

# ANÁLISIS DE CONTAMINANTES

VALORACION TECNOLOGICA DEL PETROLEO Y SUS PRODUCTOS

Elaboro: Jesus Ricardo Salazar Rosas

# Introducción

- Los yacimientos petrolíferos contienen arenas bituminosas que son compuestos de una especie de betún con sales y agua, los cuales deben ser removidos para realizar posteriormente el proceso de refinación.

# Agua congenita

El agua congenita es agua salada que se encuentra en los intersticios de la roca, asociada a la explotación de hidrocarburos.

En México, durante 2002, en la explotación de petróleo crudo y gas natural, se produjeron 12.09 millones de metros cúbicos de agua congénita, de los cuales se reinyectó 86.4%.

# Tratamiento de aguas congénitas

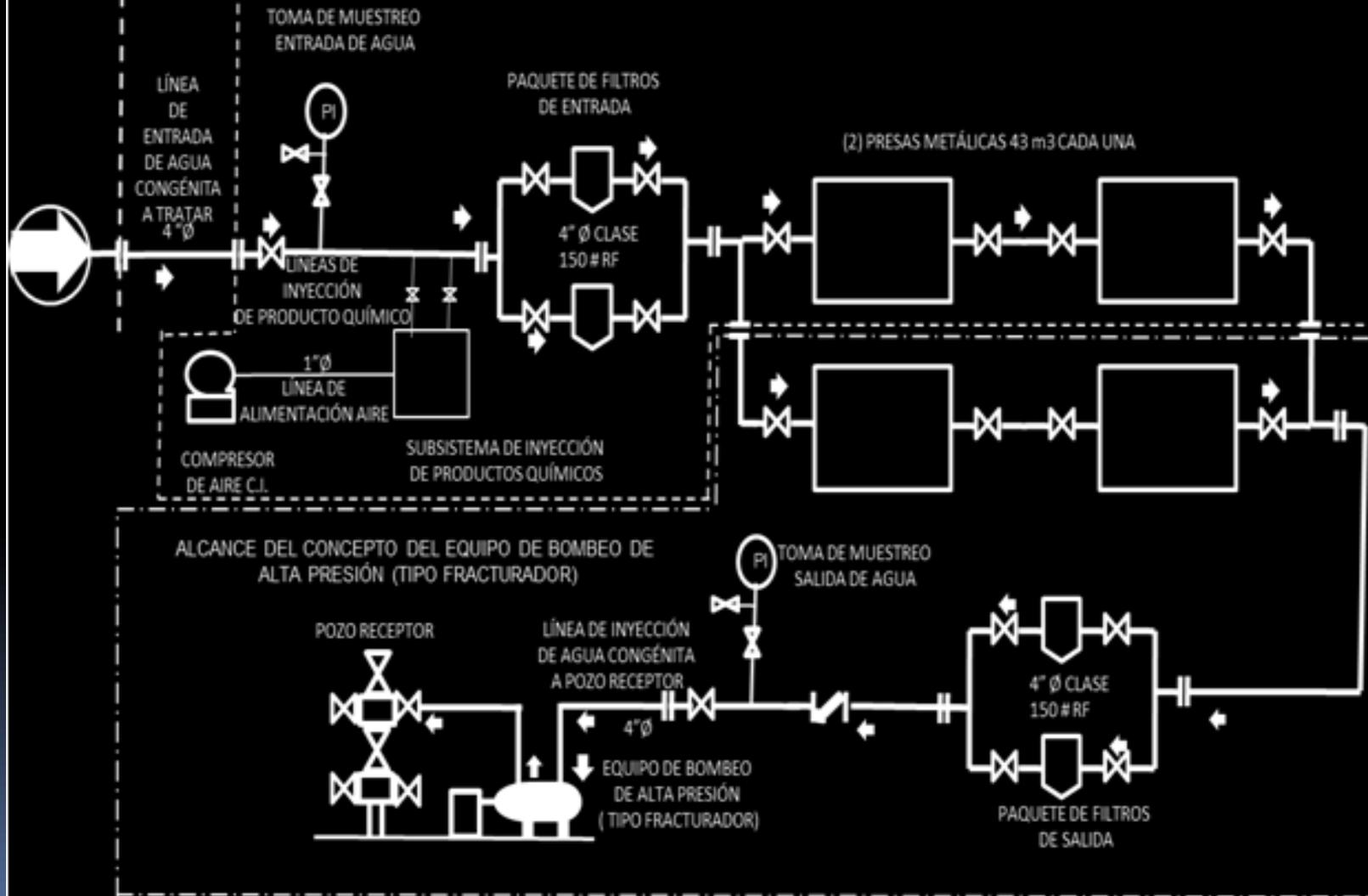
- En México el agua congenita se utiliza en la recuperación secundaria, por lo que se debe someter a un tratamiento de "limpieza". Considerando las características y la composición del subsuelo en la zona donde se realizará la inyección del agua tratada, se identificaron los contaminantes cuya remoción es indispensable. En primer lugar, para evitar el fenómeno de colmatación, se necesita remover completamente los sólidos suspendidos así los compuestos que generan el agua calcárea.

