existiendo el problema de su almacenamiento y transporte, la solución a ambos problemas llegó, al poner a punto unas técnicas destinadas a la licuefacción de los gases y procedimientos para producir y soldar tuberías capaces de resistir altas presiones. En la licuefacción, el gas natural se somete a unas temperaturas muy bajas, próximas a 160 °C bajo cero, a las cuales el gas se comprime hasta transformarse en líquido. En este estado se introduce en grandes depósitos de forma esférica capaces de soportar la alta presión que se origina cuando el gas vuelve a su temperatura ambiente.



Su procesamiento consiste principalmente en:

- ❖ La eliminación de compuestos ácidos ( $H_2S$  y  $CO_2$ ) mediante el uso de tecnologías que se basan en sistemas de absorción - agotamiento utilizando un solvente selectivo. El gas alimentado se denomina “amargo”, el producto “gas dulce” y el proceso se conoce como endulzamiento.
- ❖ La recuperación de etano e hidrocarburos licuables mediante procesos criogénicos (uso de bajas temperaturas para la generación de un líquido separable por destilación fraccionada) previo proceso de deshidratación para evitar la formación de sólidos.
- ❖ Fraccionamiento de los hidrocarburos líquidos recuperados, obteniendo corrientes ricas en etano, propano, butanos y gasolina; en ocasiones, también resulta conveniente separar el isobutano del n-butano para usos muy específicos.
- ❖ Recuperación del azufre de los gases ácidos que se generan durante el proceso de endulzamiento.

## 2.2 Gases ácidos.

El gas natural arrastra desde los yacimientos componentes indeseables como nitrógeno ( $N_2$ ), ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), bióxido de carbono ( $CO_2$ ) y agua en fase gaseosa, por lo que se dice que el gas que se recibe es un gas húmedo, amargo e hidratado; amargo por los componentes ácidos que contiene, húmedo por la presencia de hidrocarburos líquidos e hidratado por la presencia de agua que arrastra desde los yacimientos. Al  $H_2S$  y al  $CO_2$  se les denomina gases ácidos del



gas natural. En muchos campos petrolíferos de donde es extraído el gas natural la presencia de estos compuestos es elevada, por lo cual se le da la denominación de “amargo” al gas natural.

Cuando en el gas natural hay  $H_2S$  a un nivel por encima de 4 ppm por cada pie cúbico de gas, se dice que es un gas “amargo” y cuando la composición desciende a menos de 4 ppm, se dice que es un gas “dulce” [3].

El ácido sulfhídrico, también conocido como sulfuro de hidrógeno, tiene la característica de tener un desagradable olor y ser muy tóxico. Cuando es separado del gas natural mediante el proceso de endulzamiento, es enviado a plantas recuperadoras de azufre en donde es vendido en forma líquida para sus diversos usos industriales (producción de pólvora o usos médicos).

Por su parte, el dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro, que a concentraciones bajas no es tóxico, pero en concentraciones elevadas incrementa la frecuencia respiratoria y puede llegar a producir sofocación. Se puede licuar fácilmente por compresión, sin embargo, cuando se enfría a presión atmosférica se condensa como sólido en lugar de hacerlo como líquido.

El dióxido de carbono es soluble en agua y la solución resultante puede ser ácida como resultado de la formación de ácido carbónico, he aquí la propiedad corrosiva que el  $CO_2$  presenta en presencia de agua. Estas sustancias son indeseables y deben eliminarse del gas natural antes de su comercialización.



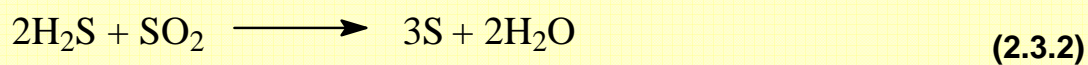
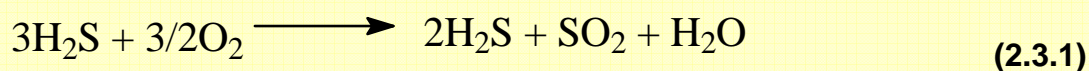


La separación del H<sub>2</sub>S de los gases se realiza en un proceso que se denomina de “endulzamiento”, el proceso de endulzamiento de gas consiste en remover los contaminantes, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del gas húmedo amargo.

### 2.3 Endulzamiento de gas natural.

Este proceso consiste en la absorción selectiva de los contaminantes, mediante una solución acuosa, a base de una formulación de amina, la cual circula en un circuito cerrado donde es regenerada para su continua utilización y el H<sub>2</sub>S separado se procesa en unidades donde se realiza una combustión parcial del mismo para generar una proporción adecuada de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>, que enseguida se hacen reaccionar catalíticamente para generar azufre elemental.

En este proceso la reacción principal es una oxidación equilibrada de H<sub>2</sub>S, según las siguientes ecuaciones:



El endulzamiento del gas se hace con el fin de remover el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> del gas natural. Como se sabe el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> son gases que pueden estar presentes en el gas natural y pueden en algunos casos, especialmente el H<sub>2</sub>S, ocasionar problemas en el manejo y procesamiento del gas; por esto hay que removerlos



para llevar el contenido de estos gases ácidos a los niveles exigidos por los consumidores del gas.

Entre los problemas que se pueden tener por la presencia de  $H_2S$  y  $CO_2$  en un gas se pueden mencionar:

- ❖ Toxicidad del  $H_2S$ .
- ❖ Corrosión por presencia de  $H_2S$  y  $CO_2$ .
- ❖ En la combustión se puede formar  $SO_2$  que es también altamente tóxico y corrosivo.
- ❖ Disminución del poder calorífico del gas.
- ❖ Promoción de la formación de hidratos.
- ❖ Cuando el gas se va a someter a procesos criogénicos es necesario remover el  $CO_2$  porque de lo contrario se solidifica.
- ❖ Los compuestos sulfurados (mercaptano, sulfuros de carbonilo y disulfuro de carbono) tienen olores bastante desagradables y tienden a concentrarse en los líquidos que se obtienen en las plantas de gas; estos compuestos se deben remover antes de que los compuestos se puedan usar.

Un proceso de endulzamiento se puede decir, en general, que consta de cuatro etapas <sup>[1]</sup>:

- ❖ Endulzamiento. Donde se le remueve por algún mecanismo de contacto el  $H_2S$  y el  $CO_2$  al gas. Esto se realiza en una unidad de endulzamiento y de



ella sale el gas libre de estos contaminantes, o al menos con un contenido de estos igual o por debajo de los contenidos aceptables.

- ❖ **Regeneración.** En esta etapa la sustancia que removió los gases ácidos se somete a un proceso de separación donde se le remueve los gases ácidos con el fin de poderla reciclar para una nueva etapa de endulzamiento. Los gases que se deben separar son obviamente en primer lugar el  $H_2S$  y el  $CO_2$  pero también es posible que haya otros compuestos sulfurados como mercaptanos, sulfuros de carbonilo y disulfuro de carbono.
- ❖ **Recuperación del Azufre.** Como el  $H_2S$  es un gas altamente tóxico y de difícil manejo, es preferible convertirlo a azufre elemental, esto se hace en la unidad recuperadora de azufre. Esta unidad no siempre se tiene en los procesos de endulzamiento pero cuando la cantidad de  $H_2S$  es alta se hace necesaria. En la unidad recuperadora de azufre se transforma del 90 al 97% del  $H_2S$  en azufre sólido o líquido. El objetivo fundamental de la unidad recuperadora de azufre es la transformación del  $H_2S$ , aunque el azufre obtenido es de calidad aceptable, la mayoría de las veces, para comercializarlo.
- ❖ **Limpieza del gas de cola.** El gas que sale de la unidad recuperadora de azufre aún posee de un 3 a un 10% del  $H_2S$  removido del gas natural y es necesario removerlo, dependiendo de la cantidad de  $H_2S$  y las reglamentaciones ambientales y de seguridad. La unidad de limpieza del gas de cola continua la remoción del  $H_2S$  bien sea transformándolo en azufre o enviándolo a la unidad recuperadora de azufre. El gas de cola al salir de la unidad de limpieza debe contener solo entre el 1 y 0.3% del  $H_2S$



removido. La unidad de limpieza del gas de cola solo existirá si existe unidad recuperadora.

Los procesos de endulzamiento los podemos clasificar principalmente de acuerdo al tipo de reacción que presente:

- ❖ Absorción Física (solventes).
- ❖ Absorción Química (proceso de amina).
- ❖ Combinación de ambas técnicas (solución mixta).

#### **2.4 Sistemas de absorción física.**

No hay reacción química entre los gases y la disolución. La absorción depende únicamente de la solubilidad del gas, y por lo tanto, de la presión parcial del mismo.

A baja presión parcial, la capacidad de absorción de los absorbentes físicos es considerablemente inferior a la de los químicos, pero la situación cambia cuando la presión parcial es suficiente.

Por lo tanto, la absorción física se suele emplear en procesos a alta presión, pero también, hay que tener en cuenta que la temperatura influye en la solubilidad de los gases en líquidos, siendo mayor a menor temperatura.

Una ventaja de los procesos de absorción física es la selectividad, dado que el  $H_2S$  es mucho más soluble que el  $CO_2$ , puede ser eliminado selectivamente de un



gas que los contenga a ambos. Por otro lado, todos los gases presentan cierta solubilidad, por lo que siempre se producen pérdidas de los gases del producto, por lo que, la desorción se realiza por etapas, reciclándose las primeras al absorbedor.

La desventaja es que el proceso de absorción física puede complicarse debido a la presencia de absorción selectiva en etapas, desorción en varias etapas, los reciclos, etc. Pero las bajas temperaturas de operación, la no corrosividad, hacen que el material de construcción pueda ser acero al carbono. Por otro lado, dado que no existe reacción química entre el solvente y el soluto, se necesita un menor consumo de energía para desorber los gases ácidos.

La elección del proceso depende también de la presencia de otras impurezas en el gas. El disulfuro de carbono ( $CS_2$ ), y el sulfuro de carbonilo (COS) y las SST pueden afectar de forma adversa a la eliminación de  $H_2S$ .

Debido a la débil interacción del soluto con el solvente, la regeneración puede hacerse utilizando aire o nitrógeno. Una característica de estos solventes físicos es que absorben también el  $CO_2$  y los compuestos orgánicos de azufre (COS,  $CS_2$ , mercaptanos, tiofeno), en función de las solubilidades correspondientes.

En la tabla 2.1 se muestran los diferentes tipos de absorbentes físicos utilizados para este proceso <sup>[14]</sup>.

**Tabla 2.1 Diferentes tipos de absorbentes físicos.**

Proceso	Absorbente
Estasolván (Friedrich Uhde GMBH)	n-tributil-fosfato
Fluor Solvent (Fluor Corp.)	carbonato de propileno
Purisol (Lurgi M.)	n-metil 2 pirrolidina
Rectisol (Linde AG.)	metanol
Selexol (Norton Ch. P.)	éter dimetílico de polietilenglicol
Sepasolv (BASF AG.)	éteres metilisopropílicos de etilenglicol

## 2.5 Sistemas de absorción química.

Estos procesos se caracterizan porque el gas agrio se pone en contacto en contracorriente con una solución en la cual hay una sustancia que reacciona con los gases ácidos. El contacto se realiza en una torre conocida como absorbedora en la cual la solución entra por la parte superior y el gas entra por la parte inferior.

Las reacciones que se presentan entre la solución y los gases ácidos son reversibles y por lo tanto la solución al salir de la torre se envía a regeneración. Los procesos con aminas son los más conocidos de esta categoría y luego los procesos con carbonato.

La mayoría están basados en el carbonato de potasio o en una alcanolamina. La monoetanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA) son álcalis más fuertes que el carbonato de potasio, por lo que reducen en mayor grado el contenido de los gases ácidos.

La capacidad de absorción es también mayor para las alcanolaminas. Se suelen utilizar aditivos para incrementar la capacidad de absorción de las soluciones de  $K_2CO_3$ . Por otro lado, se necesita más energía térmica para regenerar la solución



de MEA o DEA debido a la mayor afinidad por los ácidos. También ocurre que las alcanolaminas pueden dar lugar a reacciones químicas no deseadas (especialmente la metanolamina), formándose productos que degradan la solución e incrementan la corrosión, tal es el caso de las SST.

El punto clave en los procesos de absorción química es que la torre absorbidora sea operada a condiciones que forcen la reacción entre los componentes ácidos del gas y el solvente (bajas temperaturas y altas presiones), y que el regenerador sea operado a condiciones que forcen la reacción para liberar los gases ácidos (bajas presiones y altas temperaturas).

En la tabla 2.2 se muestran los diferentes tipos de absorbentes químicos empleados para este proceso <sup>[14]</sup>:

**Tabla 2.2 Diferentes tipos de absorbentes químicos.**

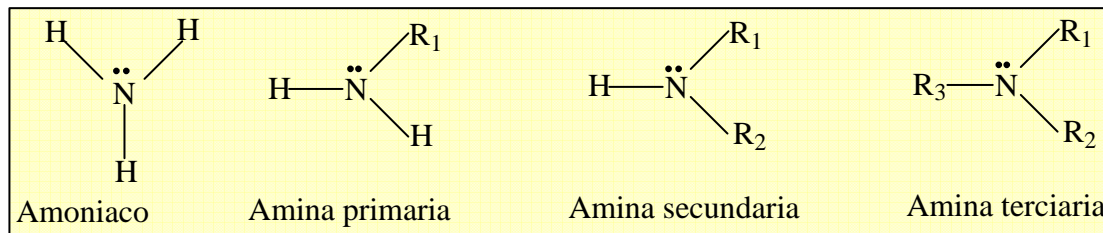
<b>Proceso</b>	<b>Absorbente (en solución acuosa)</b>
<b>Con aminas</b>	
Adip (Shell Dev. Co.)	Diisopropanolamina
Amine Guard (Union Carbide)	MEA+inhibidores de corrosión
DEA	Dietanolamina
Econamine (Fluor Corp.)	Diglicolamina
<b>Con carbonatos</b>	
Benfield (Union Carbide)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +aditivos
Catacarb (Eickmeyer & Ass.)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +aditivos
Gianmarco-Vetrocoke (Gianmarco.)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +aditivos



## 2.6 Endulzamiento con amina.

Las aminas son compuestos químicos orgánicos muy polares que se consideran como derivados del amoniaco; se usa la designación de amina primaria secundaria o terciaria para referirnos al número de grupos alquilo ó aromáticos que están unidos al nitrógeno <sup>[5]</sup>.

Así, si la amina tiene un grupo alquilo y dos hidrógenos se le conocen como primaria, si tiene dos alquilo y un hidrógeno, secundaria y con tres grupos alquilo sin hidrógeno, terciaria. Son simples cuando los grupos alquilo son iguales y mixtas si estos son diferentes; en la figura 4 se muestra los diferentes tipos de amina:



**Figura 4. Tipos de aminas.**

Las aminas primarias y secundarias pueden formar puentes de hidrógeno, las terciarias puras, no pueden formar puentes de hidrógeno, sin embargo, pueden aceptar enlaces de hidrógeno con moléculas que tengan enlaces -OH ó -NH.

Como el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, el enlace -NH es menos polar que el enlace -OH. Por lo tanto, las aminas forman puentes de hidrógeno más débiles que los alcoholes de pesos moleculares semejantes.



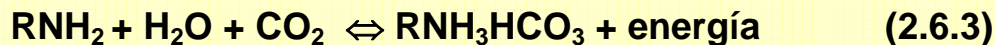
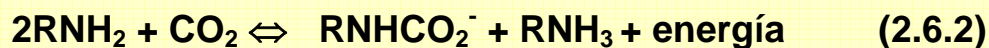
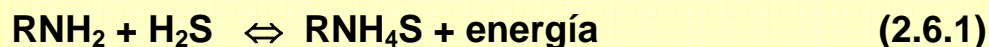


Debido a que tiene un par electrónico disponible, puede formar compuestos tetra-sustituidos, donde el átomo de nitrógeno queda cargado positivamente, y se les conoce como sales de amino cuaternarias.

Es importante notar que esta denominación se refiere al número de sustituyentes que tiene el átomo de nitrógeno; las aminas, se comportan como bases a través del par libre del nitrógeno. También se comportan como ácidos débiles pudiendo desprotonarlas mediante el empleo de bases muy fuertes.

El proceso de endulzamiento de hidrocarburos con aminas es el más antiguo y conocido. En general los procesos con aminas son los más usados por su buena capacidad de remoción, bajo costo y flexibilidad en el diseño y operación. Las alcohol-aminas más usadas son: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), diglicolamina (DGA), diisopropanolamina (DIPA) y metildietanolamina (MDEA). El  $H_2S$  reacciona con las etanolaminas formando sulfuros ( $S^-$ ) y sulfuros ácidos ( $SH^-$ ), el  $CO_2$  reacciona formando carbonatos, carbamatos y bicarbonatos.

La velocidad de absorción de gases ácidos dentro de soluciones de aminas está fuertemente influenciada por las velocidades de las reacciones químicas que tienen lugar en la fase líquida porque afectan los coeficientes de transferencia de masa. Las reacciones de algunas aminas son las siguientes <sup>[4]</sup>:



Como se puede apreciar las tres reacciones anteriores se pueden dar en un sentido o en otro. Cuando es de izquierda a derecha se tiene el proceso de endulzamiento (absorción) y hay producción de calor, o sea que la torre absorbidora se calienta. Para regenerar la amina se debe tener la reacción de derecha a izquierda (desorción), la solución de amina que sale de la torre absorbidora se le aplica calor para recuperar la amina.

Las aminas tienen en general afinidad por todos los compuestos sulfurados pero por unos más que por otros. Después de repetidos ciclos de absorción-desorción la concentración y naturaleza de las alcanolaminas cambia, por la acumulación de contaminantes por lo que deben ser reemplazadas por cargas nuevas.

Cuando se llega a esta condición se les denomina “aminas gastadas”. Las características de las alcanolaminas se muestran en la tabla 2.3 <sup>[14]</sup>.



**Tabla 2.3 Características de alcanolaminas utilizadas en el proceso de endulzamiento del gas natural.**

PROPIEDAD	MEA*	DEA*	TEA*
Apariencia	Líquido coloreado de olor amoniacal	Líquido coloreado viscoso	Líquido viscoso de color amarillo pálido
Peso molecular	61.09	105.14	149.19
Punto de ebullición (°C)	170	269	360
Punto de fusión (°C)	10.5	28	21.2
Flash point (°C)	93.3	152	179
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.018 a 20/4	1.0919 a 30/20	1.1258 20/20
Pre. de vapor (mm Hg)	6a 60°C	5 a 138 °C	10 a 205 °C
Viscosidad a 25°C (cp)	18.9	351.9	600.7
pH (sol. al 10% a 25°C)	12	11.45	10.8
pKa	9.68	9.01	7.92
Solubilidad en agua (mg/L a 20°C)	2.465*10 <sup>5</sup> miscible	3.180*10 <sup>5</sup> miscible	6.272*10 <sup>5</sup> miscible
Costo aproximado \$/lb	0.47	0.48	0.49

\*Datos de la UCCC (por sus siglas en inglés de *Union Carbide Chemicals Company*).

### 2.6.1 Descripción del proceso.

El proceso de endulzamiento consta de dos etapas:

- ❖ Absorción de gases ácidos. Es la parte del proceso donde se lleva a cabo la retención del ácido sulfhídrico y el bióxido de carbono de una corriente de gas natural amargo utilizando una solución acuosa de dietanolamina a baja temperatura y alta presión.
- ❖ Regeneración de la solución absorbente. Es el complemento del proceso donde se lleva a cabo la desorción de los compuestos ácidos, diluidos en la solución mediante la adición de calor a baja presión, reutilizando la solución en el mismo proceso.



En esta sección se alimentan dos corrientes, una de gas amargo proveniente de los módulos de compresión y otra de solución acuosa de dietanolamina (suponiendo una amina). Las aminas no se utilizan puras en los circuitos sino en solución acuosa y en concentración variable, entre 5 % y 50 %. El agua de dilución debe cumplir la siguiente especificación <sup>[13]</sup>.

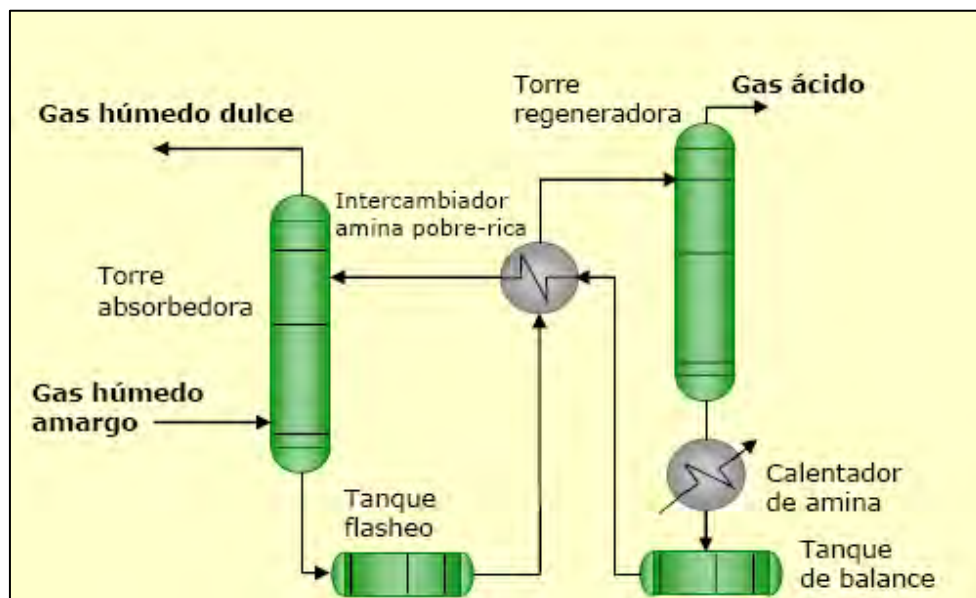
**Tabla 2.4 Especificación del agua de dilución de las aminas.**

Sólidos Totales Disueltos	< 100 ppm
Dureza total	< 3g/gal
Cloruros	< 2 ppm
Sodio	< 3 ppm
Potasio	< 3 ppm
Hierro	< 10 ppm

El gas amargo es alimentado por el fondo de la torre absorbadora en un intervalo de presión de 82 y 86 Kg/cm<sup>2</sup> y temperatura de 32 y 38 °C, para ponerse en contacto a contracorriente con la solución de dietanolamina regenerada (DEA pobre), misma que es alimentada por el primer plato de la torre. Antes de entrar a la torre absorbadora la DEA pobre pasa por un enfriador tipo “solo aire” donde se abate la temperatura hasta unos 40°C aproximadamente.

La torre absorbadora de gas amargo, cuenta con 20 platos en los cuales la solución de DEA pobre se pone en contacto con el gas, absorbiéndoles casi la totalidad de los gases ácidos presentes en la corriente de gas amargo alimentada

a la planta endulzadora. A continuación se muestra en la figura 5 el proceso cíclico de la solución de amina y por ende el de endulzamiento [16].



**Figura 5. Proceso cíclico de la solución de amina gastada.**

El gas dulce abandona la torre por el domo dirigiéndose al separador del gas combustible, el cual, cuenta con una malla separadora para asegurar la recuperación de la DEA que el gas haya podido arrastrar.

El gas dulce después de pasar por la válvula de control que, regula la presión a esta sección, es enviado a la red de gas combustible. La DEA recuperada sale del separador de gas combustible y se une a la corriente de DEA proveniente del fondo de la torre absorbedora (DEA rica), que se envía de nivel a la sección de regeneración de la dietanolamina [16].



### 2.6.2 Regeneración de la amina, etapa de desorción.

La sección de regeneración cuenta con los siguientes equipos:

- ❖ Torre regeneradora de DEA.
- ❖ Intercambiador DEA RICA/DEA POBRE.
- ❖ Rehervidor de la torre regeneradora.
- ❖ Enfriador de DEA y gas ácido.
- ❖ Tanque de balance de DEA.
- ❖ Tanque de desorción de hidrocarburos.
- ❖ Acumulador de reflujo de la torre regeneradora.
- ❖ Bombas de reflujo de la torre regeneradora.
- ❖ Filtros de DEA POBRE Y DEA RICA.
- ❖ Bombas de DEA POBRE.

La solución de DEA RICA proveniente del fondo de la torre absorbadora se alimenta al tanque de desorción (o de flasheo) con el fin de eliminar los hidrocarburos líquidos y parte de los gases ácidos retenidos por la DEA que por efecto de presión se encuentren disueltos en esta solución.

La amina rica acumulada en el tanque de desorción, se envía por diferencia de presiones al intercambiador de calor DEA RICA / DEA POBRE, donde se calienta a contracorriente con DEA pobre procedente del rehervidor de la torre regeneradora. Una vez precalentada, la amina rica pasa al filtro de DEA RICA tipo cartucho, con la finalidad de eliminar los sólidos y partículas de sulfuro presentes



en la solución de DEA, formados por el ensuciamiento de la amina con el gas. Una vez filtrada la solución continúa hacia la torre regeneradora.

La DEA rica procedente del filtro es alimentada al plato No. 3 de la torre regeneradora, la cual, consta de 20 platos; de los cuales, los 18 de la parte inferior son para efectuar la regeneración de la solución absorbente y en los dos restantes, fluye agua a contracorriente con los gases ácidos con el fin de llevar a cabo el lavado de éstos y evitar pérdidas por arrastre de DEA.

El gas ácido saturado con agua sale del domo de la torre regeneradora fluyendo hacia el enfriador tipo “solo aire” donde se disminuye la temperatura hasta 49 °C aproximadamente condensándose de esta manera los vapores de agua. Una corriente de inhibidor de corrosión es suministrada a la línea de alimentación del enfriador, con la finalidad de minimizar la corrosión en este equipo.

La mezcla de ácidos-agua condensada, entran al acumulador de reflujo de la torre regeneradora donde se lleva a cabo la separación de esta mezcla, los gases ácidos son enviados al quemador a control de presión y el agua acumulada en este recipiente, se retorna al plato superior de la torre regeneradora en forma de reflujo siendo utilizado para determinar y eliminar el calor de la parte superior de la columna, para que se condensen los compuestos más pesados <sup>[15]</sup>.

La solución de dietanolamina regenerada que sale por el fondo de la torre, entra al rehervidor que actúa como un plato más de la misma torre; la solución es enviada



al rehervidor con la finalidad de elevarle la temperatura produciéndose de esta manera los vapores necesarios para el agotamiento de los gases ácidos.

El tanque de balance actúa como tanque de carga para las bombas de inyección de dietanolamina. En este tanque se tiene una alimentación de gas combustible para mantener una presión interna constante y proporcionar una carga neta positiva a las bombas.

La DEA POBRE, es succionada del tanque de balance por las bombas de amina tipo reciprocante de tres pistones, con el fin de mandar la solución al domo de la torre absorbadora, la presión de descarga de las bombas es de  $84.1 \text{ Kg/cm}^2$  (proceso de absorción), en la descarga de las bombas se cuenta con un cartucho que sirve para inyectar agente antiespumante, que controle la formación de espuma en la torre absorbadora <sup>[16]</sup>.

### **2.6.3 Aminas: selectividad, elección y tipos más utilizadas.**

La MEA tiene la reactividad más alta y por lo tanto la mayor capacidad para remover  $\text{H}_2\text{S}$ , además como tiene el menor peso molecular ofrece la mayor capacidad para remover  $\text{H}_2\text{S}$  por unidad de masa, lo que implica menores tasas de circulación en una planta de endulzamiento; de acuerdo con la reacción estequiométrica para remover una mol de  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{CO}_2$  se requiere una mol de MEA pero en la práctica se usa alrededor de 0.4 moles de MEA por mol de  $\text{H}_2\text{S}$  por razones de control de corrosión. La MEA es estable químicamente y aunque la





reacción con  $\text{H}_2\text{S}$  es mayor que con  $\text{CO}_2$  el proceso de endulzamiento no se considera selectivo pues también remueve el  $\text{CO}_2$  <sup>[10]</sup>.

La MEA normalmente es capaz de llevar las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  a los valores exigidos por el gasoducto. Otras ventajas adicionales de la MEA son baja absorción de hidrocarburos lo cual es importante si hay unidad recuperadora de azufre pues estos hidrocarburos absorbidos se quedan con el gas amargo y ocasionan problemas en la unidad recuperadora, y su buena afinidad por el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{CO}_2$  pero baja por los otros compuestos sulfurados.

La MEA tiene una desventaja importante y es la alta pérdida de solución debido a lo siguiente: posee una presión de vapor relativamente alta lo que ocasiona altas pérdidas por vaporización, y reacciona irreversiblemente con algunos compuestos de azufre y carbono. Otra desventaja importante es que absorbe hidrocarburos y su corrosividad. Normalmente cuando se usa MEA se requiere un buen recirculador para reversar parcialmente la degradación y recuperar la MEA <sup>[10]</sup>.

La DEA no es tan reactiva con el  $\text{H}_2\text{S}$  como la MEA, por lo tanto en algunas ocasiones es incapaz de llevar el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  hasta los niveles requeridos; pero tiene una ventaja importante con respecto a la MEA y es que las pérdidas de solución no son tan altas pues tiene una presión de vapor menor al igual que su rapidez de reacción con los compuestos de carbono y azufre.



Tiene capacidad adecuada para remover  $\text{SCO}$ ,  $\text{CS}_2$  y RSR (sulfuros de carbonilo, disulfuro de carbono y mercaptanos respectivamente). Es degradable por el  $\text{CO}_2$ , y los productos de la reacción no se pueden descomponer en la regeneración.

La TEA prácticamente ha sido reemplazada por la DEA y la MEA debido a su baja capacidad relativa para remover  $\text{H}_2\text{S}$ ; igual situación se presenta con las demás etanol-aminas.

En años recientes, la mezcla de aminas ha demostrado ser mejor sobre el empleo de soluciones con un solo tipo de amina. Una de sus ventajas es que la mezcla puede ser formulada para dar exactamente la separación deseada a un costo mínimo. El desempeño de la mezcla de aminas, al contrario de las soluciones de sólo una amina, depende no sólo de cómo se comporte termodinámicamente, sino también de la cinética de las reacciones de los gases ácidos con las aminas.

La selección del disolvente depende de los requerimientos de pureza del gas tratado, los contaminantes en la alimentación y temperatura de operación y presión en la columna. La absorción del  $\text{H}_2\text{S}$  de una mezcla gaseosa de gases ácidos, es frecuente que sea necesario para dar una corriente concentrada de  $\text{H}_2\text{S}$  para ser procesada en una planta de tratamiento para obtener azufre. El  $\text{H}_2\text{S}$  reacciona instantáneamente con cualquier tipo de amina, por lo que la rapidez de absorción es alta y se encuentra controlada por la fase gaseosa, en tanto la rapidez del  $\text{CO}_2$  depende mucho de la rapidez de reacción entre el  $\text{CO}_2$  disuelto y la amina libre, por tanto la absorción del  $\text{CO}_2$  es relativamente baja y controlada en mayor parte por la fase líquida; por lo que el tiempo de contacto es importante



para determinar la efectividad del proceso de remoción, ya que entre más cortos sean los tiempos de contacto y las columnas contengan menor número de platos de separación, entonces se maximiza la absorción selectiva de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre  $\text{CO}_2$  [9].

### **2.7 Sales solubles termoestables (SST).**

El proceso de producción del gas natural debe lograr que los gases tratados cumplan con las normas de calidad comercial, en cuanto al contenido de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , además debe cumplir con la economía del proceso; es decir, que la sustancia absorbente usada pueda ser recuperada y reutilizada en circuito cerrado.

Se encuentra muy poca información en la literatura sobre las características de los procesos de endulzamiento de gas natural, dado que al ser desarrollados los mismos, en su mayoría por compañías que realizan este trabajo, los datos no están disponibles. El aumento en la demanda de gas natural obliga a mejorar los procesos de endulzamiento, con el incremento de la producción de gas dulce y la disminución de los costos de operación.

Estudios realizados en esta área se encaminan a la reducción de pérdidas de amina gastada, mediante la manipulación de las variables operativas e implementación de dispositivos, que permitan la regeneración de la amina al sistema y no ser reemplazada por una carga nueva a consecuencia de las sales solubles termoestables, que por ser un proceso cíclico, su acumulación crea problemas en el equipo de proceso como por ejemplo la corrosión y la formación

de espumas sin olvidar la degradación de la amina; todo esto sin alterar la capacidad ni la calidad de endulzamiento del gas natural.

Son síntomas de corrosión <sup>[14]</sup>:

- ❖ La espumación.
- ❖ La menor duración de los filtros.
- ❖ El cambio de color de la solución.
- ❖ La presencia de sulfuro de hierro / carbonato de hierro.

La presencia de SST en exceso promueve la corrosión (figura 6).



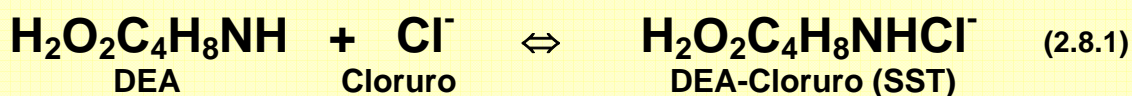
Figura 6. Velocidad de corrosión en acero al carbón <sup>(8)</sup>.

La presencia de algunas especies aniónicas y/o ácidos más fuertes (comparado con sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono) en la alimentación del gas crudo, genera la formación de sales de amina que no son recuperables a través de las corrientes de procesos.



Las sales inorgánicas como cloruros, sulfatos y fosfatos se encuentran típicamente en la producción de aguas de enfriamiento. Los sulfatos, tiosulfatos y cianatos también pueden ser formados por la reacción entre  $O_2$  y  $H_2S$  y ácido cianhídrico y  $H_2S$  que son más prevalentes en los gases de refinería de petróleo [2].

A continuación se muestra la reacción con el ion cloruro con la etanolamina y la formación de una de las SST:



Las sales solubles termoestables son sustancias que no se transforman, ni se degradan por acción y efecto de la temperatura, son las sales de amina no regenerables en la torre de absorción producidas por los formiatos, oxalatos, tiosulfatos, tiocianatos, y cloruros; estas reducen la carga ácida de la amina.

Existen básicamente cuatro tipos de acción de remediación:

- ❖ Purgar la solución contaminada y reemplazarla con aminas frescas.
- ❖ Reemplazar el volumen entero de la solución contaminada.
- ❖ Inyectar solución cáustica para liberar los enlaces de aminas como sales termoestables y algunos productos de degradación de  $CO_2$  inducidos [1].



De un estudio preliminar de la literatura ya se sabe que los límites máximos permitidos en la solución de aminas gastadas, para las diferentes SST; a continuación se muestran en la tabla 2.5 <sup>[14]</sup>:

**Tabla 2.5 Límites máximos permisibles en soluciones de aminas gastadas.**

Anión de las sales	ppm (max)
Oxalatos ( $C_2O_4^{2-}$ )	250
Formiatos ( $HCOO^-$ )	500
Sulfatos ( $SO_4^{2-}$ )	500
Cloruros ( $Cl^-$ )	500
Fosfatos ( $PO_4^{3-}$ )	500
Acetatos ( $^-COO^-$ )	1000
Tiocianatos ( $SCN^-$ )	10000
Tiosulfatos ( $S_2O_3^{2-}$ )	10000
SST totales	0.5% peso del total de la solución*
*Con respecto a los tiosulfatos y tiocianatos, se han establecido valores máximos de 10,000 para cada uno (1%), lo cual excede esta especificación (5%).	

## 2.8 Metodología preliminar, “identificación de contaminantes en soluciones de amina gastada”.

Para mantener adecuadamente las operaciones unitarias en la producción del gas natural es vital disponer de un análisis químico detallado de la solución de amina e interpretar correctamente los resultados. A continuación se describen los ensayos que deben ser llevados a cabo y su frecuencia, se explica cómo interpretar los resultados.



En esta sección de este trabajo de investigación se discuten las relaciones entre operaciones unitarias y los resultados analíticos de manera de entender cómo elaborar un plan de acción. Resumiendo, los puntos clave son poseer una buena base técnica analítica, comprender correctamente los resultados y tomar acciones preventivas o en su caso correctivas <sup>[9]</sup>.

### **2.8.1 Descripción de la metodología preliminar y análisis de campo.**

Un programa que consista en muestras tomadas regularmente y métodos precisos de análisis de la solución de aminas de la planta, puede ser usado como herramienta para resolver problemas operativos y optimizar la operación del sistema de tratamiento de gas. Un programa adecuado de muestras provee valiosa información acerca de las condiciones físicas y químicas de la solución de amina gastada. Las plantas deberían revisar periódicamente el programa de análisis de la solución para asegurarse que están obteniendo la información necesaria para el mejor control de las operaciones.

Las pruebas analíticas de solventes para tratamiento de gas pueden ser divididas en tres categorías: de rutina, periódicas y análisis especiales. Los análisis de rutina son, a menudo, urgentes ya que los resultados pueden ser indicadores de condiciones críticas corrientes de la planta. Por ello, estos análisis normalmente se realizan “*in situ*”. Típicamente, los análisis de campo de rutina se restringen a una titulación para concentración de amina, tendencia espumante, y a veces carga de gas ácido. En sistemas de refinerías, posiblemente se analice también el contenido de sales térmicamente estable.



Normalmente, los análisis de rutina no requieren equipo de laboratorio sofisticado y los métodos son razonablemente sencillos de realizar con un entrenamiento adecuado.

### **2.8.1.1 Inspección visual.**

La observación de la apariencia, color y presencia de materiales insolubles en la solución puede brindar importantes indicios sobre la operación de los filtros de aminas, contaminación de hidrocarburos y sales metálicas. A continuación se enumeran algunos ejemplos de información que se puede inferir a partir de una inspección visual de la solución:

- ❖ Las alcanolaminas tienen naturalmente un leve aroma a amoníaco. Sin embargo, si el olor de la solución de amina es muy fuerte y penetrante, es muy posible que se haya degradado o que exista contaminación.
- ❖ Una coloración ámbar oscuro a marrón indica oxidación de la solución. Un color marrón aún más oscuro, acompañado de un fuerte olor a amoníaco es una indicación de posible degradación térmica.
- ❖ El sulfuro de hierro se presenta como una suspensión muy fina de color negro que sedimenta de la solución después de un tiempo. Un tinte verdoso en la solución de amina también es una indicación de la presencia de partículas “sub-micrónicas” de sulfuro de hierro.
- ❖ Un color azul o verde en la solución, típicamente indica la presencia de cobre o níquel.





- ❖ Olor a hidrocarburos y/o la presencia de una capa de hidrocarburos o aceite, obviamente indica contaminación de la amina con ese tipo de sustancia.

La tabla 2.6 resume algunos de los aspectos más comunes que se pueden encontrar en los sistemas de aminas gastadas por efecto de degradación, relacionados con su apariencia. Las tablas no pretenden incluir todos los casos posibles, además puede haber otros parámetros que también afecten la apariencia general de la solución. Por sí sola, la apariencia puede no ser un indicador absoluto de las acciones a tomar, aunque varios problemas muy comunes pueden ser identificados mediante una cuidadosa observación del color y la apariencia de la solución <sup>[9]</sup>.

**Tabla 2.6 Características de amina gastada (color).**

<b>Color</b>	<b>Posible causa</b>	<b>Acciones recomendadas</b>
Tinte verde.	Alta carga acida en amina pobre.	Revisar el regenerador.*
Amarillo, naranja, Gris.	SST, degradación.	Lavado con agua.
Verde oscuro.	Diversos metales.	Verificar, composición de entrada, Temperaturas excesivas/ Flujo térmico de intercambiadores. **
Tinte amarillo.	Sin problemas.	Ninguna.
Azul índigo.	Medio filtrante de algodón reciclado	Verificar el tipo de filtro y reemplazar por elementos de algodón virgen o polipropileno.
Verde muy pálido.	Metales, Azufre Elemental.	Revisar filtros y performance del Regenerador. **
Amarillo muy pálido.	Cianuros.	Revisar el regenerador.*

La apariencia de una solución de amina puede proveer indicios acerca del origen y el lugar de ingreso de contaminantes al sistema. La amina fresca tiene



normalmente la misma apariencia que el agua. Una leve coloración puede ocurrir después de un largo tiempo de almacenamiento, pero esto no afectará la capacidad de la solución para tratar gas.

### 2.8.1.2 Presencia de sólidos y claridad de la solución.

La presencia de sólidos es otro factor clave en la apariencia visual de la solución de amina gastada. Algunos sólidos pueden no asentarse hasta después de varios días. No es raro que el color general de la solución cambie después de la decantación de sólidos que pueden influenciar el color inicial, en la tabla 2.7 se muestran las características más significativas <sup>[9]</sup>:

**Tabla 2.7 Características de amina gastada (sólidos).**

<b>Sólidos</b>	<b>Posible causa</b>	<b>Acciones recomendadas</b>
Sin sólidos visibles.	Sin problemas.	Ninguna.
Algunos sólidos.	Metales, corrosión.	Revisar filtros.
Gran cantidad de sólidos.	Corrosión/erosión.	Decantación o reemplazo de solución de amina. **
Cristales, glóbulos, sedimentos.	SST.	Restringir antiespumante con silicón, Revisar filtro de Carbón. **

La claridad de la solución de amina gastada es especialmente útil para identificar un exceso de antiespumante o hidrocarburos. La mayoría de los problemas de claridad de la solución pueden ser resueltos mediante el uso adecuado de filtros de carbón activado, en la tabla 2.8 se muestran las características más significativas <sup>[9]</sup>:

**Tabla 2.8 Características de amina gastada (claridad).**

Claridad	Posible causa	Acciones recomendadas
Transparente	Sin problemas	Ninguna.
Claro pero con algunos sólidos	Antiespumante	Revisar Filtro de carbón
Turbio.	Hidrocarburos	Revisar Filtro de carbón*
Opaco.	Hidrocarburos en emulsión	Revisar Filtro de carbón*
Dos fases.	Hidrocarburos	Revisar operación del Separador de Entrada y del Tanque Flash**

## 2.9 Técnicas analíticas de caracterización.

En análisis químico, las técnicas de caracterización de sustancias tanto cualitativas como cuantitativas, son herramientas esenciales que utilizan una serie de métodos y procedimientos químicos, que permiten conocer con exactitud dichas características. Para fines de este proyecto de investigación se mencionarán solo las técnicas de caracterización utilizadas; que son pilares para este proyecto.

### 2.9.1 Valoraciones potenciométricas.

Volumetría; también llamada valoración potenciométrica ó química, es el método químico para medir cuánta cantidad de una disolución se necesita para reaccionar exactamente con otra disolución de concentración y volumen conocidos. Para ello se va añadiendo gota a gota la disolución desconocida o “problema” a la otra disolución (disolución valorada) desde un recipiente cilíndrico denominado bureta, hasta que la reacción finaliza.

\* Puede ser necesario un análisis más detallado. Es conveniente enviar una muestra cada tres meses al proveedor de aminas.

\*\* Para una confirmación final pueden necesitarse más detalles, es conveniente contactar el servicio técnico del proveedor de aminas y/o de los equipos involucrados.



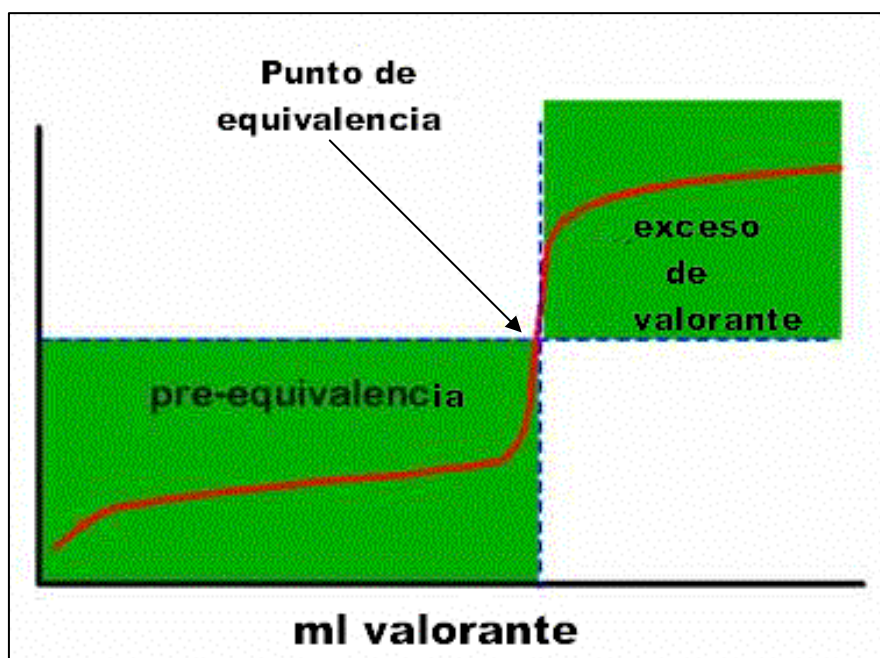
Aunque existen cada vez más aplicaciones analíticas de la potenciometría (construcción de una curva de calibración potencial-concentración y medida del potencial de muestras desconocidas para hallar su concentración), la mayoría de los procedimientos potenciométricos de análisis están relacionados con la volumetría.