# Remoción de sólidos y minerales

- Los minerales son eliminados mediante el ablandamiento con cal y carbonato de sodio, seguido por una sedimentación para eliminar los sólidos, además de que es un tratamiento efectivo para la remoción de la dureza (más de 98%).

ALCANCE DEL CONCEPTO DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO QUIMICO DE AGUA CONGENITA EN POZO RECEPTOR

SISTEMA DE TRATAMIENTO QUIMICO DE AGUA CONGENITA EN POZO RECEPTOR



# Sales

- La presencia de sales en el petróleo crudo es un serio problema a la perforación, bombeo y los procesos de refinado, así como durante el transporte. Los niveles excesivos de sal puede causar problemas de corrosión y obstrucción de los ductos ocasionando perdidas económicas.

El contenido de sal en el petróleo crudo es variable pero el promedio debe estar en 23.5 lbs/bls.

# Determinación de sal en el crudo

Existe una gran diversidad de métodos para determinar la cantidad de sal en el petróleo crudo. Puede ser mediante:

- Procesos experimentales
- Analizadores de sales
- Métodos Electrométricos

# Método Experimental

Este procedimiento se usa para determinar la cantidad de sal en el petróleo crudo en lbs/1000 bls

- Agitar la muestra e inmediatamente transferir y tomar 50ml con una probeta
- Verter la probeta en un embudo de separación e ir agregando xileno de 10 en 10 ml hasta llegar a 50ml
- Agregar de 3 a 5 gotas de desemulsificante (F-46) e inhibidor de sulfuro.
- Agregar 50 ml de agua destilada hirviendo y tapar el embudo
- Invertir el embudo de separación 2 o 3 veces mientras se ventila libera presión hasta que no haya presión aparente
- Agitar el embudo 5 minutos.
- Cuando las capas de agua y muestra se separen, separar las capas por filtración utilizando papel filtro # 1.
- Realizar un blanco

# Analizadores de sales

- El contenido de sal se determina midiendo la conductividad de una solución de petróleo crudo en un disolvente, cuando se somete a una eléctrica alterna actual y se obtiene mediante la comparación de la conductancia resultante a un Curva de calibración de mezclas de sales conocidos.

Koehler Instrument Company

K23050



# Método Electrométrico

Este método nos da una aproximación de la cantidad presente de cloruro y su concentración en el petróleo crudo.

Este método mide la conductividad en el petróleo crudo y los valores indicados en unidades SI deben ser considerados como los estándares.

# Afectaciones y pérdidas

- Las pérdidas económicas a causa de la sal se enfoca principalmente en la corrosión;

La corrosión afecta los gastos pues hay que contemplar situaciones como son el costo del cambio o reparación del metal corroído incluyendo, claro está, el costo de la mano de obra requerida.

La rotura por corrosión de un tramo de tubería de abastecimiento de agua a una refinería de petróleo, puede costar miles de pesos.

- La contaminación es otro factor importante, pues además de presentar amonestaciones económicas existen severas consecuencias para el ambiente que son dañinas y difíciles de contener.

# Deshidratación y Desalación

En México, PEMEX realiza la desalación y deshidratación del crudo.