En una valoración potenciométrica, la variación de la concentración de una o más de las especies químicas presentes se mide potenciométricamente. El vaso de precipitados o erlenmeyer se convierte en una pila electroquímica, actuando el electrodo indicador y la disolución a valorar como una de las semi-pilas, constituyendo la otra semi-pila un electrodo de referencia. La variación que experimenta la fuerza electromotriz de la pila así montada durante la valoración se anota o se representa en el volumen añadido.

La finalidad principal de este procedimiento analítico es; localizar con precisión el punto o los puntos de equivalencia de la valoración y medir cuanto valorante es necesario añadir para alcanzar un valor (pH, potencial redox, etc.) de la propiedad que mide el electrodo indicador <sup>[10]</sup>. Si el electrodo indicador es el de vidrio, la fuerza electromotriz medida por el voltímetro y el pH de la disolución son magnitudes relacionadas.

De hecho un pH-metro es un voltímetro adaptado para medir el pH (o el potencial) de una disolución utilizando el electrodo de vidrio, como indicador, junto con un electrodo de referencia. Utilizando este montaje experimental se pueden realizar

cualquier tipo de valoración ácido-base. A partir de los datos experimentales (pH, volumen añadido) se construye la curva de valoración (presentará una forma de “S”) y el punto de equivalencia se determina a partir de la posición del punto de inflexión de la curva de valoración (la figura 7 muestra una curva de calibración típica). Si se quiere obtener el valor del punto de equivalencia con una mayor precisión se puede utilizar la representación de la primera derivada en función del volumen añadido ( $\Delta\text{pH}/\Delta V$ ) [3].



**Figura 7. Curva de calibración típica\*.**

Resumiendo, los usos generales de las valoraciones potenciométricas son:

- ❖ Determinación cuantitativa de iones inorgánicos y orgánicos en solución.
- ❖ Determinación de constantes de estabilidad de complejos.
- ❖ Determinación de rapidez y mecanismo de reacción.
- ❖ Determinación cuantitativa de gases ácidos y básicos.

\*En abscisas se representa el volumen de agente precipitante, en ordenadas se prefiere usar  $\text{pX} = -\log(\text{analito})$  que hace más perceptible el cambio en el punto de equivalencia.

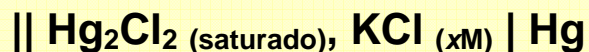


### 2.9.1.1 Electrodo de Referencia.

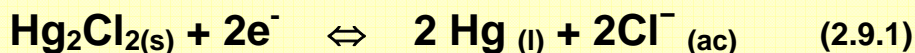
En muchas aplicaciones es deseable que el potencial de media celda de uno de los electrodos sea conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución en estudio. Un electrodo con estas características, se denomina “electrodo de referencia”. Un electrodo de referencia debe ser fácil de montar, proporcionar potenciales reproducibles y tener un potencial sin cambios con el paso de pequeñas corrientes. Dos electrodos comúnmente utilizados que satisfacen estos requisitos son: “Electrodo de Calomel” y “Plata-Cloruro de Plata”.

### 2.9.1.2 Electrodo de Calomel.

Las medias celdas de calomel se representan como sigue:



Donde “x” representa la concentración molar de cloruro de potasio en la solución; que suele ser 0.1 molar (M), 1 molar y saturada (alrededor de 4.6 M). El electrodo de calomel saturado (ECS) es el que más se utiliza porque se prepara fácilmente. Su principal desventaja es que tiene un coeficiente de temperatura mayor que el de los otros dos. La reacción del electrodo está dada por la siguiente ecuación:





El potencial de esta celda varía con la concentración del cloruro "x", y esta cantidad debe especificarse al escribir el electrodo, esta desventaja sólo cobra importancia en aquellas circunstancias excepcionales en las que hay cambios considerables en la temperatura durante una medición. El potencial de electrodo del electrodo de calomel saturado es de 0.2444 V (volt) a 25 °C.

En la tabla 2.9 se muestra la composición y los potenciales de los electrodos de calomel más comunes. Obsérvese que todos los electrodos están saturados con calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), sólo se diferencian en las concentraciones de cloruro de potasio.

**Tabla 2.9 Potenciales de electrodo de los electrodos de referencia en función de su composición y de la temperatura.**

Temperatura °C.	Potencial, frente al ENH (V)				
	Calomel 0.1M*	Calomel 0.1M**	Calomel saturado.*	Ag/AgCl 3.5M*	Ag/AgCl saturado.**
12	0.3362		0.2528		
15	0.3362	0.254	0.2511	0.212	0.209
20	0.3359	0.252	0.2479	0.208	0.204
25	0.3356	0.250	0.2444	0.205	0.199
30	0.3351	0.248	0.2411	0.201	0.194
35	0.3344	0.246	0.2376	0.197	0.189

\*Tomado de R.G. Bates, en Treatise on Analytical Chemistry, 2ª. Ed., M. Kolthokk y F.J. Elving (editores), Parte I, vol. 1, p. 793 (Wiley, Nueva York, 1978).

\*\*Tomado de D. T. Sawyer y J. I. Roberts, Jr. Experimental Electrochemistry for Chemistry. p. 24 (Wiley, Nueva York, 1974).

En la figura 8, se ilustra un típico electrodo de calomel saturado. El electrodo consiste en un tubo de 5 a 15 cm de largo, y 0.5 a 1.0 cm de diámetro, un tubo interno relleno de pasta de mercurio y cloruro de mercurio (I) en solución saturada de cloruro de potasio y un electrodo de un metal inerte inmerso en la pasta.

El tubo interno tiene un pequeño orificio por donde hacen contacto la pasta y la solución saturada de cloruro de potasio del tubo externo <sup>[5]</sup>. El contacto con la solución del analito se hace a través de una fibra porosa, una pieza de "vidrio sedito" sellado al extremo del tubo externo.

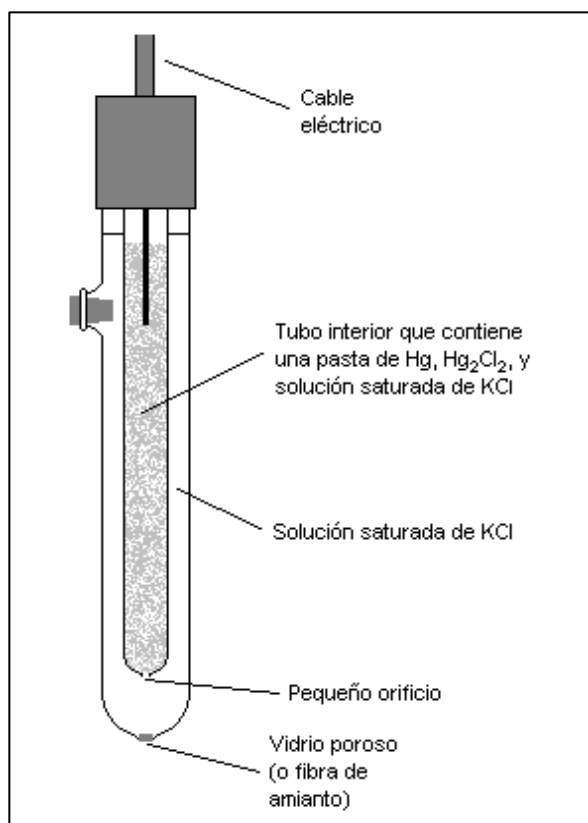
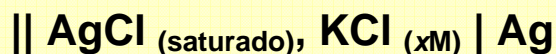


Figura 8. Electrodo de referencia de calomel típico <sup>[5]</sup>.

### 2.9.1.3 Electrodo de plata-cloruro de plata.

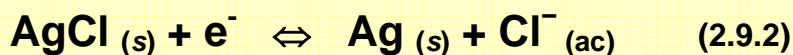
Este sistema de electrodo es semejante al de calomel saturado. Se compone de un electrodo de plata inmerso en una solución saturada de cloruro de potasio y cloruro de plata:







La reacción del electrodo está dada por la siguiente ecuación:



Normalmente, este electrodo se prepara con una solución saturada de cloruro de potasio, siendo su potencial a 25°C de +0,197 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

### 2.9.2 Cromatografía.

La etimología de la palabra cromatografía viene del griego Khromatos, que significa color, y graphia, que quiere decir escritura. Sus orígenes se remontan a los primeros años del siglo XX (1901-1903). Fue el botánico ruso Mijail Semenovich Tsvet, nacido en Asti (Italia), quien hizo estudios muy completos sobre los pigmentos vegetales e inventó, para separarlos, la técnica conocida con el nombre de cromatografía <sup>[5]</sup>.

La cromatografía comprende un conjunto importante y diverso de métodos que permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios. Se pueden separar moléculas en función de sus cargas, tamaños y masas moleculares, también a través de la polaridad de sus enlaces, sus potenciales redox, etc. La cromatografía no solo permite la separación de los componentes de una mezcla, sino también su identificación y cuantificación. El análisis cualitativo está basado

en la medida de parámetros cromatográficos (tiempos y volúmenes de retención) mientras que el análisis cuantitativo está basado en la medida de alturas o áreas de picos cromatográficos que se relacionan con la concentración. La columna cromatográfica y la forma con la que se diseña, constituye el corazón de la separación (en la figura 9, se muestran diferentes tipos de columnas cromatograficas), el detector, situado al final de la columna es el que garantiza la respuesta de los componentes que se separan [6].



**Figura 9. Diferentes tipos de columnas cromatográficas.**

En todas las separaciones cromatográficas la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. La fase móvil puede pasarse a través de una fase estacionaria, con la que es inmisible y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase



móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos, por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente. Estos resultados se recogen en forma de gráficos llamados “cromatogramas” [7].

Los métodos cromatográficos se pueden clasificar según la forma en que la fase móvil y la fase estacionaria se pongan en contacto. Así en la “cromatografía de columna”, un tubo estrecho contiene la fase estacionaria a través de la cual se hace pasar la fase móvil por presión. En la “cromatografía en plano”, la fase estacionaria se fija sobre una placa plana o a los intersticios de un papel; en este caso la fase móvil se desplaza a través de la fase estacionaria por capilaridad o por gravedad.

Las clases de cromatografía desde un ángulo más general son: cromatografía de líquidos, cromatografía de gases y cromatografía de fluidos supercríticos. Como su nombre lo indica, la fase móvil en las tres técnicas son líquido, gas y fluido supercrítico respectivamente. Solo la cromatografía líquida es la que puede llevarse a cabo en columna o sobre superficies planas, por otra parte tanto la de



gas como la de fluidos supercríticos están restringidas a los procedimientos en columna de tal manera que las paredes de la columna contienen la fase móvil.

La técnica más usada es la cromatografía líquida de alta resolución, HPLC (por sus siglas en inglés; *High Performance Liquid Chromatography*) por su sensibilidad, fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles y su aplicación a sustancias de primordial interés en la industria, como son los aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarburos, carbohidratos, entre otros. Se ofrece a continuación un esquema relativo de este método que es en esencia la parte central de este proyecto de investigación.

### **2.9.2.1 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).**

La cromatografía líquida de alta resolución está basada en la atracción entre iones del soluto y puntos cargados que existen en la fase estacionaria. En el caso de intercambiadores aniónicos, grupos cargados positivamente en la fase estacionaria atraen aniones del soluto. Los intercambiadores catiónicos contienen puntos cargados negativamente que atraen cationes del soluto. En la figura 10 se muestra el principio de la cromatografía líquida de alta resolución <sup>[11]</sup>.

Los intercambiadores iónicos se clasifican en ácidos o básicos, fuertes o débiles, las resinas ácidas fuertes siguen ionizadas incluso en disoluciones muy ácidas, en cambio las resinas ácidas débiles se protonan a un pH próximo de 4 y pierden su capacidad de intercambio catiónico. Los grupos muy básicos de amonio

cuaternario siguen siendo catiónicos a cualquier valor de pH. Los básicos débiles de amonio terciario se desprotonan en disoluciones moderadamente básicas y pierden entonces su capacidad.

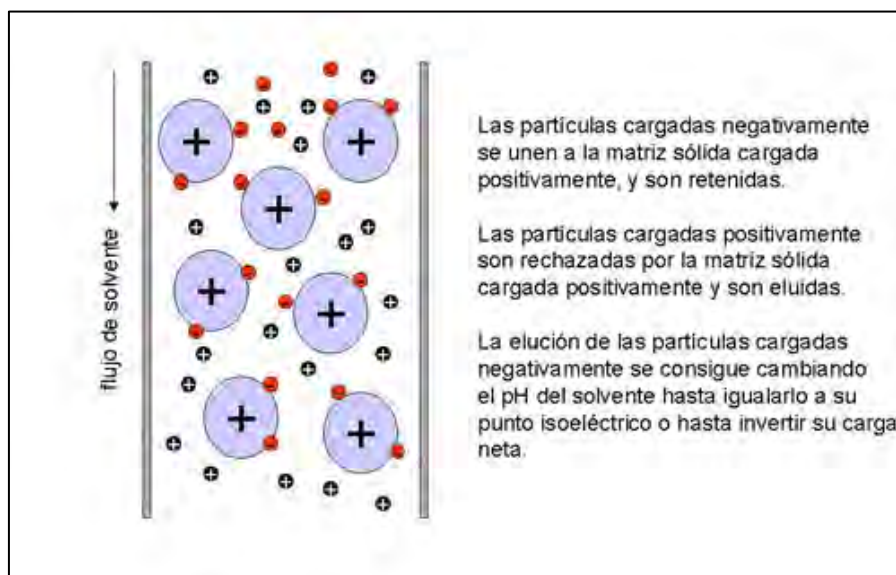


Figura 10. Principio de la cromatografía líquida de alta resolución <sup>[11]</sup>.

Las resinas de intercambio iónico tienen aplicación en estudios donde intervienen moléculas pequeñas (peso molecular de hasta 500) que pueden penetrar en los poros pequeños de la resina.

Los intercambiadores iónicos de poliestireno son tan grandes que las macromoléculas muy cargadas, como las proteínas, se pueden enlazar irreversiblemente a ellos. Los de celulosa sirven para intercambio iónico de macromoléculas. Los geles de intercambio iónico se usan en el caso de moléculas grandes (proteínas y ácidos nucleicos). Cuando las separaciones exigen condiciones químicas fuertes se emplean intercambiadores iónicos inorgánicos.



En resumen la gran variabilidad de los métodos cromatográficos se debe a las diferentes condiciones que pueden utilizarse para separar los componentes de una sustancia.

Todas estas técnicas tienen en común la existencia de una fase estacionaria a través de la cual fluye una fase móvil, así como la presencia de un mecanismo de inyección de la muestra y un mecanismo de detección de los diferentes componentes separados.

## *Capítulo III*

# *DESARROLLO EXPERIMENTAL*



### 3. Desarrollo experimental.

En este capítulo se muestra la descripción del trabajo experimental que se llevó a cabo en la presente investigación. El desarrollo de la técnica de análisis para la determinación de sales solubles termoestables en soluciones de aminas utilizadas en el endulzamiento de hidrocarburos propiamente llamado “gas natural”, consta de dos etapas.

La primera etapa esta enfocada principalmente en la descripción de un programa que consiste en la toma de muestras regularmente (in-situ), con métodos precisos de análisis de la solución de amina gastada y rigurosa inspección; el cual dará origen a diagnósticos preliminares que permitirá inferir cual podría ser la causa de la degradación de la amina. Dentro de esta etapa se cuantificaron las sales solubles termoestables “totales” en la solución de amina gastada, el cual será un parámetro a seguir en la cuantificación de las sales de amina (a cada sal de amina).

Para la segunda etapa se caracterizó la solución de amina gastada, por dos técnicas habituales en el laboratorio; la primera son valoraciones potenciométricas y la segunda es la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC); con los resultados obtenidos se evaluó el procedimiento a seguir para la identificación y cuantificación de SST en las soluciones de amina gastada.

Se tiene una muestra tomada de una refinería., de la cual se sabe que contiene las sales en cuestión. En cuanto se pueda desarrollar la técnica cualitativa y





cuantitativa se tiene en mente tomar otras muestras aleatorias de la misma refinería, aunadas a las condiciones de operación, con el objeto de profundizar hasta donde sea posible en la regeneración, control y consecuencias de las sales solubles termoestables, en el proceso de extracción de los gases ácidos con aminas, el cual será un trabajo de investigación a futuro.

### **3.1 Primera etapa.**

#### **3.1.1 Metodología preliminar, identificación de contaminantes en soluciones de amina gastada.**

En el capítulo anterior se explicó a detalle en qué consiste la metodología preliminar que se realizó; sin ignorar cualquier método de análisis que ahí se describe, como una serie de sencillas prácticas de aspecto físico de la solución de amina (pruebas de inspección visual, de color, claridad y presencia de sólidos), se pretende inferir en los problemas operativos que existen en el sistema y con ello optimizar los costos de operación del sistema de tratamiento de gas natural.

Cabe mencionar que llevar a cabo estos análisis detallados es un servicio bastante costoso que brinda el proveedor de aminas. Entender el significado de los resultados y tomar las acciones correctivas apropiadas es vital para mantener operaciones eficientes a largo plazo.



### 3.1.2 Cuantificación de sales solubles termoestables “totales” en la solución de amina gastada.

Para la realización de esta parte del proyecto fue necesario consultar los análisis previos que se han realizado para la obtención de las sales solubles termoestables totales en las soluciones de amina gastada, pero los artículos publicados son en realidad muy pocos los que se relacionan con este tipo de análisis; y los encontrados se encuentran clasificados por cuestiones de patente, solo muestran los resultados obtenidos y algunas recomendaciones.

Por lo tanto, se utilizó la técnica desarrollada por la empresa: “**PRO’S-CHOICE**” **UCARSOL/SELEXOL**. Bajo la dirección de su departamento: “**Gas Treating Service y Technology**.” Con el nombre de: “*Procedimiento para determinar el contenido total de sales de amina térmicamente estables y contenido total de gas ácido como CO<sub>2</sub> en soluciones UCARSOL<sup>®</sup> HS*”<sup>[9]</sup>.

En donde “soluciones UCARSOL<sup>®</sup> HS” se definen como las soluciones de amina que utilizan en el proceso de endulzamiento; esta técnica fue proporcionada por PEMEX y actualmente se utiliza en dos de sus seis refinerías<sup>[9]</sup>.

Este análisis brinda un simple y sencillo método para determinar el contenido total de las sales de amina térmicamente estables en “soluciones UCARSOL<sup>®</sup> HS” y el gas ácido se determina por una variación del proceso.

La técnica lleva una serie de recomendaciones que a continuación se describen:



- ❖ Se debe tener cuidado al obtener la muestra de amina gastada, ya que es posible que se pierda gases ácidos durante el proceso, particularmente con muestras de soluciones ricas.
- ❖ Los recipientes de muestra que deben ser de cristal o preferiblemente de polietileno  $(-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n)$ ; si se usan recipientes de metal, el  $\text{H}_2\text{S}$  puede reaccionar con el mismo.
- ❖ El recipiente se debe mantener tapado para prevenir el exceso de presión debido a la evolución de los gases.
- ❖ La determinación no se aplica en soluciones libres de carbonato de sodio.

### 3.1.2.1 Descripción de la técnica.

1. Si la solución de amina no está relativamente clara, será necesario filtrar.
2. Regenerar con calor la muestra de solución pobre lo más completamente posible, en movimiento vigoroso por 6 horas para que desprenda  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Se puede usar manta eléctrica como fuente de calor. Esta regeneración de la solución de amina gastada servirá como control para determinar el contenido total de sales de amina térmicamente estables.
3. Introducir 125 mL de metanol en un vaso de precipitados de 250 mL y una barra de agitar magnética. Conectar el vaso a un agitador magnético de motor, insertar el electrodo de pH limpio y encender el medidor de pH y el agitador.



4. Ajustar el pH del metanol a 11.2 agregándole de 3 a 4 gotas de una solución 0.5N de KOH.
5. Agregar con una pipeta la muestra (20 mL para soluciones pobres o regeneradas y 10 mL para soluciones ricas) en un vaso donde el pH descenderá a un valor más bajo. Anotar el peso de la muestra. Titular la solución resultante con una solución 0.5N de KOH hasta que el pH inicial de 11.2 se alcance de nuevo. Anotar el volumen requerido de KOH para la titulación.
6. Repetir los pasos 4 y 5 para cada muestra. La diferencia en volumen de la solución de KOH requerido para titular la muestra regenerada (V3) y las soluciones no regeneradas (V1-pobre y V2-rica) es la medida de contenido de gas ácido de las soluciones pobres y ricas.

La titulación de la solución regenerada en laboratorio (ver procedimiento 2) ofrece una medida exacta de las sales de amina que no se regeneran y es calculada como porcentaje límite de UCARSOL<sup>®</sup> “HS” como el total de sales térmicamente estables en la solución de amina gastada.

Donde TSST son el total de sales solubles termoestables y se obtienen de la ecuación 3.1.1:

$$TSST = \frac{V3 * N * 11.9}{W3} \quad (3.1.1)$$



Donde:  $V_3$  = mL de solución de KOH para titular la muestra de amina.

$W_3$  = peso de la muestra regenerada titulada en g.

$N$  = normalidad de la solución de KOH.

### 3.2 Segunda etapa.

#### 3.2.1 Valoraciones potenciométricas.

En el capítulo anterior se explicó a detalle en qué consiste las valoraciones potenciométricas que se realizaron; conociendo desde los electrodos de referencia hasta la construcción de curvas de calibración.

Lo que se pretende hacer es que, mediante esta técnica de caracterización se cuantifique y determine que tipo de sal de amina se encuentra presente en la solución de amina gastada. El problema radica en que por ser una solución de amina, el reactivo valorante no deben alterar químicamente a la amina como por ejemplo que la lleven a un estado de oxidación ó también no se busca que sean pruebas colorimétricas ni calorimétricas porque nos llevarían a errores de apreciación.