Estos procesos tienen a ser muy costosos, sin embargo se vuelven mucho mas rentables cuando se encuentra un aprovechamiento adecuado de desechos\* esta alternativa se ha visto en el proceso de recuperación secundaria de los yacimientos, reduciendo costos , y aumentando la productividad

# Deshidratación del crudo

La deshidratación de crudos es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada con el crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, hasta lograr reducir su contenido a un porcentaje igual o inferior al 1 % de agua.



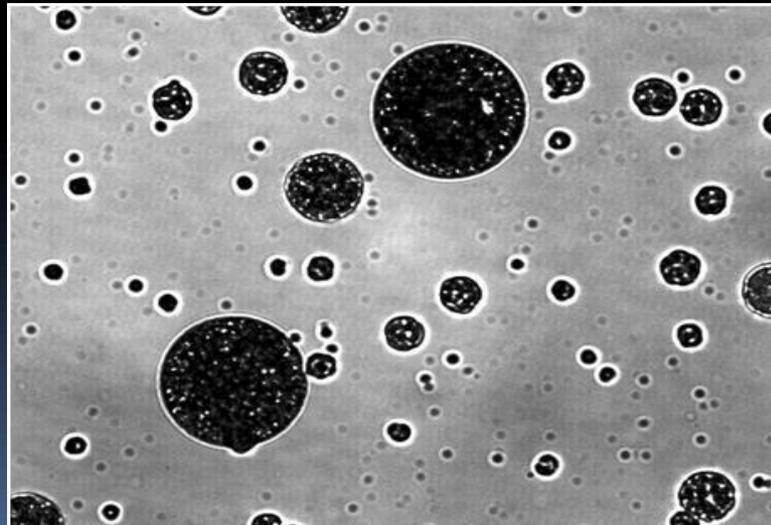
# Agua Libre

El agua libre, se separa fácilmente del crudo por acción de la gravedad, tan pronto como la velocidad de los fluidos es la indicada

# Emulsiones

La otra parte del agua está combinada con el crudo en forma de emulsión de gotas de agua dispersadas en el aceite

Las emulsiones se pueden reducir eliminando la turbulencia y removiendo el agua del aceite lo más pronto posible.



# Métodos de deshidratación

Existen diversos métodos para realizar la deshidratación del petróleo. En general, se usa una combinación de los métodos térmicos y químicos con uno mecánico o eléctrico para lograr la deshidratación efectiva de la emulsión .

La deshidratación del crudo nos permite evitar

- El agua causa corrosión en tanques y oleoductos
- Aumento en el costo de transporte del petróleo
- Mayor gasto de los equipos debido al manejo de un volumen tan grande

# Sedimentación y deshidratación

Es el método más simple, consiste en la utilización de la fuerza de gravedad para que las gotas puedan sedimentarse. Se llenan tanques con petróleo y se le deja estático para la sedimentación, posteriormente se le aplica calentamiento y un desemulsificante.

Con ayuda de deflectores se realiza la desgasificación y se evita que vuelvan a surgir emulsiones

# Tratamiento térmico

El tratamiento por calentamiento consiste en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor.

En este método se le aplica calor a la emulsión para reducir la tensión superficial y poder romperla aumentando la solubilidad, reduciendo la viscosidad lo que promueve la separación por gravedad

Esto acelera la velocidad de los desemulsificantes así como la expansión y gasificación de agua debido al gradiente de temperatura

# Tratamiento eléctrico

- Involucra la utilización de un campo eléctrico con el propósito de que las gotas se muevan a los electrodos y caigan por gravedad, esto sucede porque las partículas sean atraídas entre si cuando se forma un campo eléctrico de alto voltaje, estos procesos son poco rentables, pues requieren de mayor temperatura y presión que los procesos quimicos

# Tratamiento químico

El tratamiento químico consiste en aplicar un producto desemulsionante, el cual debe ser inyectado tan temprano como sea posible a nivel de superficie o en el fondo del pozo. Esto permite más tiempo de contacto y puede prevenir la formación de emulsión y permite su posterior separación por gravedad.

# Desalación del crudo

El crudo antes de ser fraccionado, debe ser acondicionado para lograr una operación eficiente.

El petróleo que se recibe en las refinerías, contiene impurezas que son perjudiciales para los equipos, productos y procesos.