Teniendo en mente lo anterior se realizaron valoraciones potenciométricas, con concentraciones conocidas, buscando los valores de pH y en su caso de eV (electrón-Volt), por cada Ion en cuestión; desarrollando en cada caso las curvas de calibración y obteniendo los puntos de pre-equivalencia, punto de equivalencia y el área de exceso de valorante; después en una mezcla de iones, y por último las



pruebas se realizaron a la solución de amina, con esto se determinó que tan efectiva es esta técnica para los fines de este proyecto.

Se eligieron cuatro de los ocho iones de las sales solubles termoestables que marcan los parámetros para la comercialización del gas natural; dos orgánicos y dos inorgánicos (acetato, tiocianato, sulfato y cloruro respectivamente), por ejemplo, para el acetato y sulfato se utilizó como valorante hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ); para el tiocianato y el cloruro se utilizó nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ); con el fin de encontrar y seguir con los lineamientos antes mencionados.

Para llevar a cabo las valoraciones potenciométricas se utilizó un potenciómetro marca “Thermo” modelo “Orion 4 star” con número de serie 012668, en la figura 11 se muestra el equipo.



**Figura 11. Potenciómetro marca Thermo modelo Orion 4 Star.**

Algunas características y beneficios de este equipo son:

- ❖ Visualización simultánea de pH, mV o ISE y temperatura en pantalla.
- ❖ Capacidad de calibración de temperatura.



- ❖ Calibración ISE a 5 puntos con función de corrección automática en blanco.
- ❖ Almacenamiento de hasta 10 datos individuales protegidos por contraseña.
- ❖ El almacenamiento de datos para 750 puntos con el tiempo y fecha.

Los electrodos que se utilizaron para las valoraciones potenciométricas son el electrodo de calomel saturado (ECS) y el electrodo de plata-cloruro de plata (se muestran en las figura 12 y 13), en cuanto a funcionalidad y características, ambos fueron descritos en el capítulo anterior.



Figura 12. Electrodo de calomel saturado (ECS).



Figura 13. Electrodo de plata-cloruro de plata.



Los electrodos utilizados son de la marca “Thermo” modelos “Orion Reorder” con número de serie 9616BNWP y 7102BN para el electrodo de calomel y el de plata respectivamente.

### **3.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).**

En el capítulo anterior se explicó en qué consiste la cromatografía líquida de alta resolución y las ventajas que tienen los análisis que se efectuaron; es quizás la técnica de caracterización de sustancias más confiable por que sus resultados ofrecen análisis cuantitativos exactos y es idónea para la separación de especies no volátiles o termolábiles.

Para la cuantificación y determinación de los iones de sales solubles termoestables que existen en la solución de amina gastada, es necesario buscar e identificar que tipo de columna cromatográfica, puede realizar este tipo de análisis, todo depende de sus características y condiciones de uso. Por desgracia, en la actualidad no existe columna alguna, que sea capaz de identificar cualquier ion ó anión, es por eso que la elección de la columna es de suma importancia para el trabajo de investigación.

Para este proyecto se utilizó una columna cromatográfica de la marca “Hamilton” modelo “PRP-X100”, 4.1 x 150mm, 10 $\mu$ m, con número de serie 4255 y número de catálogo 79434, en la figura 14 se muestra la columna.





Las características generales de esta columna son las siguientes:

- ❖ Separa los aniones inorgánicos u orgánicos en una sola columna, sin supresión.
- ❖ Fácilmente se separa a los ocho aniones comunes; matrices más complejas pueden ser analizados a un pH de 11.5.
- ❖ De 0.5 a 150 ppm por anión son los límites de detección, se logran con la conductividad directa o indirecta en UV.
- ❖ Las columnas PRP-X100 de Hamilton son compatibles con prácticamente cualquier sistema de HPLC.



**Figura 14. Columna cromatográfica “PRP-X100”.**

La columna PRP-X100 separa aniones inorgánicos u orgánicos de forma fácil, utilizando el modo “sin supresión”. Una columna, no suprimida, utiliza parcialmente ácidos orgánicos ionizados como modificadores de la fase móvil.

Proporcionan un fuerte contra-ion para la elución y tienen una conductividad equivalente baja. Esto permite la detección en conductividad sin supresión química.



La columna PRP-X100 de forma rápida y fácil separa ocho aniones inorgánicos comunes: el bromuro, cloruro, carbonato, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato. Debido a la excepcional estabilidad del pH de la resina de polímero que es el empaque de la columna.

Cuando el ácido p-hidroxibenzóico ( $C_7H_6O_3$ ), es el eluyente o la fase móvil, ya sea de conductividad o UV indirecta, la detección puede ser de 0.5 a 150 ppm por anión, estos límites de detección se pueden lograr con cualquiera de estos dos métodos.

El uso de la columna PRP-X100 demanda ciertas condiciones de uso, que a continuación se mencionan:

- ❖ Solución eluyente: 4mM de ácido p-hidroxibenzóico, con 2,5% de metanol, ajustando el pH a 8.9 con una solución de hidróxido de sodio (NaOH), isocrática.
- ❖ A temperatura ambiente.
- ❖ Flujo: 2mL / min.
- ❖ Inyección: 100  $\mu$ L.
- ❖ Detección: UV 310nm indirectos.

Tomando en cuenta la capacidad de separación de la columna PRP-X100 y los fines de este proyecto, se identificaron y cuantificaron dos de las ocho sales de amina; con los iones cloruro y sulfato ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), para ello, se corrieron muestras con concentraciones conocidas, de sales conteniendo los aniones a cuantificar, se utilizaron  $\text{NaCl}$  y  $\text{ZnSO}_4$  y con los datos del área de los picos de las señales en los cromatogramas obtenidos, se determinó de manera gráfica una correlación y con esta ecuación obtener los valores de concentración de dichos iones en la solución de amina gastada; de esta manera se estará identificando y cuantificando.

Las muestras se obtuvieron por triplicado para así asegurar la reducción de errores experimentales y operacionales; al final, se obtuvieron dos ecuaciones para la cuantificación de cloruros y sulfatos. En la figura 15 se muestra el cromatograma teórico de la columna PRP-X100 a las condiciones antes mencionadas.

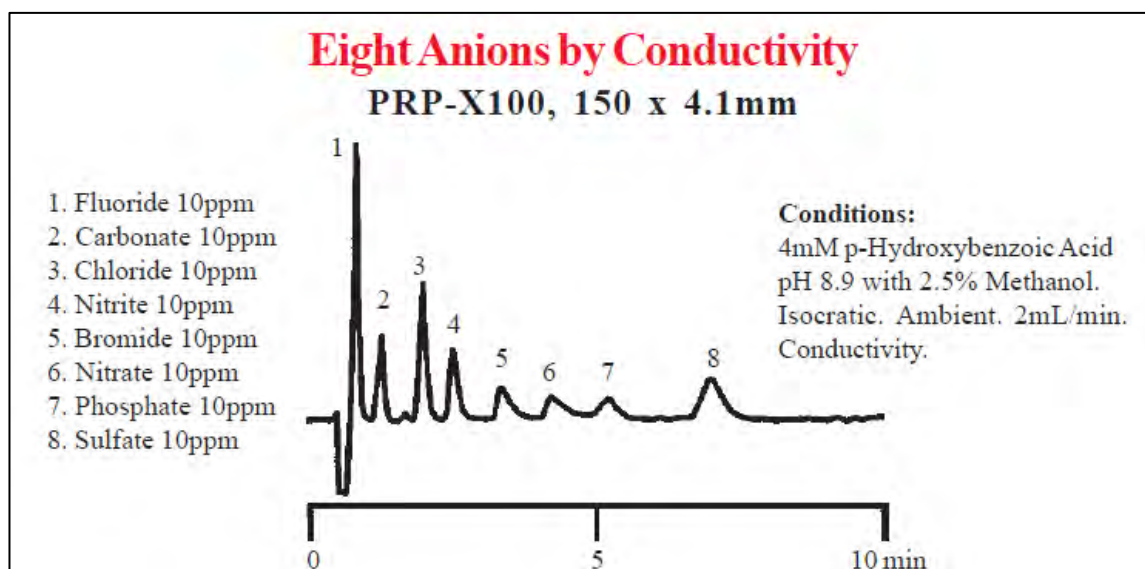


Figura 15. Cromatograma teórico.



El cromatógrafo utilizado fue la marca “Waters” modelo “Alliance 2695” con un detector de índice de refracción marca “Waters” modelo “2414” y un detector de viscosidad de la marca “Viscotek” el cual puede ser utilizado como HPLC acoplado al detector de arreglo de diodos de la marca “Waters” modelo “2996”. El equipo completo se muestra en la figura 16.



**Figura 16. HPLC utilizado durante la experimentación.**

Básicamente se efectuó un estudio comparativo entre dos técnicas de caracterización de sustancias; “valoraciones potenciométricas contra cromatografía líquida de alta resolución”; dependiendo de los resultados se determinó y se desarrolló la técnica de análisis para la determinación de sales solubles termoestables en soluciones de aminas utilizadas en el endulzamiento de hidrocarburos.



La estrategia experimental para cumplir con los objetivos propuestos se hizo con base en la revisión bibliográfica, en donde se analizaron y propusieron las técnicas y métodos a seguir. Dicha estrategia se resume en la figura 17.

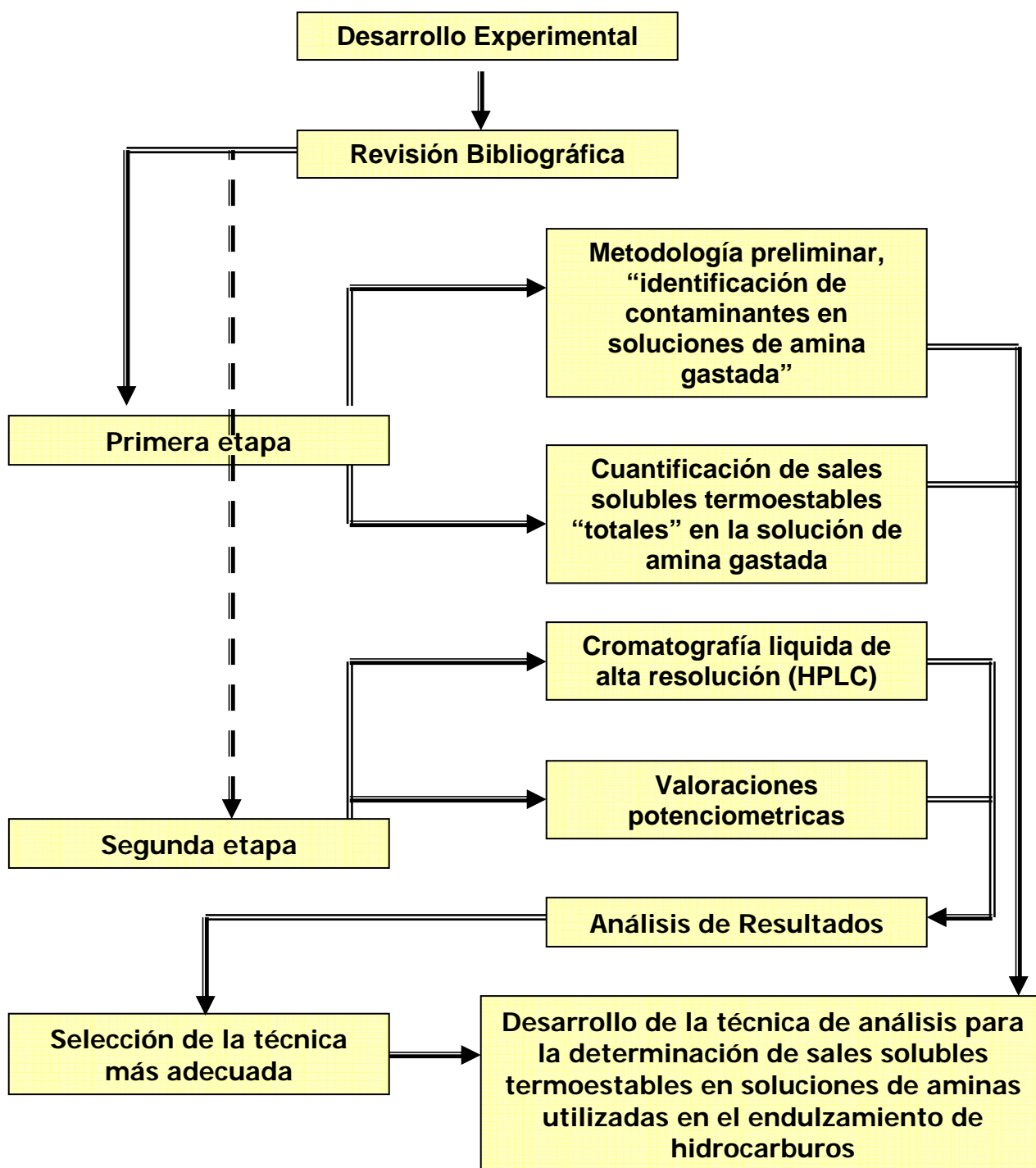


Figura 17. Estrategia experimental.

# *Capítulo IV*

# *R E S U L T A D O S*



## 4. Resultados.

Este capítulo muestra los resultados obtenidos del trabajo experimental de acuerdo con las técnicas que se describieron en los capítulos anteriores y se presentan de la misma manera de como fueron desarrollados.

### 4.1 Metodología preliminar, “identificación de contaminantes en soluciones de amina gastada.

Esta técnica se explicó en el capítulo 3; la identificación preliminar de contaminantes en las soluciones de amina gastada arrojaron los siguientes resultados:

#### 4.1.1 Prueba de inspección visual.

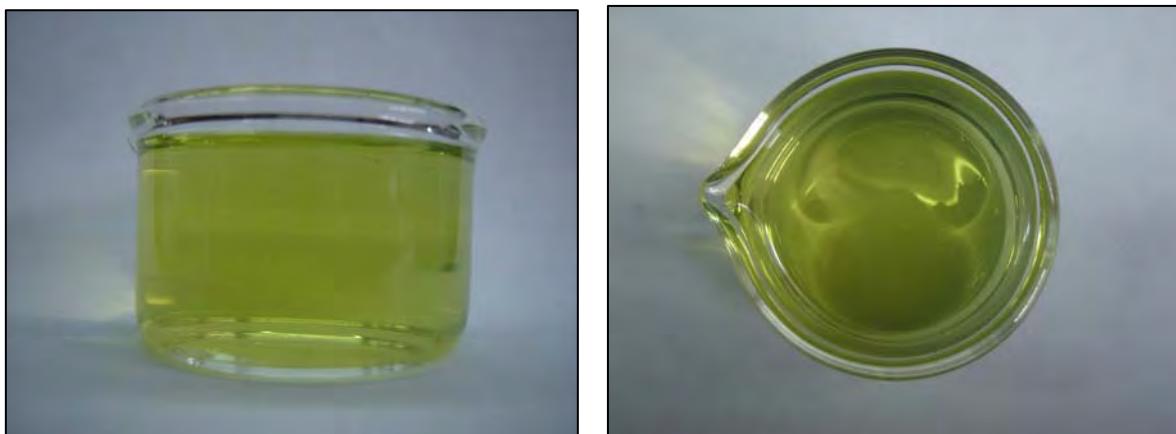
La muestra de amina en estudio presenta una cierta claridad, el color del solvente y la cantidad de sólidos presentes, indican “salud” general de la solución. En la figura 18 y 19 se muestra la amina gastada en estudio.

Los detalles son los siguientes:

- ❖ Las muestras de amina pobre deben ser limpias, amarillo claro o transparentes como agua. En este caso la amina rica en estudio, presenta un ligero y muy tenue color amarillo lo que nos indica la presencia de gases ácidos disueltos ( $H_2S$  y  $CO_2$ ).
- ❖ El color de la muestra de amina indica el arrastre o la formación de sólidos en el absorbedor. Podría estar ocurriendo un ensuciamiento o el principio de taponamiento en ese equipo.



- ❖ Las alcanolaminas tienen naturalmente un leve aroma a amoníaco. La muestra en estudio presenta un aroma, muy fuerte y penetrante, es muy posible que se haya degradado o que exista contaminación de sales solubles termoestables.
- ❖ Según las características antes mencionadas acompañado de la consistencia de la solución es un indicio de una posible degradación térmica.
- ❖ Todos estos colores indican la necesidad de realizar un diagnostico mediante pruebas adicionales.



**Figura 18 y 19. Amina gastada en estudio.**

#### **4.1.2 Presencia de sólidos y claridad de la solución.**

A pesar de que la muestra de amina aparentemente, presenta una cierta claridad, su apariencia y color son muy buenos, existe una leve presencia de sólidos suspendidos que un largo periodo de tiempo sedimentan. En la figura 20, 21, 22 se pueden observar dichos sólidos.





Los detalles son los siguientes:

- ❖ Se observa una pequeña cantidad de sólidos, hay que sospechar de la eficiencia de la filtración. Podría estar ocurriendo un ciclo de erosión/corrosión.
- ❖ Los sólidos presentes por su cantidad y su aspecto (sólidos finos de color blanco; como cristales) sugieren que puede existir una situación corrosiva.
- ❖ También indican que la amina puede estar comenzando a degradarse.



**Figura 20, 21 y 22. Presencia de sólidos en la amina.**

En cuando a la claridad de la solución se puede inferir que existe la incursión de hidrocarburos, una posible polimerización de productos de degradación de la amina. Estos indicadores también sugieren la necesidad de pruebas y análisis adicionales.

#### **4.2 Cuantificación de sales solubles termoestables “totales” en la solución de amina gastada.**

El procedimiento de la técnica *“Procedimiento para determinar el contenido total de sales de amina térmicamente estables y contenido total de gas ácido como CO<sub>2</sub> en soluciones UCARSOL<sup>®</sup> HS”*, fue descrito en el capítulo anterior <sup>[9]</sup>.



Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.1. Para obtener resultados más confiables las muestras se realizaron 5 veces (la temperatura de reacción fue de 25°C y un tiempo de reacción de dos horas aproximadamente en todas las muestras); en la figura 23 y 24 se muestra la valoración de la muestra de amina.

#### 4.1 Resultados obtenidos en las diferentes muestras.

Muestra	Paso 3; pH inicial	Paso 4; pH alcanzado	Paso 5.		Volumen requerido (mL)	pH final
			Amina 10mL en g.	pH alcanzado		
1	7.4	11.202	10.477	9.464	13.8	11.6
2	7.38	11.209	10.504	9.343	13.5	11.22
3	7.22	11.218	10.485	9.367	13.5	11.218
4	7.34	11.215	10.511	9.36	13.5	11.22
5	7.28	11.206	10.510	9.353	13.6	11.245

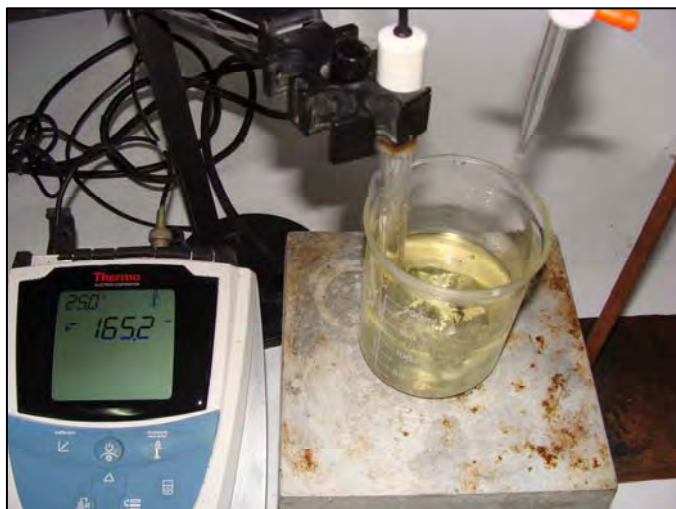


Figura 23 y 24. Valoración de la amina gastada para cuantificar el total de sales solubles termoestables.



Con los resultados que se muestran en la tabla 4.1 y la ecuación 3.1.1 se obtienen el total de sales solubles termoestables. El cálculo realizado se muestra a continuación.

Muestra 1.

$$TSST = \frac{(13.8)(0.5)(11.9)}{10.477} = 7.84 \quad (4.2.1)$$

Los resultados se resumen en la tabla 4.2.

#### 4.2 TSST en cada muestra.

Muestra.	V3	W3	TSST
1	13.8	10.477	7.84
2	13.5	10.504	7.65
3	13.5	10.485	7.66
4	13.5	10.511	7.64
5	13.6	10.510	7.7
Promedio	13.6	10.5	7.697

Para conocer esta concentración en partes por millón (ppm), se realizaron los siguientes cálculos.

En porcentaje:

$$\frac{7.697}{100} = 0.07697\% \quad (4.2.2)$$

Los gramos equivalentes son:

$$0.07697\% \times \frac{10.5 \text{ grsTot}}{100\%} = 0.00808 \text{ grsSST} \quad (4.2.3)$$

Los grs. de SST en grs. totales:

$$\frac{0.00808 \text{ grsSST}}{10.5 \text{ grsTot}} = 7.697 \times 10^{-4} \frac{\text{grsSST}}{\text{grsTot}} \quad (4.2.4)$$



En Partes por millón ppm:

$$7.697 \times 10^{-4} \frac{\text{grSST}}{\text{grTot}} \times \frac{1000\text{mgSST}}{1\text{grSST}} \times \frac{1000\text{grTot}}{\text{KgTot}} = 769.7 \frac{\text{mgSST}}{\text{KgTot}} = \text{ppm} \quad (4.2.5)$$

### 4.3 Valoraciones potenciométricas.

#### 4.3.1 Sales orgánicas.

En esta parte del capítulo se muestran los resultados de las valoraciones del ion acetato, todas las valoraciones se realizaron con el electrodo de calomel saturado (ECS), la metodología a seguir se explicó ampliamente en el capítulo anterior. En la figura 25 se muestra la gráfica obtenida en la titulación con hidróxido de amonio 0.3 M, un volumen inicial de 50 mL de solución de acetato. La adición del reactivo titulante fue de 1 mL cada 30 seg.