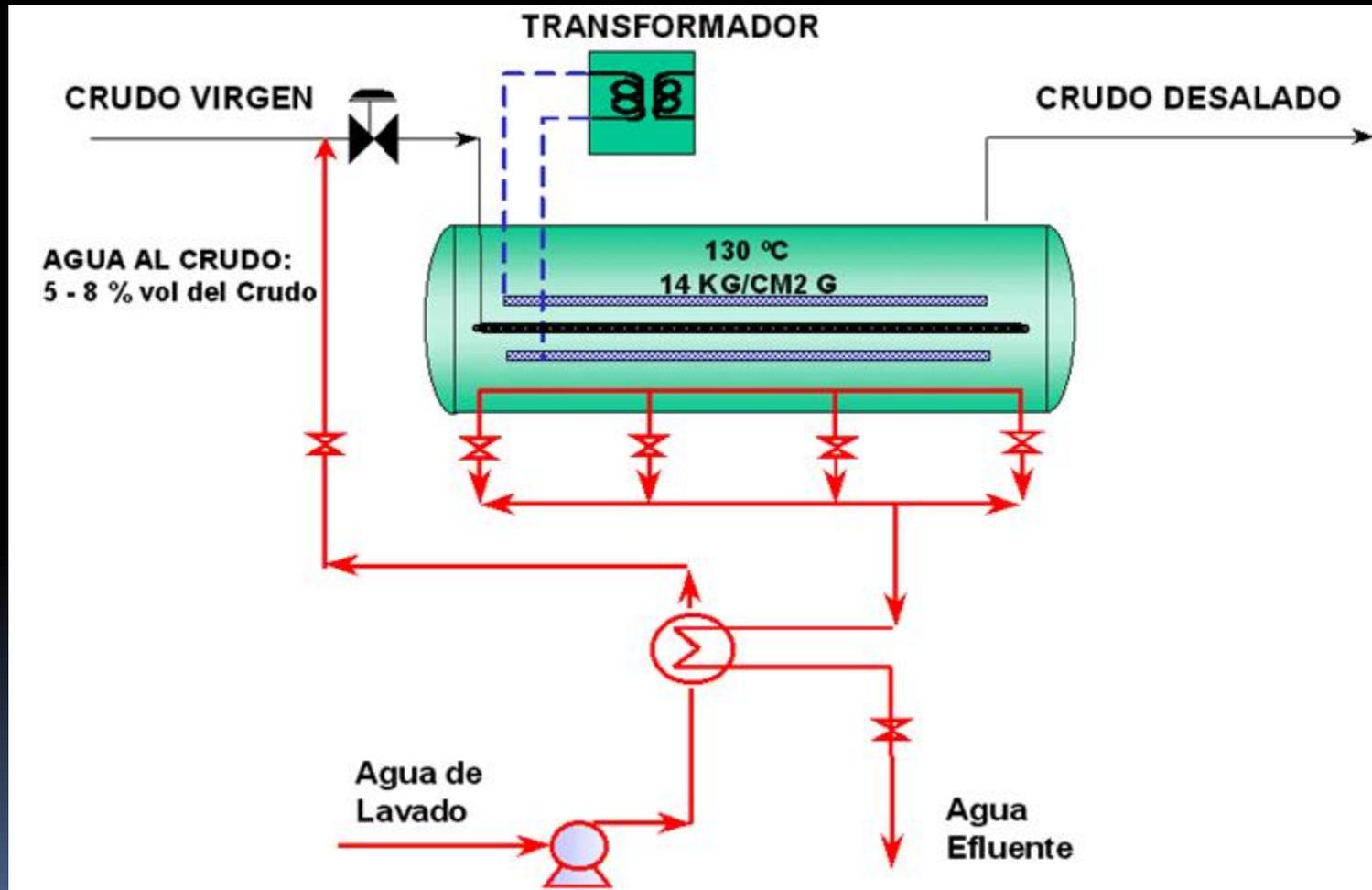
Las sales, como el cloruros de sodio, calcio y magnesio, estas sales en las condiciones del proceso se hidrolizan formando ácido clorhídrico, que es altamente corrosivo y sumamente perjudicial para los equipos.