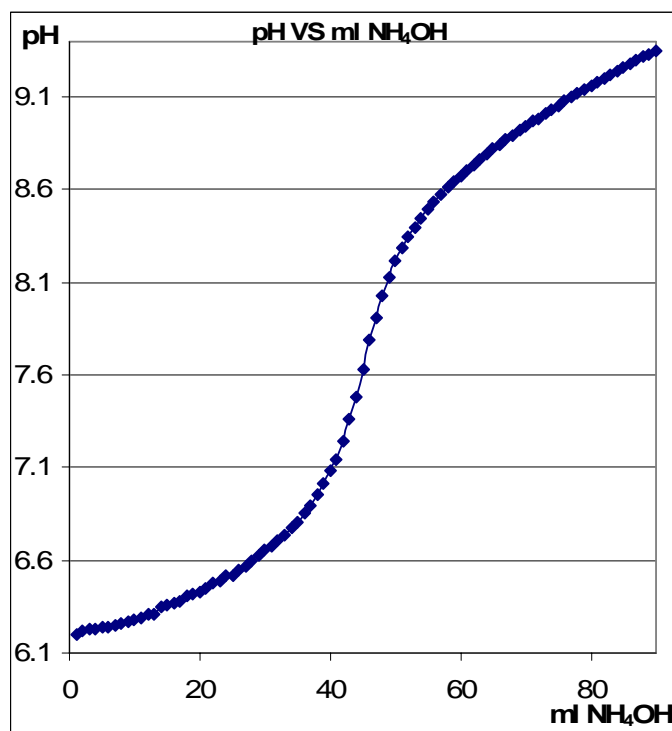


Figura 25. Curva de calibración, del Ion acetato a 0.3 M.



En la figura 26 se muestra la gráfica obtenida en la titulación con hidróxido de amonio 0.3 M, con un volumen inicial de 50 mL de solución de acetato de zinc. La adición del reactivo titulante fue de 0.5 mL cada 30 seg.

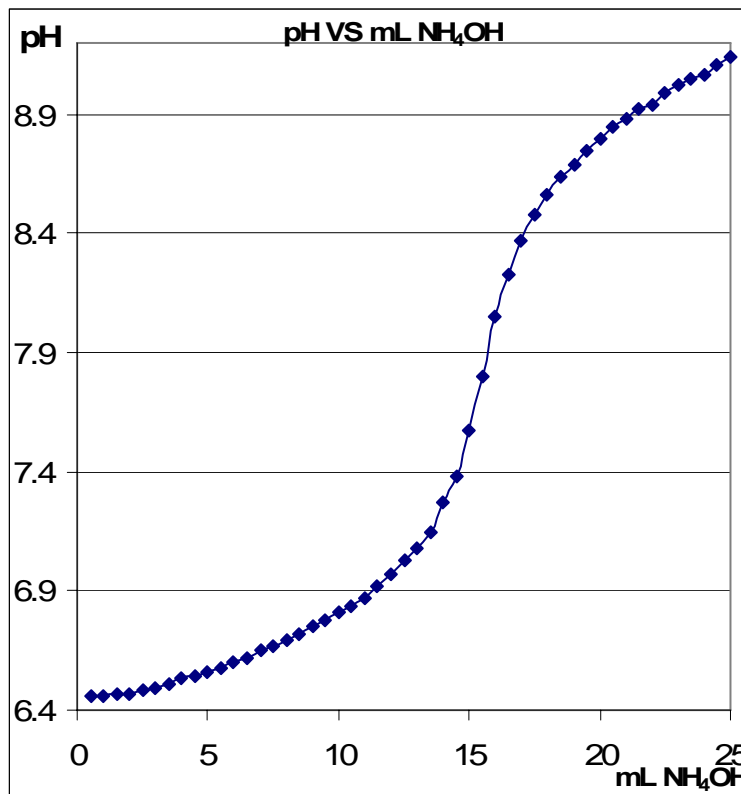


Figura 26. Curva de calibración, del Ion acetato a 0.1 M.

En la figura 27 se muestra la gráfica obtenida en la titulación con hidróxido de amonio 0.3 M, un volumen inicial de 50 mL de solución de acetato de zinc. La adición del reactivo titulante fue de 0.5 mL cada 30 seg.

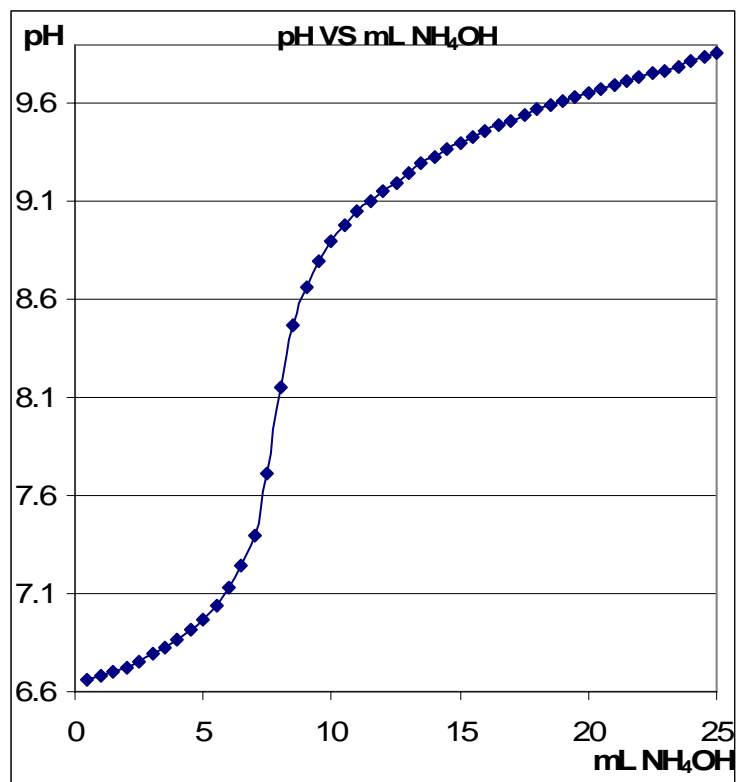


Figura 27. Curva de calibración, Ion acetato a 0.05 M.

En la figura 28 se muestra la gráfica donde se puede apreciar la tendencia de las tres curvas de calibración antes vistas.

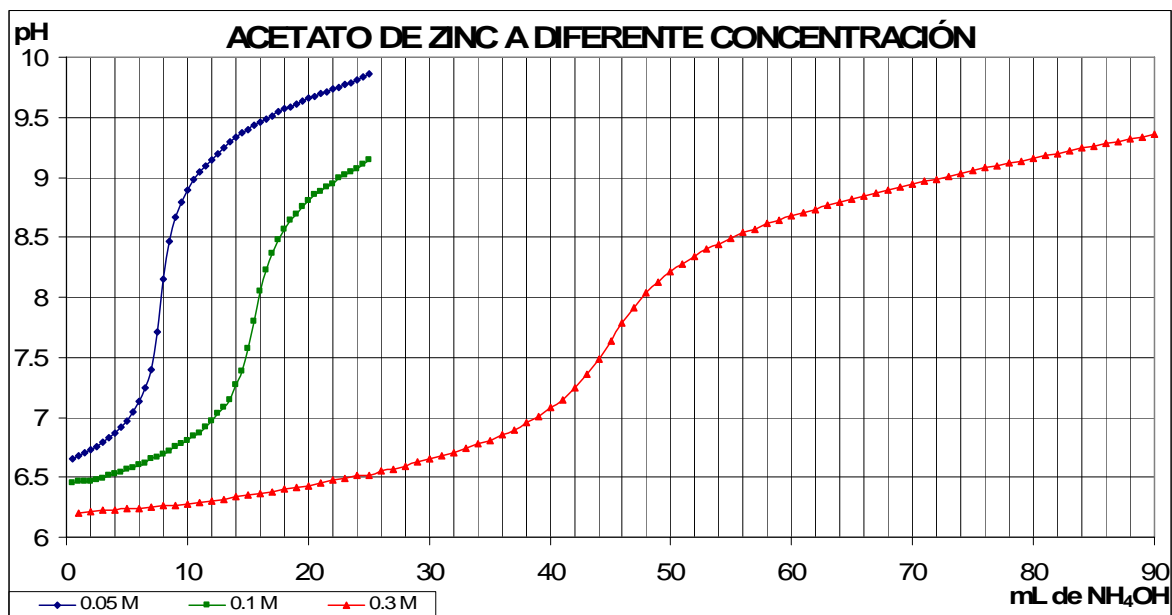
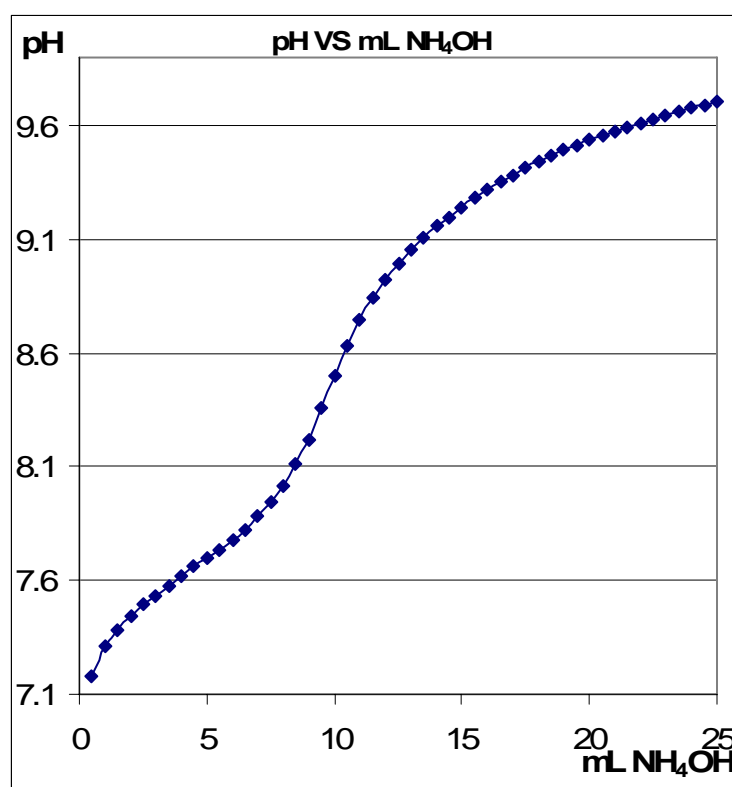


Figura 28. Tendencia de las tres curvas de calibración.



Para estar dentro de los parámetros que determinan los máximos permisibles en contenido de sales solubles termoestables (descritos en el capítulo 2), se realizaron concentraciones aún más diluidas.

En la figura 29 se muestra la gráfica obtenida en la titulación con hidróxido de amonio a 0.025 M, un volumen inicial de 50 mL de solución de acetato de zinc. La adición del reactivo titulante fue de 0.5 mL cada 30 seg.



**Figura 29. Curva de calibración, del Ion acetato a 1000 ppm (0.0045 M).**

En la figura 30 se muestra la grafica obtenida en la titulación con hidróxido de amonio a 0.025 M, un volumen inicial de 500 mL de solución de acetato de zinc. La adición del reactivo titulante fue de 0.5 mL cada 30 seg.

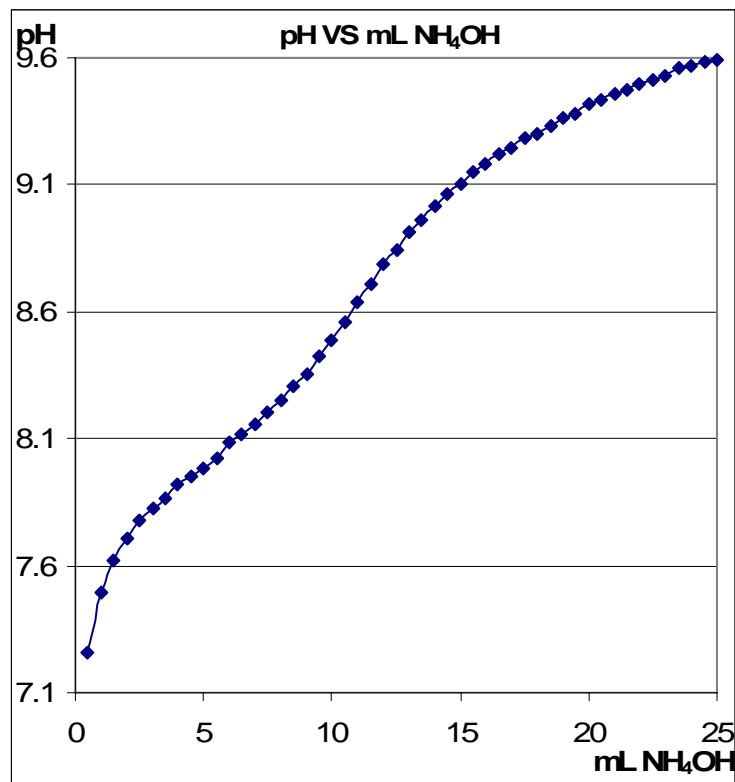


Figura 30. Curva de calibración, Ion acetato a 100 ppm (0.00045 M).

En las figuras 31 y 32 se muestra la valoración potenciométrica realizada.



Figura 31 y 32. Valoración potenciométrica del acetato de zinc.

En la figura 33 se muestra la gráfica obtenida en la titulación con hidróxido de amonio a 0.01 M, un volumen inicial de 1000 mL de solución de acetato. La adición del reactivo titulante fue de 0.5 mL cada 30 seg.



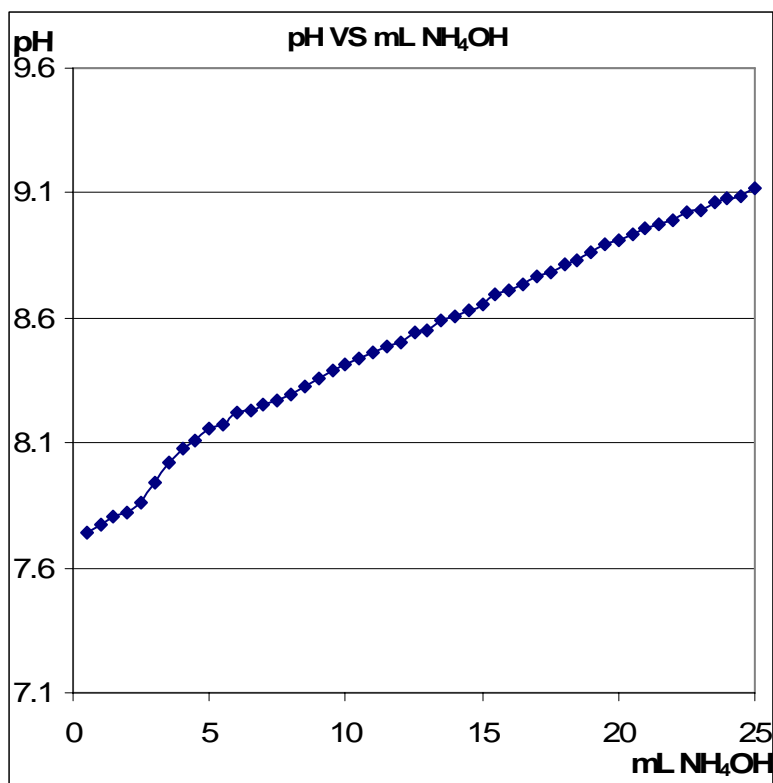


Figura 33. Curva de calibración, del Ion acetato a 10 ppm (0.000045 M).

En la figura 34 se muestra la gráfica donde se puede apreciar la tendencia de las tres curvas de calibración antes vistas.

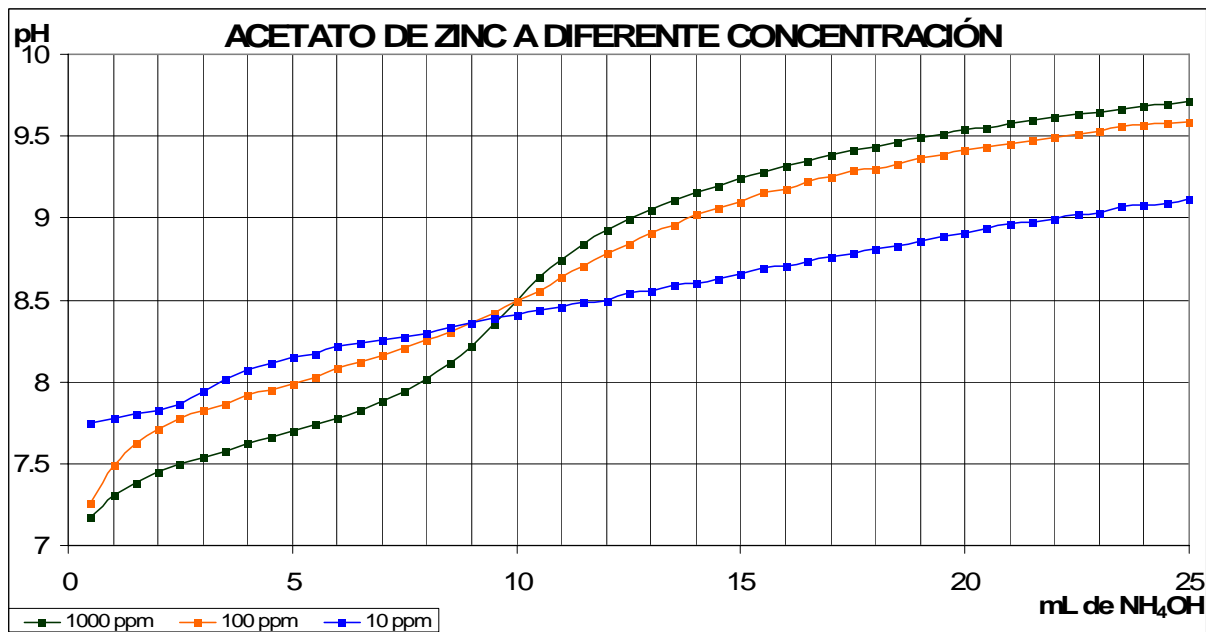


Figura 34. Tendencia de las tres curvas de calibración.

La curva teórica ( $\text{pCH}_3\text{COO}^-$  VS mL  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) se observa en la figura 35.

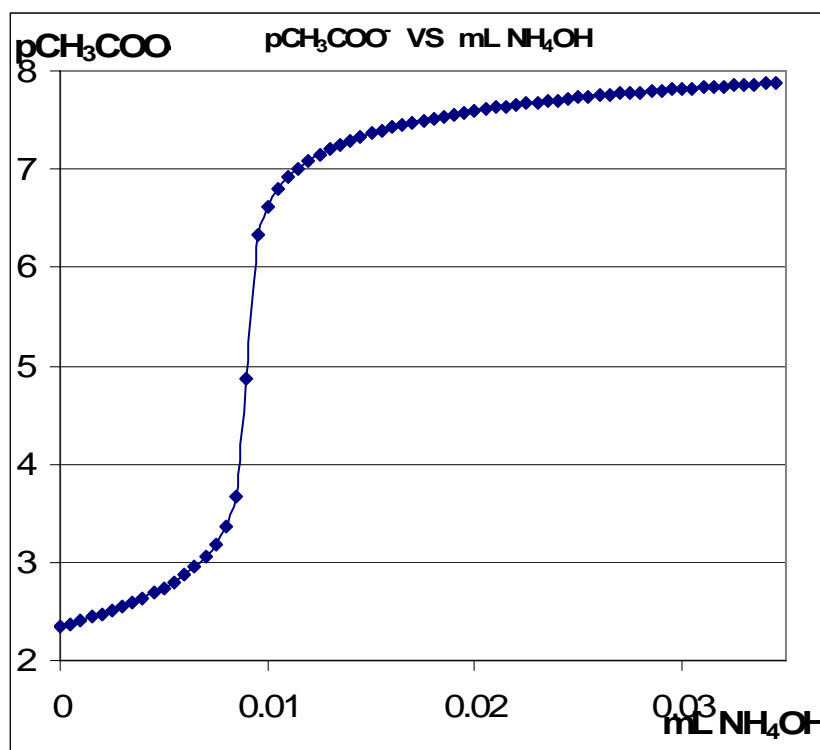
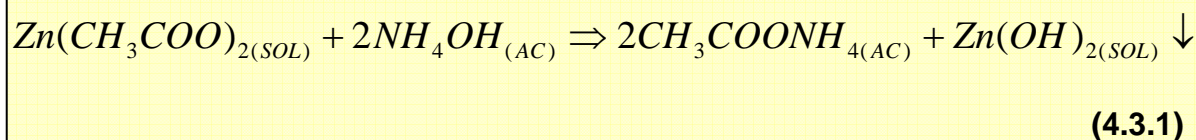


Figura 35. Curva teórica:  $\text{p}[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  VS mL  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

La reacción que se lleva a cabo para esta valoración se muestra a continuación.



En las figuras 36 y 37 se muestra la solución resultante y su precipitado.



Figura 36 y 37. Solución resultante y precipitado.



Las curvas de calibración para el ion tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) se muestran en las figuras 38, 39 y 40 en 1000, 100 y 10 partes por millón respectivamente. Todas las valoraciones se realizaron con el electrodo de plata-cloruro de plata; la metodología a seguir se explicó en el capítulo anterior.

Las titulaciones se realizaron con nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.025, 0.01 y 0.01 M con un volumen inicial de 50, 100 y 500 mL de solución de tiocianato respectivamente. Para las tres valoraciones, la adición del reactivo titulante fue de 1 mL cada 30 seg.

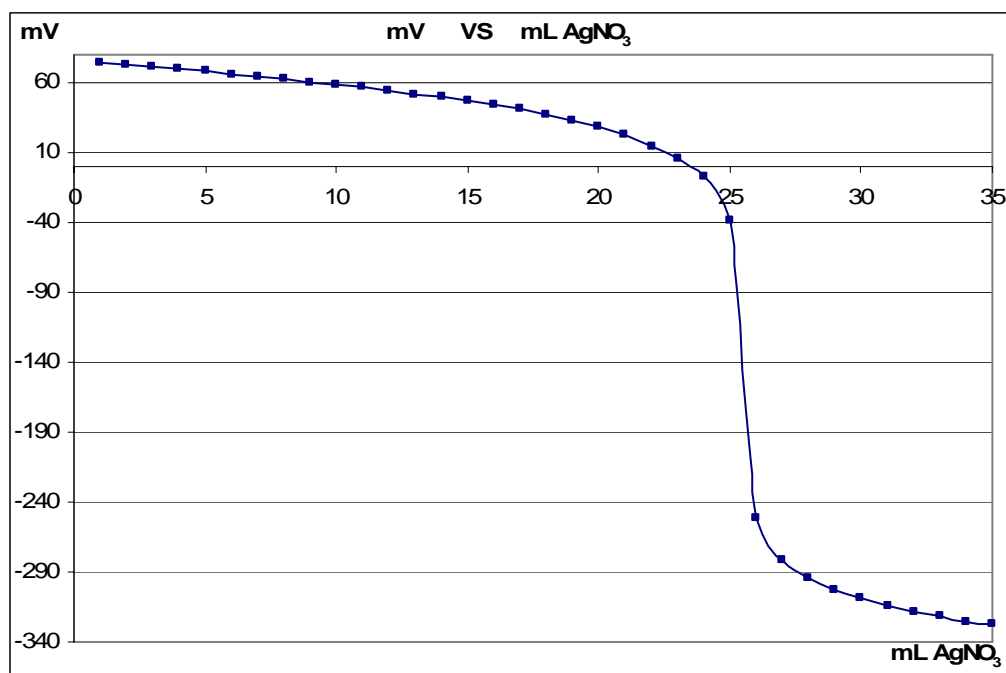


Figura 38. Curva de calibración, del Ion tiocianato a 1000 ppm (0.0103 M).

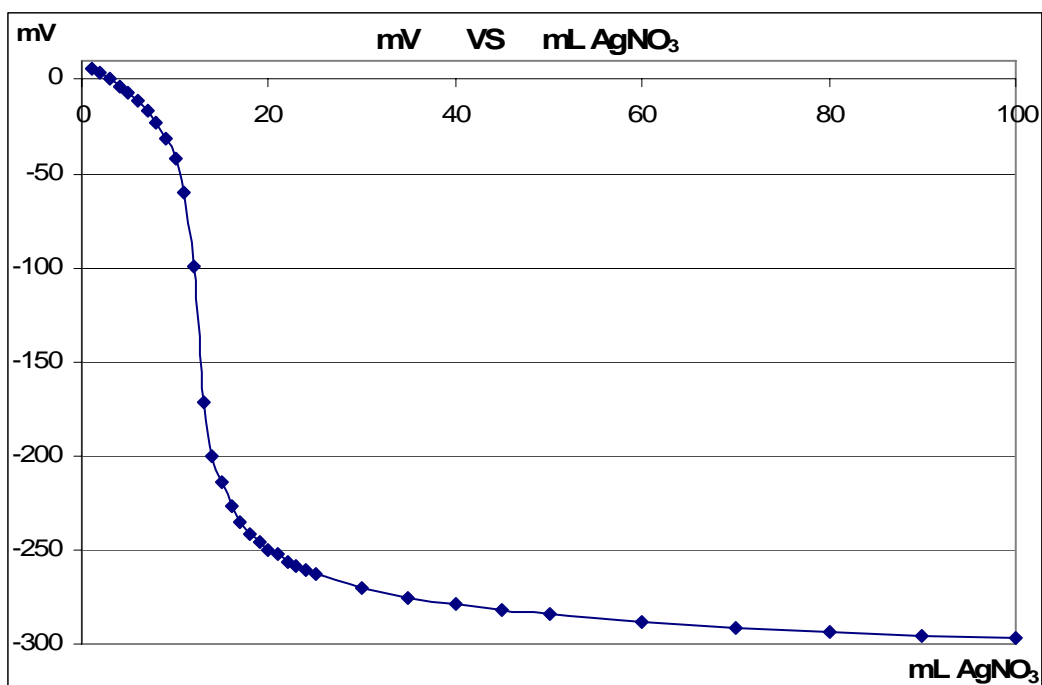


Figura 39. Curva de calibración, del Ion tiocianato a 100 ppm (0.00103 M).

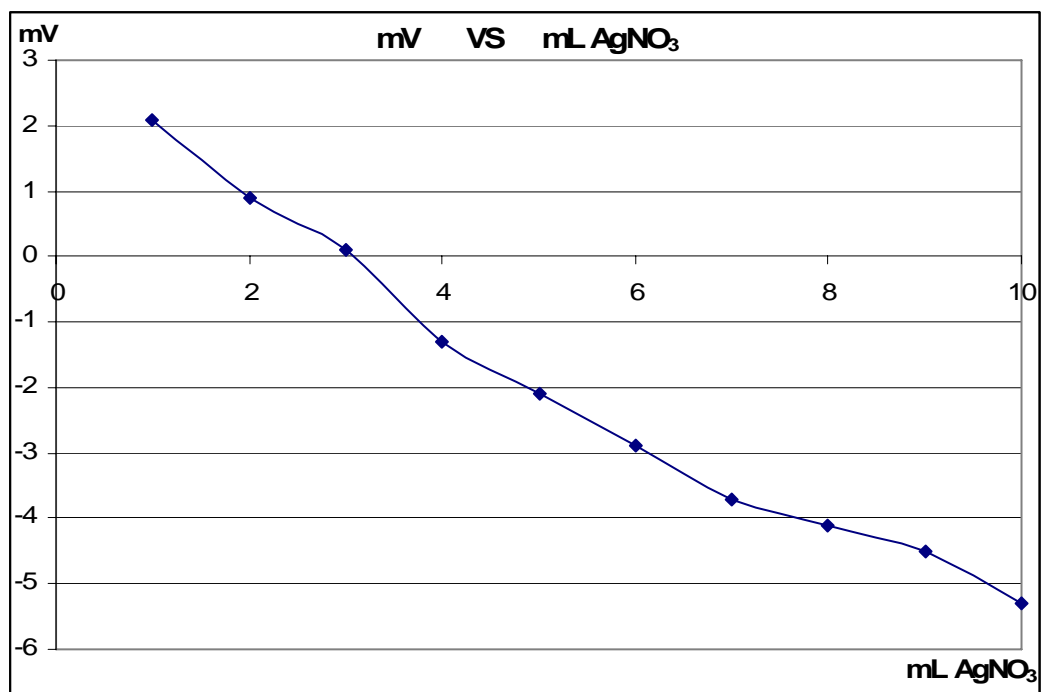
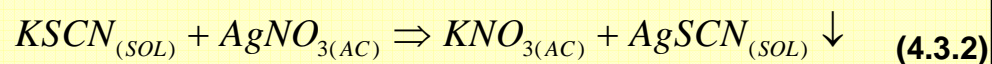


Figura 40. Curva de calibración, del Ion tiocianato a 10 ppm (0.000103 M).

La reacción que se lleva a cabo para esta valoración se muestra a continuación.





En las figuras 41 y 42 se muestra la solución resultante y su precipitado.



**Figura 41 y 42. Solución resultante y precipitado.**

#### **4.3.2 Sales inorgánicas.**

Las curvas de calibración para el ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) se muestran en las figuras 43, 44 y 45 en 1000, 100 y 10 partes por millón respectivamente. Todas las valoraciones se realizaron con el electrodo de plata-cloruro de plata; la metodología a seguir se explicó en el capítulo anterior.

Las titulaciones se realizaron con nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.025, 0.01 y 0.005 M respectivamente. Las dos primeras valoraciones tuvieron un volumen inicial de 100 mL ( $\text{Cl}^-$ ) y la última de 500 mL. La adición del reactivo titulante fue de 5 mL cada 30 seg.

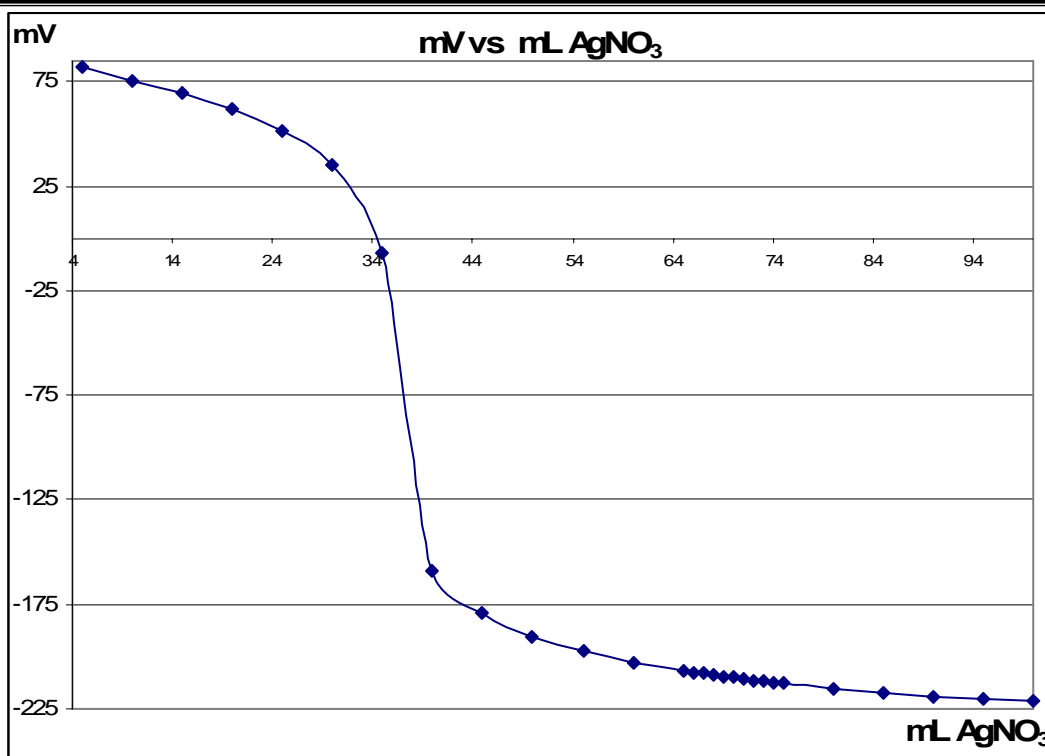


Figura 43. Curva de calibración, del Ion cloruro a 1000 ppm (0.0171 M).

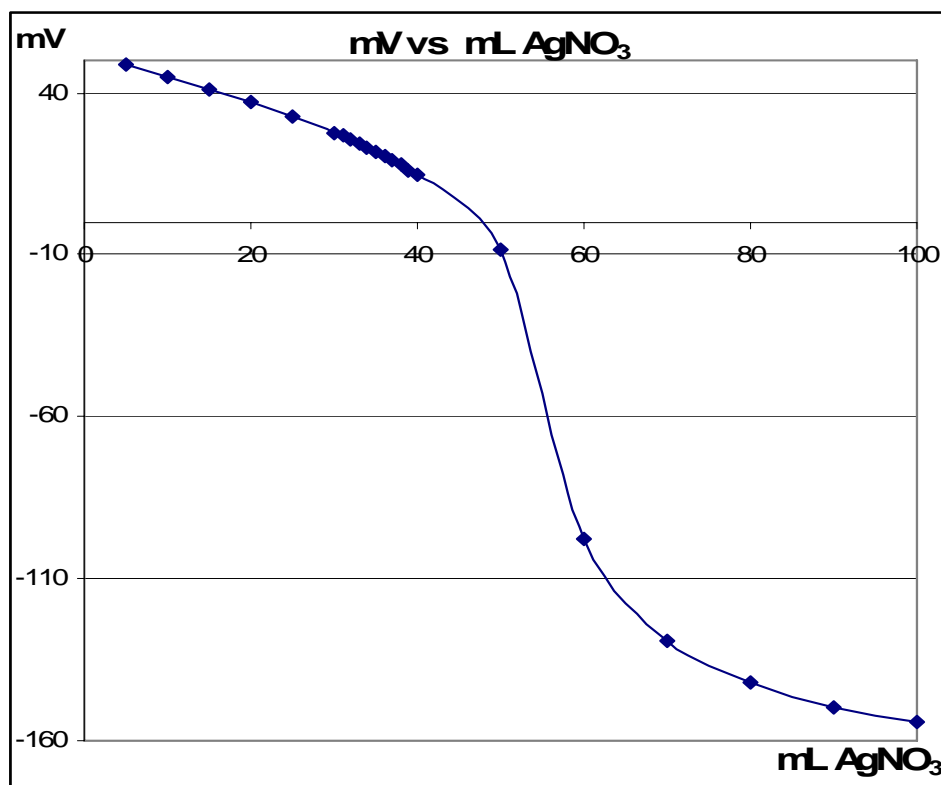


Figura 44. Curva de calibración, del Ion cloruro a 100 ppm (0.00171 M).

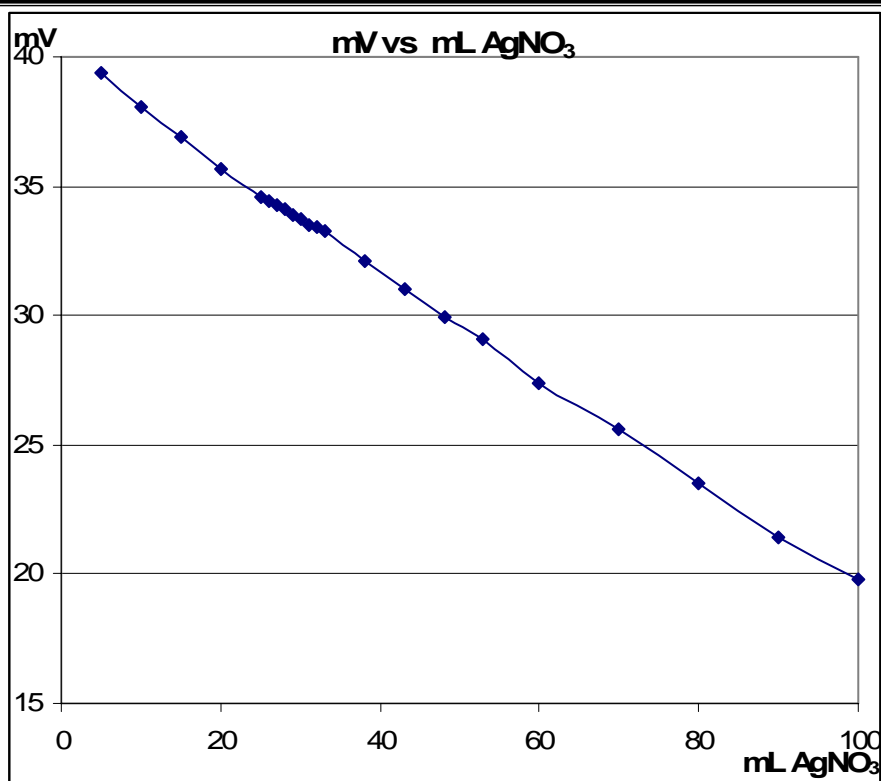
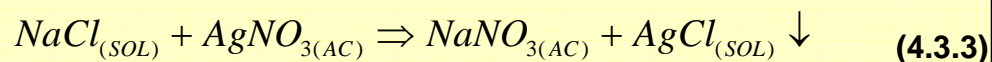


Figura 45. Curva de calibración, del Ion cloruro a 10 ppm (0.000171 M).

La reacción que se lleva a cabo para esta valoración se muestra a continuación.



En las figuras 46 y 47 se muestra la solución resultante y su precipitado.

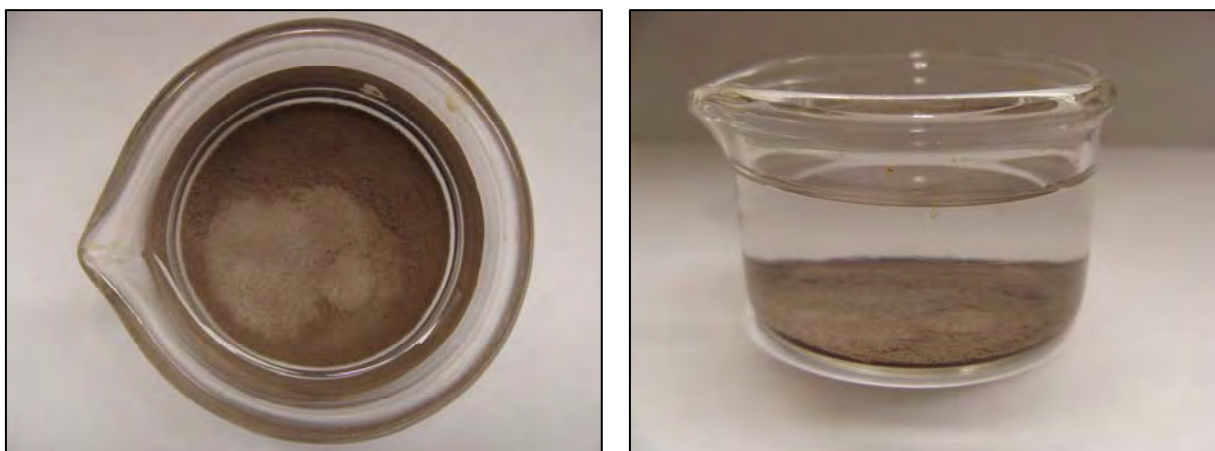


Figura 46 y 47. Solución resultante y precipitado.



En la figura 48 y 49 se muestra la valoración de la solución de 10 ppm (véase el volumen inicial requerido).



Figura 48 y 49. Valoración de la solución de 10 ppm.

Las curvas de calibración para el ion sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) se muestran en las figuras 50, 51 y 52 en 1000, 100 y 10 partes por millón respectivamente. Todas las valoraciones se realizaron con el electrodo de plata-cloruro de plata.

Las titulaciones se realizaron con hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 0.05, 0.01 y 0.01 M; y un volumen inicial de 100, 200 y 1000 mL ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) respectivamente. La adición del reactivo titulante fue de 0.5 mL cada 30 seg.



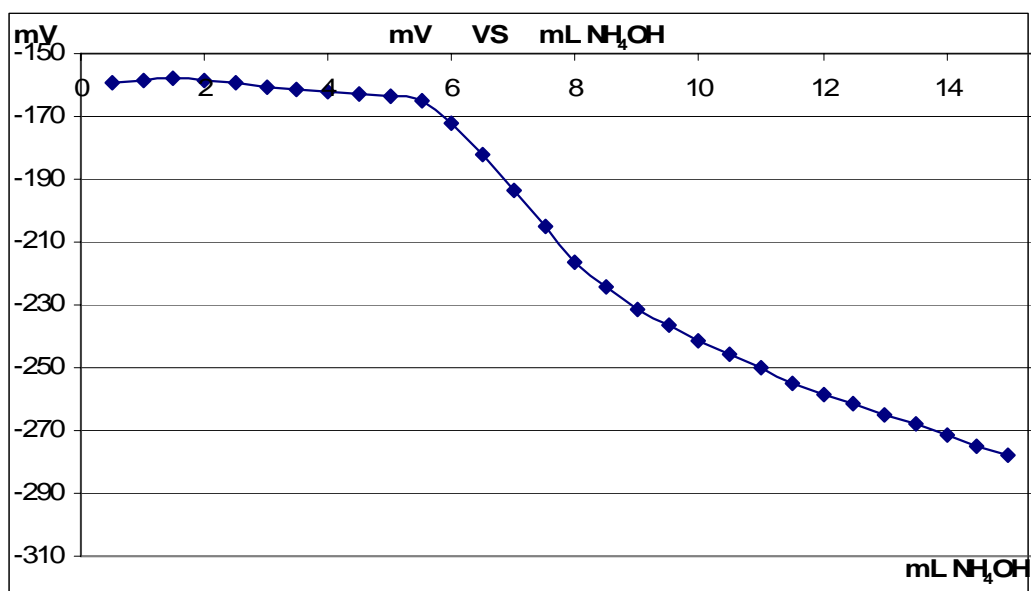


Figura 50. Curva de calibración, del Ion sulfato a 1000 ppm (0.00348 M).

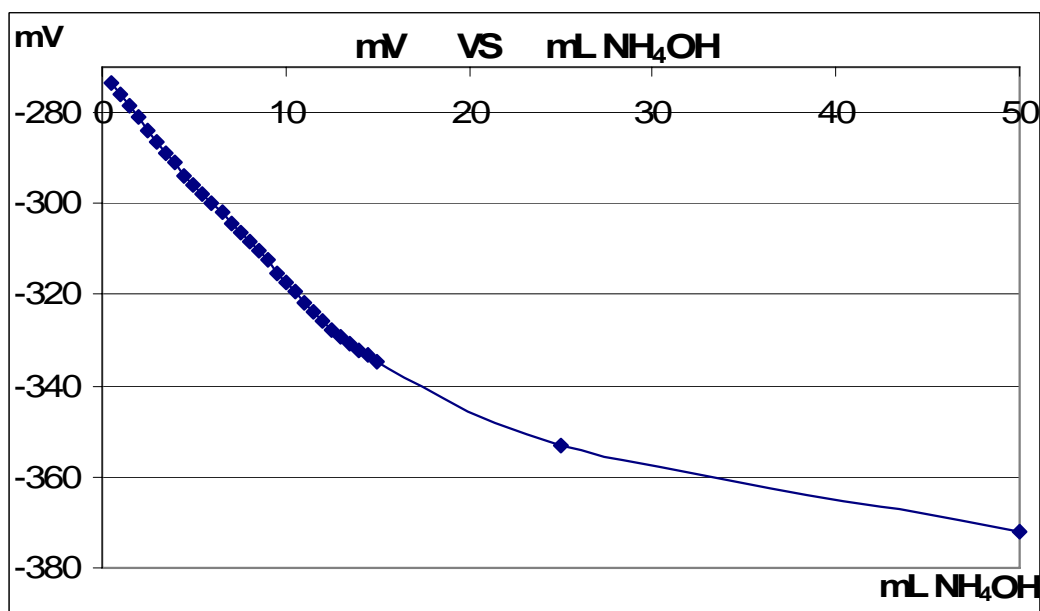


Figura 51. Curva de calibración, del Ion sulfato a 100 ppm (0.000348 M).

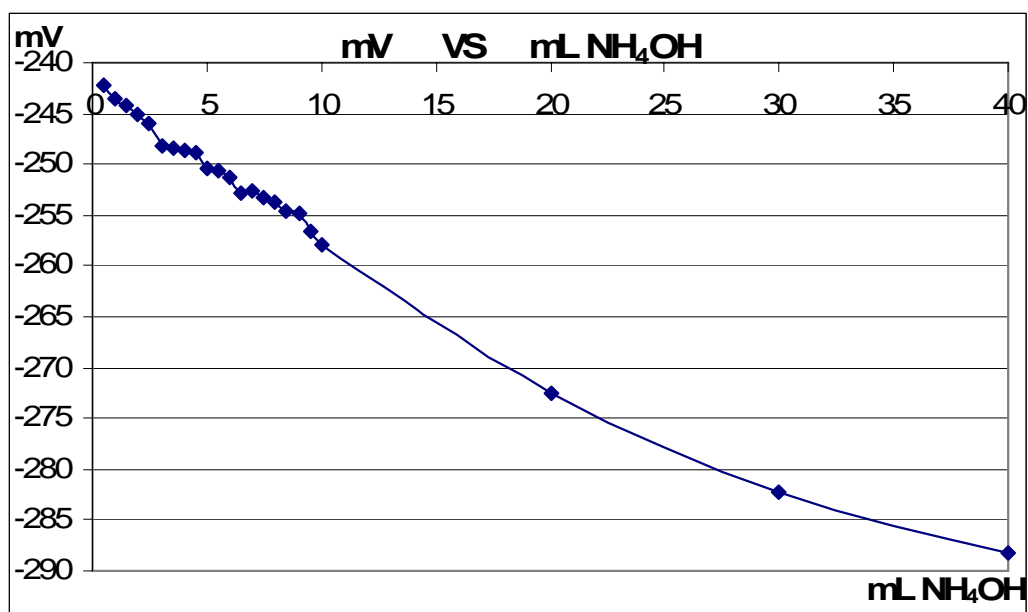
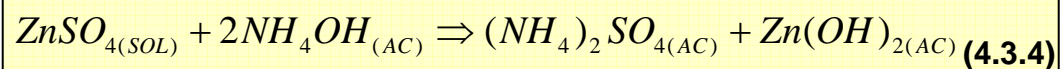


Figura 52. Curva de calibración, del Ion sulfato a 10 ppm (0.0000348 M).

La reacción que se lleva a cabo para esta valoración se muestra a continuación.



En las figuras 53 y 54 se muestra la solución resultante.

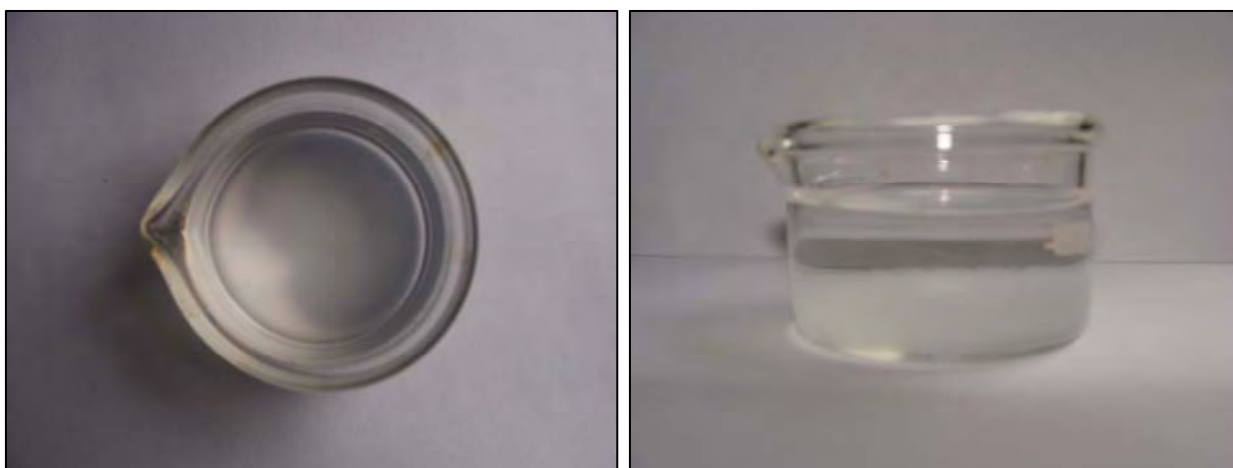


Figura 53 y 54. Solución resultante.

#### 4.4 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

La metodología a seguir y el planteamiento del trabajo realizado en HPLC fue descrito a detalle en capítulos anteriores; los resultados que se presentan a continuación, muestran los cromatogramas de las muestras que contienen el ion cloruro y sulfato (en NaCl y ZnSO<sub>4</sub>); las condiciones del sistema fueron las siguientes:

- ❖ Solución eluyente: Agua con grado HPLC, con 2,5% de metanol, ajustando el pH a 8.9 con una solución de hidróxido de sodio (NaOH), isocrática.
- ❖ A temperatura ambiente.
- ❖ Flujo: 1mL / min.
- ❖ Inyección: 100 µL.
- ❖ Detección: UV 310 nm indirectos.

Nótese que no se utilizó el ácido p-hidroxibenzóico (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>); en la solución eluyente; eventualmente se utilizará.

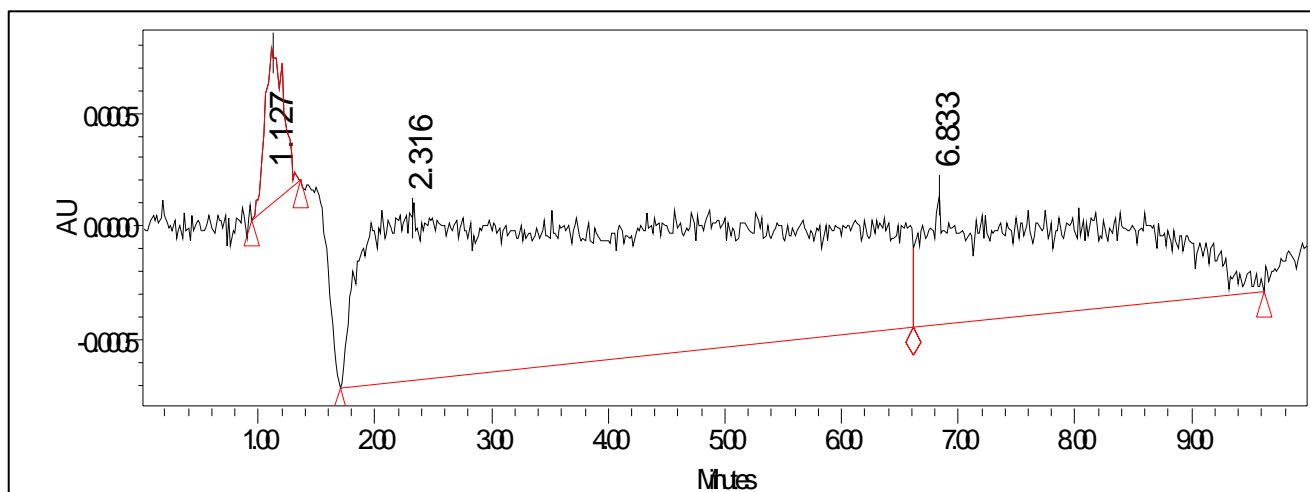


Figura 55. 10 ppm de cloruro de sodio a 310 nm.

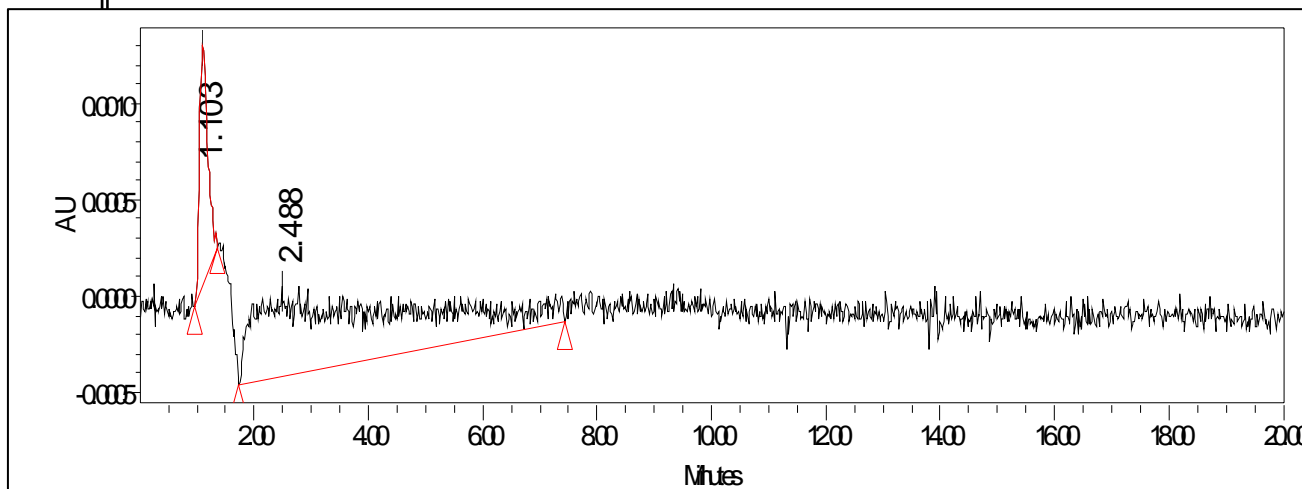


Figura 56. 50 ppm de cloruro de sodio a 310 nm.

Los datos de estos dos cromatogramas se resumen en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Datos de los cromatogramas 10 y 50ppm de NaCl.

ppm	Tiempo de retención	Área	% Área
10	1.127	7533	3.33
	2.316	162323	71.82
	6.833	56167	24.85
50	1.103	12857	14.90
	2.488	73438	85.10

Para sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ):

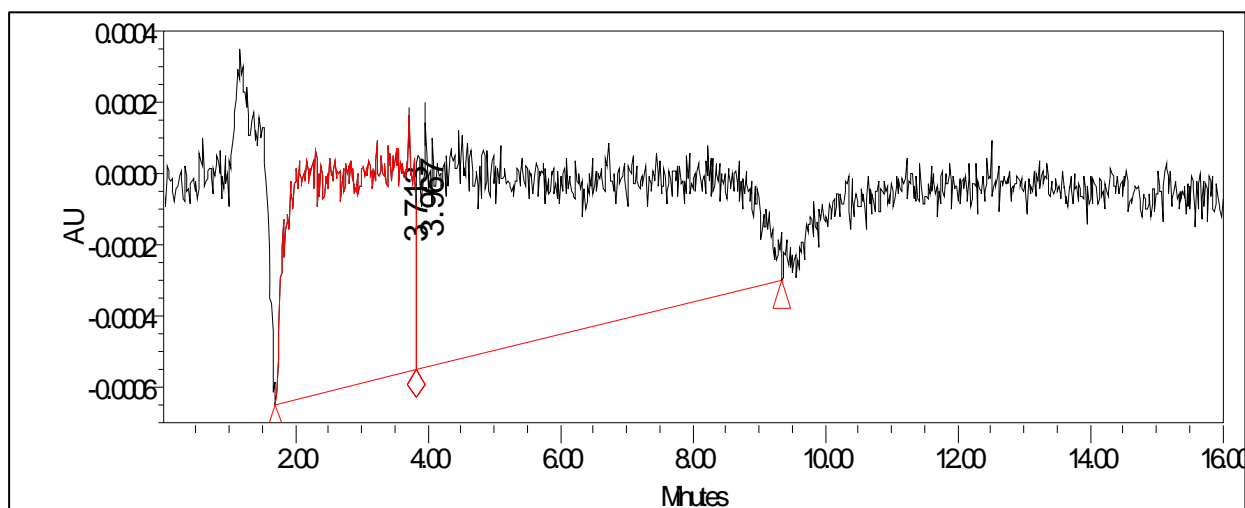
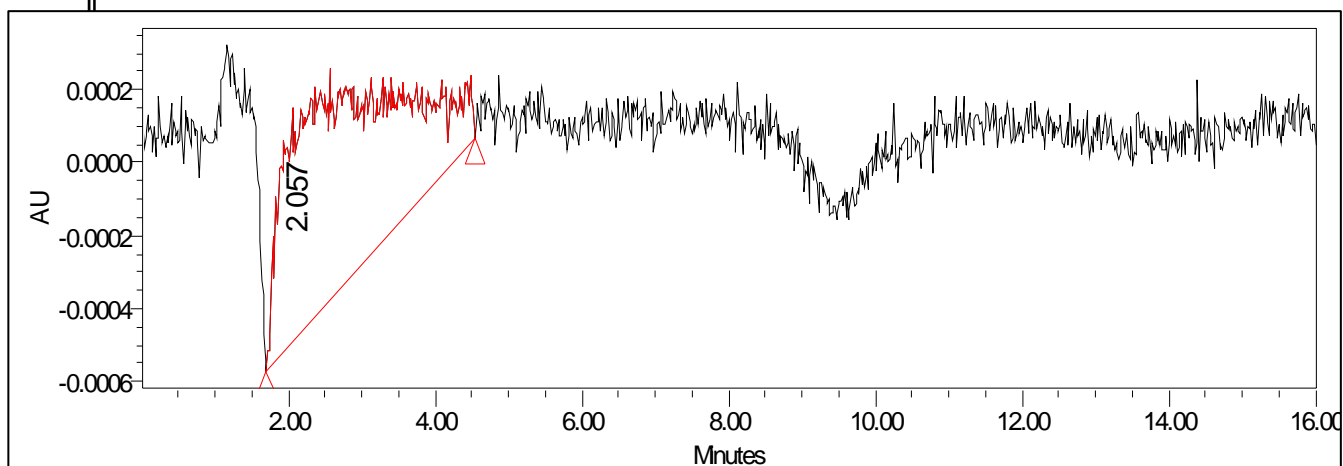


Figura 57. 50 ppm de sulfato de zinc a 310 nm.



**Figura 58. 100 ppm de sulfato de zinc a 310 nm.**

Los datos de estos dos cromatogramas se resumen en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4 Datos de los cromatogramas 50 y 100ppm de ZnSO<sub>4</sub>.**

ppm	Tiempo de retención	Área	% Área
50	3.713	72779	35.11
	3.967	134515	64.89
100	2.057	64021	100.00

Los resultados que se presentan a continuación, muestran los cromatogramas de las muestras que contienen el ion cloruro (NaCl); a diferencia con las condiciones del sistema anterior, se utilizó el ácido p-hidroxibenzoico.

Las condiciones fueron:

- ❖ Solución eluyente: 4mM de ácido p-hidroxibenzoico, con 2,5% de metanol, ajustando el pH a 8.9 con hidróxido de sodio (NaOH), isocrática.
- ❖ A temperatura ambiente.
- ❖ Flujo: 1 mL / min.
- ❖ Inyección: 100 µL.
- ❖ Detección: UV 310 nm indirectos.

Se corrieron 7 muestras en HPLC para la construcción de la curva de calibración; solo se muestran dos cromatogramas y los datos se resumen en la tabla 4.5.

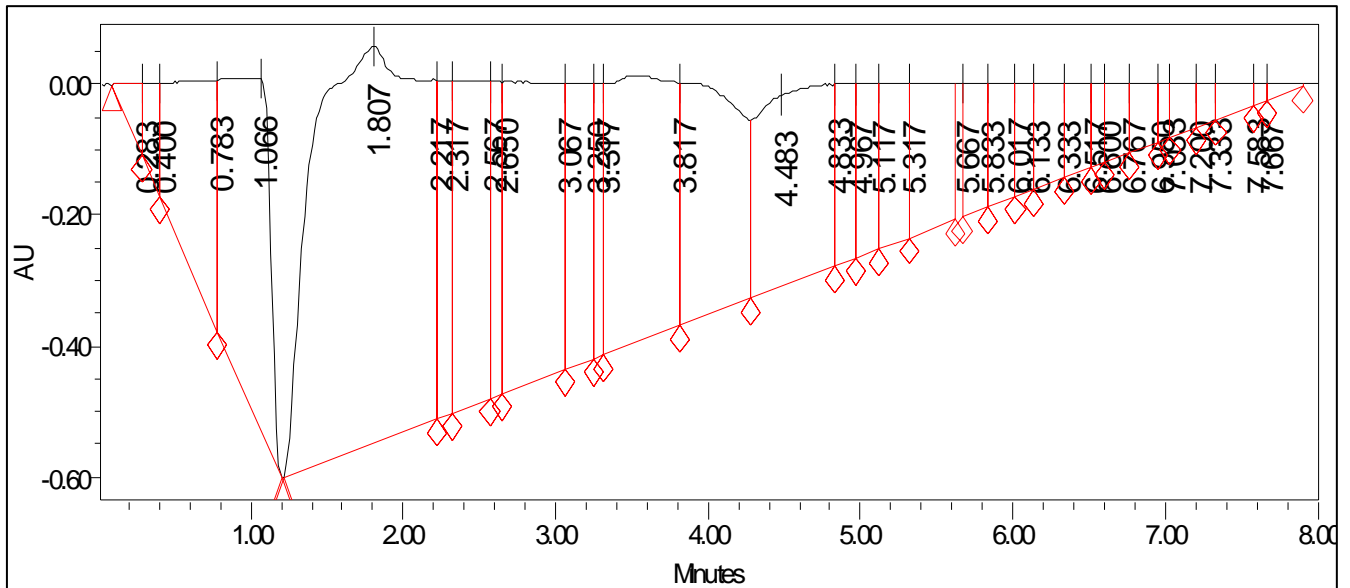


Figura 59. 30 ppm de cloruro de sodio a 310 nm.

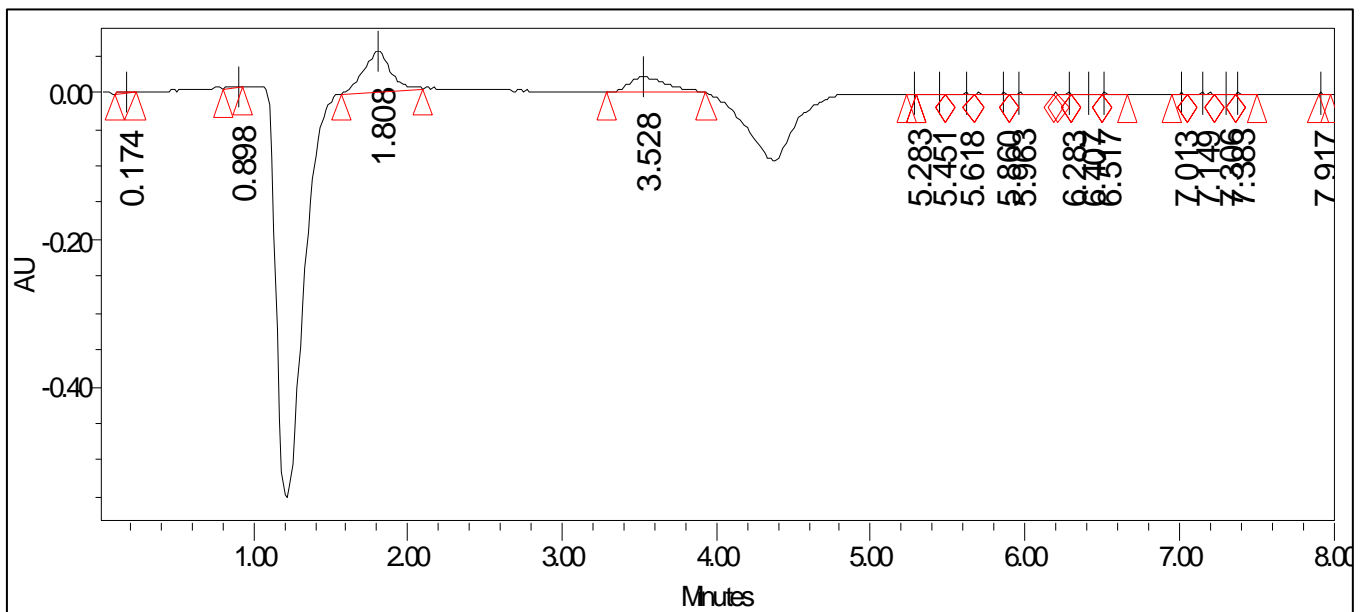


Figura 60. 50 ppm de cloruro de sodio a 310 nm.

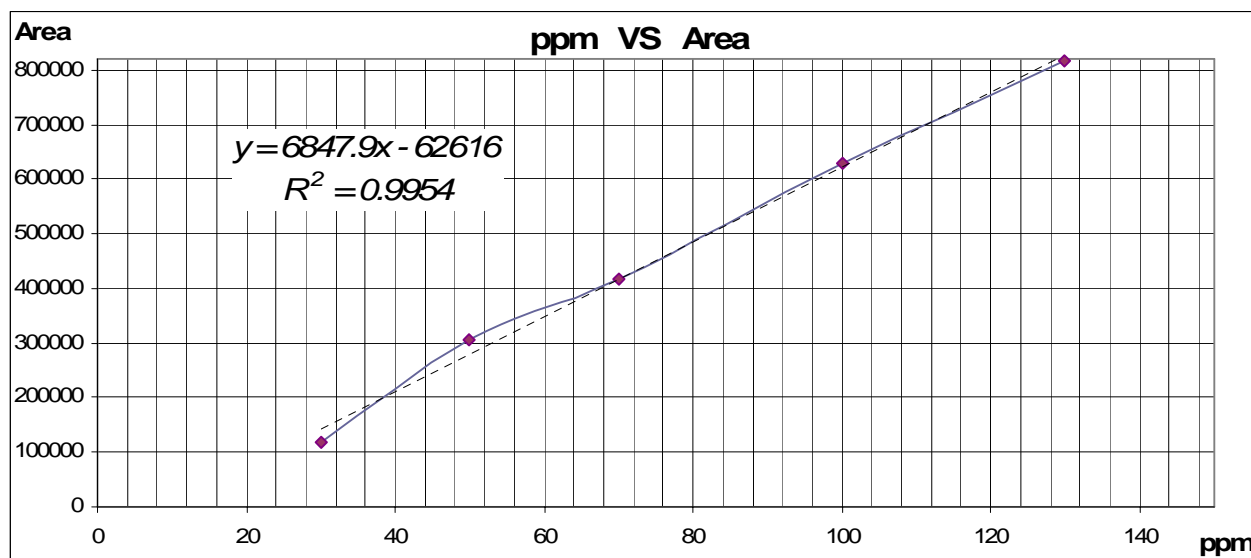


Los datos de los siete cromatogramas que identifican al ion cloruro se resumen en la tabla 4.5.

**Tabla 4.5 Datos de los cromatogramas de NaCl.**

ppm	Tiempo de retención	Área	% Área
200	3.54	14860164	22.73
160	5.517	2363	0.42
130	3.528	816371	44.12
100	3.529	630566	44.92
70	3.519	417534	26.16
50	3.528	304967	32.28
30	3.317	119669	8.85

La curva de calibración para el ion cloruro se muestra a continuación (se omitieron los datos de 200 y 160ppm por estar fuera de parámetros de la columna).



**Figura 61. Curva de calibración para el ion cloruro.**

La ecuación de la correlación de linealidad es la siguiente.

$$X = \frac{(y + 62616)}{6847.9}$$

Donde :

$X = \text{Concentración (ppm)}$ .

$y = \text{area (señal)}$ .

**(4.4.1)**

Con la ecuación 4.4.1 se obtienen las concentraciones reales inyectadas en HPLC. El porcentaje de error varía entre ellos (aproximadamente el 1%).

**Tabla 4.6 Concentraciones reales de NaCl.**

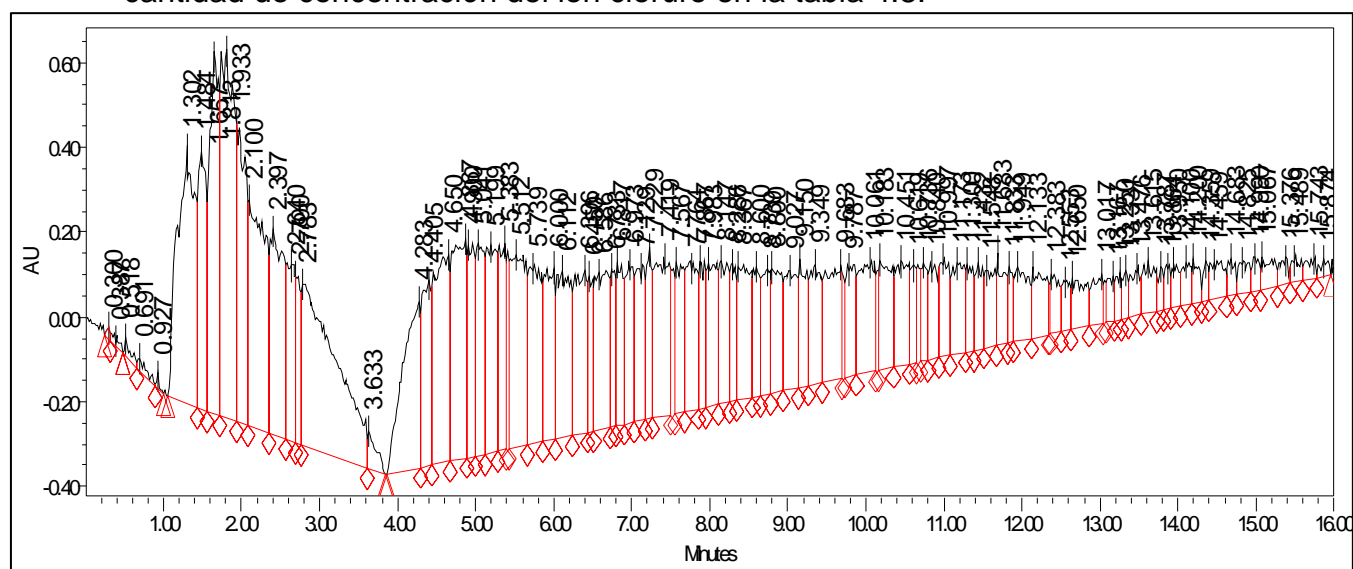
ppm	Concentración real.
130	128.36
100	101.22
70	70.12
50	53.68
30	26.62

Para la comprobación de la ecuación 4.4.1 se corrió dos muestras de cloruro de bario ( $BaCl_2$ ); los datos de los resultados se resumen en la tabla 4.7. El porcentaje de error varía entre ellos (aproximadamente el 2-3%).

**Tabla 4.7 Concentraciones reales de  $BaCl_2$ .**

ppm	Tiempo de retención	Área	% Área	ppm con la ecuación 4.4.1
100	3.417	650597	4.6	104.15
50	3.519	302598	26.16	53.33

El cromatograma de la solución de amina gastada, se muestra en la figura 62 y la cantidad de concentración del ion cloruro en la tabla 4.8.



**Figura 62. Cromatograma de amina gastada.**





**Tabla 4.8 Concentración de cloruros en amina gastada.**

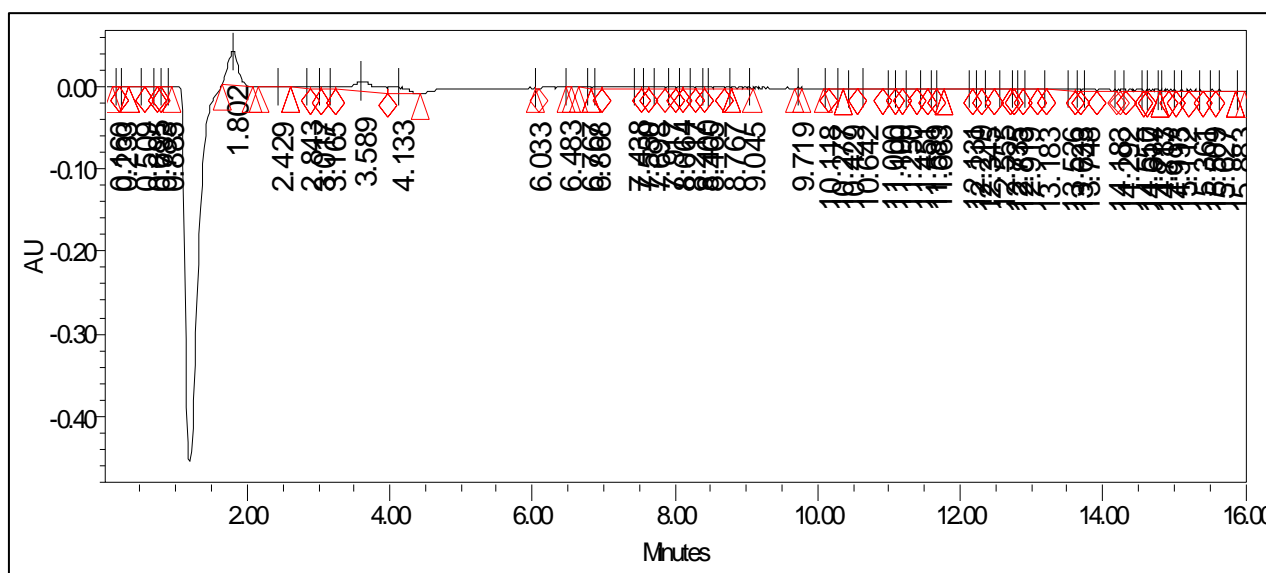
Tiempo de Retención	Área	Concentración de cloruros en ppm.
3.633	631422	101.35

Los resultados que se presentan a continuación, muestran los cromatogramas de las muestras que contienen el ion sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ).

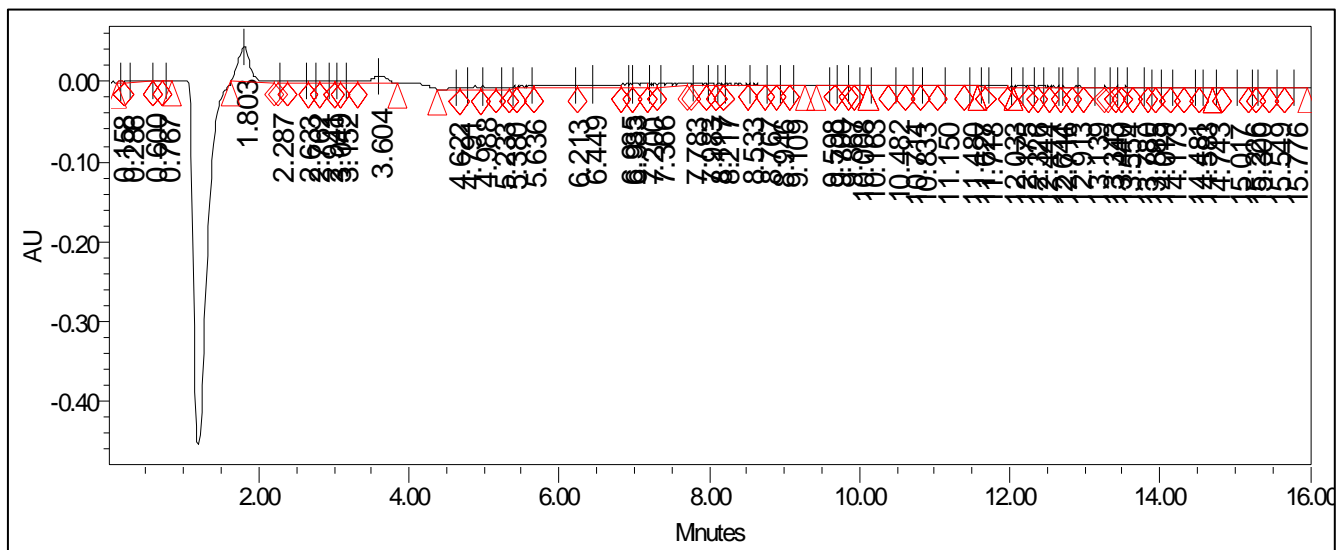
Las condiciones fueron:

- ❖ Solución eluyente: 4mM de ácido p-hidroxibenzóico, con 2,5% de metanol, ajustando el pH a 8.9 con hidróxido de sodio (NaOH), isocratica.
- ❖ A temperatura ambiente.
- ❖ Flujo: 1 mL / min.
- ❖ Inyección: 100  $\mu\text{L}$ .
- ❖ Detección: UV 310 nm indirectos.

Se corrieron 7 muestras en HPLC para la construcción de la curva de calibración; solo se muestran dos cromatogramas. Los datos se resumen en la tabla 4.9.



**Figura 63. 30 ppm de sulfato de zinc a 310 nm.**



**Figura 64. 50 ppm de sulfato de zinc a 310 nm.**

Los datos de los siete cromatogramas que identifican al ion cloruro se resumen en la tabla 4.5.

**Tabla 4.9 Datos de los cromatogramas de ZnSO<sub>4</sub>.**

ppm	Tiempo de retención	Área	% Área
200	13.641	6486	0.53
160	13.577	9271	1.06
130	13.581	28874	1.67
100	13.548	20014	1.94
70	13.681	12756	1.09
50	13.554	8797	0.48
30	13.633	2561	0.21

La curva de calibración para el ion sulfato se muestra a continuación (se omitieron los datos de 200 y 160ppm por estar fuera de parámetros de la columna).

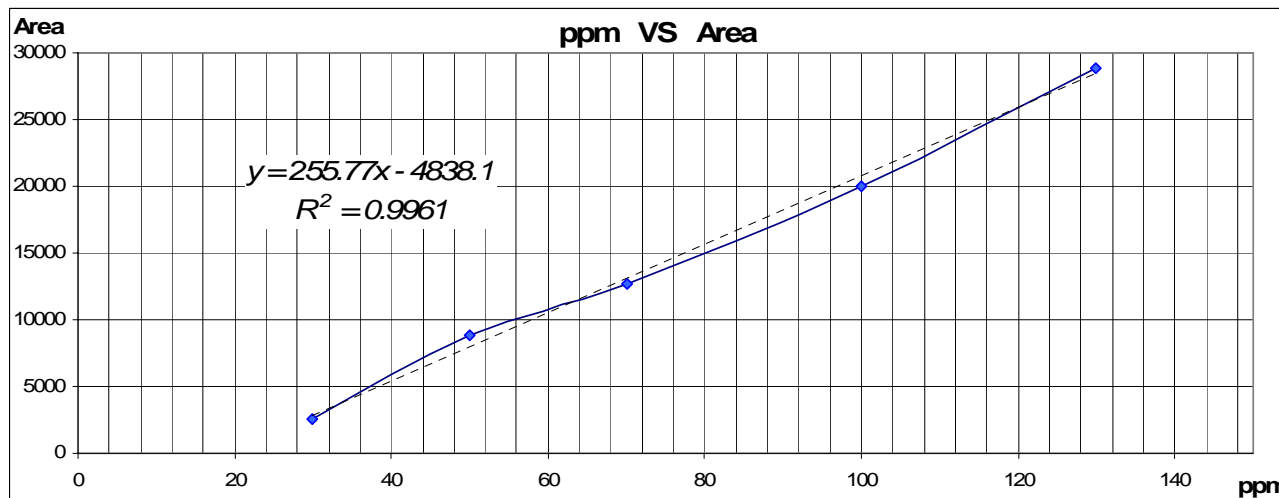


Figura 65. Curva de calibración para el ion sulfato.

La ecuación de la correlación de linealidad es la siguiente.

$$X = \frac{(y + 4838.1)}{255.77}$$

Donde :

$X = \text{Concentración (ppm)}$ .

$y = \text{area (señal)}$ . **(4.4.2)**

Con la ecuación 4.4.2 se obtienen las concentraciones reales inyectadas en HPLC. El porcentaje de error varía entre ellos (aproximadamente el 1%).

Tabla 4.10 Concentraciones reales de ZnSO<sub>4</sub>.

ppm	Concentración real.
130	131.80
100	97.16
70	68.79
50	53.31
30	28.93

Para la comprobación de la ecuación 4.4.2 se corrieron dos muestras de sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); los datos de los resultados se resumen en la tabla 4.11.

**Tabla 4.11 Concentraciones reales de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

ppm	Tiempo de retención	Área	% Área	ppm con la ecuación 4.4.2
100	13.667	22680	0.19	107.58
50	13.617	9135	0.36	54.63

El cromatograma de la solución de amina gastada, se muestra en la figura 62 y la cantidad de concentración del ion sulfato en la tabla 4.12.

**Tabla 4.12 Concentración de sulfatos en amina gastada.**

Tiempo de Retención	Área	Concentración de sulfatos en ppm.
13.615	11822	65.14

Todas las corridas fueron con un flujo de 1 mL/min a pesar de que las condiciones de uso de la columna nos dictan que es de 2 mL/min; esto solo desfasa los cromatogramas; como por ejemplo para cloruros la señal debería de salir en 2 min y sale casi en 4, para sulfatos en vez de salir en 7, sale en 14.

De los resultados mostrados en la tabla 4.8 y 4.12 se puede determinar que la técnica de caracterización "HPLC" es capaz de identificar y cuantificar las sales solubles termoestables en soluciones de amina.

## *Capítulo V*

# *CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES*



## 5. Conclusiones y recomendaciones.

### 5.1 Conclusiones.

Lo más importante en este trabajo es precisamente que los objetivos generales y particulares se completaron satisfactoriamente.

En la metodología preliminar; “identificación de contaminantes en soluciones de amina gastada” muestran que el análisis de las muestras de amina gastada es parte fundamental en el proceso de solucionar problemas operativos; porque con un simple conocimiento de las características de las soluciones de amina con ciertos contaminantes, podríamos inferir en la remediación y condiciones de la planta en la que se encuentra.

Para la cuantificación de sales solubles termoestables totales, la técnica utilizada ofrece una medida exacta de las sales de amina que no se regeneran; brinda un simple y sencillo método el cual forma parte de la técnica de análisis que se desarrolló.

Básicamente los objetivos que plantea el presente trabajo se satisfacen en la segunda etapa puesto que se desarrolló un estudio comparativo entre dos técnicas de caracterización.

Los resultados de las valoraciones potenciométricas denotan que la técnica no es viable o la mejor para satisfacer los objetivos; a continuación se muestran los errores significativos en la realización de esta técnica.



- ❖ Se pueden enmascarar resultados en la identificación de iones por que se utiliza un reactivo valorante para distintos iones que contiene la solución de amina gastada es por ello que no se puede saber con precisión que reacción ocurre.
- ❖ Como se puede observar en las gráficas obtenidas, son imperceptible los cambios durante la valoración, es casi imposible asegurar en que momento se pasa del punto de equivalencia, a consecuencia de las concentraciones con las que se trabaja.
- ❖ Las valoraciones tienen que ser potenciométricas porque por ser una solución de amina, el reactivo valorante no deben alterar químicamente a la amina como por ejemplo que la lleven a un estado de oxidación ó también no se busca que sean pruebas colorimétricas ni calorimétricas porque nos llevarían a errores de apreciación.

Una virtud que es muy importante destacar de esta técnica es que funciona muy bien en concentraciones que comúnmente se utilizan por llamarlas de alguna manera; como se puede observar en las gráficas obtenidas.

La cromatografía líquida de alta resolución, en sus diversas aplicaciones, ha demostrado ser una de las técnicas más eficaces y lo demuestra en el presente trabajo. Es relevante observar que los resultados obtenidos permiten la cuantificación y la determinación de sales solubles termoestables en las soluciones de amina es por ello, deja de ser susceptible obviamente con su error intrínseco.



Se estableció el desarrollo de la técnica de análisis para la determinación de sales solubles termoestables en soluciones de amina utilizadas en el endulzamiento de hidrocarburos.

1. Selección de la columna adecuada para HPLC.
2. Cumplir con las condiciones y especificaciones de uso de la columna.
3. Construir curvas de calibración según los iones a cuantificar.
4. Obtención de la correlación de linealidad.
5. Comprobación de la ecuación de linealidad.
6. Cuantificación y determinación de SST en la solución de amina gastada.
7. Cuantificación de sales solubles termoestables totales.

Siguiendo esta metodología se obtuvieron las condiciones óptimas para la identificación de dos de las 8 sales que se muestran en los parámetros de comercialización del gas natural.

Este trabajo además de darnos una idea más clara del proceso para la determinación de una técnica de análisis proporciona una serie de eventos que se deben considerar para estudios posteriores. Se pretende darle seguimiento al trabajo que ahora ha quedado planteado, pero con bases mucho más sólidas en la optimización de esta técnica.





## 5.2 Recomendaciones.

En la planta de endulzamiento de gas natural; el contenido de SST en las soluciones de aminas gastadas debería ser revisado frecuentemente, preferentemente en forma diaria o tres veces por semana como mínimo para detectar algún cambio. Si no se conocen las condiciones en que se encuentra la solución circulante, habría que hacer muchas suposiciones

Cambios drásticos y repentinos suelen indicar anomalías operativas que deberían ser corregidas a tiempo para mantener una operación sin problemas.

La carga de gas ácido en las soluciones pobre y rica también debe ser determinada frecuentemente.

El mayor valor de estos resultados reside en la precisión de las determinaciones y la evaluación de la condición general del solvente. Una vez que se ha determinado la condición del solvente pueden planearse y ejecutarse cambios de proceso para reducir o eliminar efectos negativos a largo plazo. El intervalo entre muestras periódicas variará según la aplicación y las necesidades del usuario.



## 6. Bibliografía y referencias.

1. **Abedinzadegan, A. M., & Meisen, A.**, (1999). A Novel Process for Diethanolamine Recovery from Partially Degraded Solutions. 1. Process Description and Phase Equilibria of the DEA-BHEP-THEED-Hexadecane System. *Ind. Eng. Chem. Res.* (38): 3096-3104.
2. **Abedinzadegan, A. M., & Meisen, A.**, (1998). Amine Degradation: Problems, Review of Research Achievements, Recovery Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* (38). Fürhacker M., Pressl A., Hallabais R.(2003). Aerobic biodegradability of methyl-diethanolamine (MDEA) used in natural gas sweetening plants in batch tests and continuous flow experiments. *Chemosphere*, **52**, pp:1743–1748.
3. **Aqil Jamal, Axel Meisen, C. Jim Lim.** *Chemical Engineering Science*, Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-I. Experimental apparatus and mathematical modeling. *61*(2006)6571–6589.
4. **Bishnoi Sanjay, Rochelle T Gary.** “Physical and chemical solubility of CO<sub>2</sub> in and aqueous methyl-diethanolamine”. *Fluid Phase Equilibria*. *168* (2000) 241-258.
5. **Clifford A. Hampel, Gessner G. Hawley.** *DICCIONARIO DE QUÍMICA*. Editorial Grijalbo S.A., segunda edición. Barcelona (1986). Pág 149-150.
6. **Corrado Sarzanini, Maria Concetta Bruzzoniti, Edoardo Mentasti.** *Journal of Chromatography A*. Preconcentration and separation of haloacetic acids by ion chromatography. *850*(1999)197–211.
7. **Edward Kaiser, Jeffrey S. Rohrer, Detlef Jensen.** *Journal of Chromatography A*. Determination of trace anions in high-nitrate matrices by ion chromatography. *920*(2001)127–133.
8. **Energy Information Administration (EIA)**, International Energy Annual 2002, DOE/EIA-0219(2002)(Washington, DC, March 2004). Web site [www.eia.doe.gov/iea/](http://www.eia.doe.gov/iea/).



9. **Gas Treating Service y Technology.** “PRO’SCHOICE” (UCARSOL/SELEXOL). Procedimiento para determinar CO<sub>2</sub> como el contenido total de gas ácido de soluciones ucarsol “HS” y contenido de sales de amina térmicamente estables.
10. **G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L** (laboratorio de servicios a la Industria Petrolera) nota técnica NT/1.
11. **Lars Kucka, Ivo Muller, Eugeny Y. Kenig, Andrzej Górak.** *Chemical Engineering Science.* On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions. 58(2003)3571–3578.
12. **M. Madera, W. Hoflinger, R. Kadnar.** *Journal of Chromatography A.* Ion chromatographic identification and quantification of glycol degradation products. 997(2003)279–284.
13. **NOM-001-SECRE-2003.** CALIDAD DEL GAS NATURAL (CANCELA Y SUSTITUYE A LA NOM-001-SECRE-1997, CALIDAD DEL GAS NATURAL).
14. **Patrick E. Holub, P.E. y Carlos A. Frey, P.E.** *Primeras jornadas sobre Operación y Mantenimiento de Plantas de Aminas.* Distintos tipos de análisis y controles a soluciones de aminas (operaciones unitarias). T-19 Huntsman Corporation – Houston, TX.
15. **Roldán, R. R., Manríquez, A. V., & Cruz, G. L (2006).** Control de la Corrosión y de la Espumación en Plantas de Endulzamiento con Aminas. En memorias de la XLVI Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Monterrey Nuevo León, 25-27 de Octubre.
16. [http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/se\\_8.htm/](http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/se_8.htm/)
17. [http://www.gas.pemex.com/PEMEX\\_Gas/Conozca+Pemex+Gas/Infraestructura/Producción/Plantas+de+Proceso/Endulzamiento/](http://www.gas.pemex.com/PEMEX_Gas/Conozca+Pemex+Gas/Infraestructura/Producción/Plantas+de+Proceso/Endulzamiento/)
18. <http://elpetroleo.aop.es/Tema9/CAPITULO%2009.pdf>