# Desalado

Los sólidos y las sales disueltas en dispersas suspensión son extraídas en los desaladores ya que es muy caro decantarlas y eliminarlas por gravedad.

# Desalador



# Dosificación de NaOH

Puesto que los desaladores tienen una eficiencia media del 95% no elimina la totalidad de las sales, por tal motivo se les inyecta una solución NaOH para convertirlas en NaCl.

El cloruro de sodio tiene una constante de hidrólisis menor que las otras sales, lo cual se minimiza la formación de ácido, por ende reduce la generación de corrosión a la unidad.

# Azufre

La presencia de azufre puede afectar críticamente la viabilidad económica de un pozo petrolero, pues si contiene demasiado será necesario agregar un proceso de adulzamiento.

El azufre es un elemento natural del petróleo crudo. Los combustibles que se obtienen del petróleo, pueden variar su % de azufre en dependencia del tipo de crudo. Los combustibles pesados normalmente tienen un alto contenido de azufre. Los combustibles livianos tienen un menor contenido de azufre porque éste puede reducirse o eliminarse durante el proceso de refinación.

# Sulfuros presentes en el crudo

El azufre elemental y algunos compuestos derivados de él, pueden estar presentes en el petróleo crudo como el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), mercaptanos, sulfuros, tiofenos y disulfuros entre otros.

El sulfuro de hidrógeno es el principal contribuyente a la corrosión en las unidades de procesamiento de refinería y las tuberías; otras sustancias corrosivas son el azufre elemental y mercaptanos.

Según el porcentaje de azufre que contenga el petróleo, este se puede clasificar en petróleo dulce o petróleo amargo.

# Petróleo dulce

El petróleo dulce es un tipo de petróleo al que se le da esta clasificación cuando su porcentaje de azufre es menor al 0.42%

El petróleo dulce contiene pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. Es considerado un petróleo de alta calidad por lo que tiene una gran demanda a nivel mundial. El término "dulce" se origina en el hecho de que un bajo nivel de azufre proporciona un sabor ligeramente dulce y olor agradable.



# Petróleo amargo

A un petróleo se le cataloga como amargo cuando posee una alta cantidad de impureza de azufre (superior al 5%)

La mayoría del azufre en el petróleo crudo se produce unidos a átomos de carbono, con una pequeña cantidad produce como azufre elemental en solución y como sulfuro de hidrógeno .

Aceite amargo es tóxico y sumamente corrosivo, especialmente cuando el aceite contiene altos niveles de sulfuro de hidrógeno, por lo que necesita ser retirado antes de ser transportado por los petroleros , por razones de seguridad.

# Determinación de azufre en el crudo

Para determinar el contenido de azufre podemos usar la técnica de Fluorescencia de rayos X.

El método es rápido, no destructivo y requiere mínimas cantidades de la muestra

# Fluorescencia de rayos X

La muestra se coloca en la trayectoria de un haz de rayos X. Los rayos X excitan los átomos de azufre y los rayos parciales restantes se dispersan.

El detector genera impulsos eléctricos que son proporcionales a la energía entrante de rayos-X.

La concentración de azufre se calcula mediante la comparación de los recuentos obtenidos a partir de los pulsos con los de los estándares de calibración.

# Hidrodesulfuración del crudo

La hidrodesulfuración también conocido como HDS es un proceso en el que se elimina el azufre del petróleo crudo.

La reducción de azufre se lleva a cabo mediante hidrogenólisis rompiendo el enlace C-S para producir  $H_2S$  e hidrocarburos libres de azufre. No obstante, durante el proceso ocurren reacciones secundarias como la hidrogenación.

La reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo en un reactor a elevadas temperaturas que van desde 300 a 400 ° C y elevadas presiones que van desde 30 hasta 130 atmósferas de en presencia de un catalizador que consiste de una alúmina impregnada con base de cobalto.

# Hidrogenólisis

La hidrogenólisis es una reacción en la cual el enlace carbono-azufre se escinde por hidrógeno. La reacción consiste en introducir hidrógeno en la molécula produciendo sulfuro de hidrogeno, que se elimina posteriormente en una columna de "stripping".

Posteriormente el sulfuro de hidrógeno se recupera y finalmente se convierte en azufre

# Hidrogenación

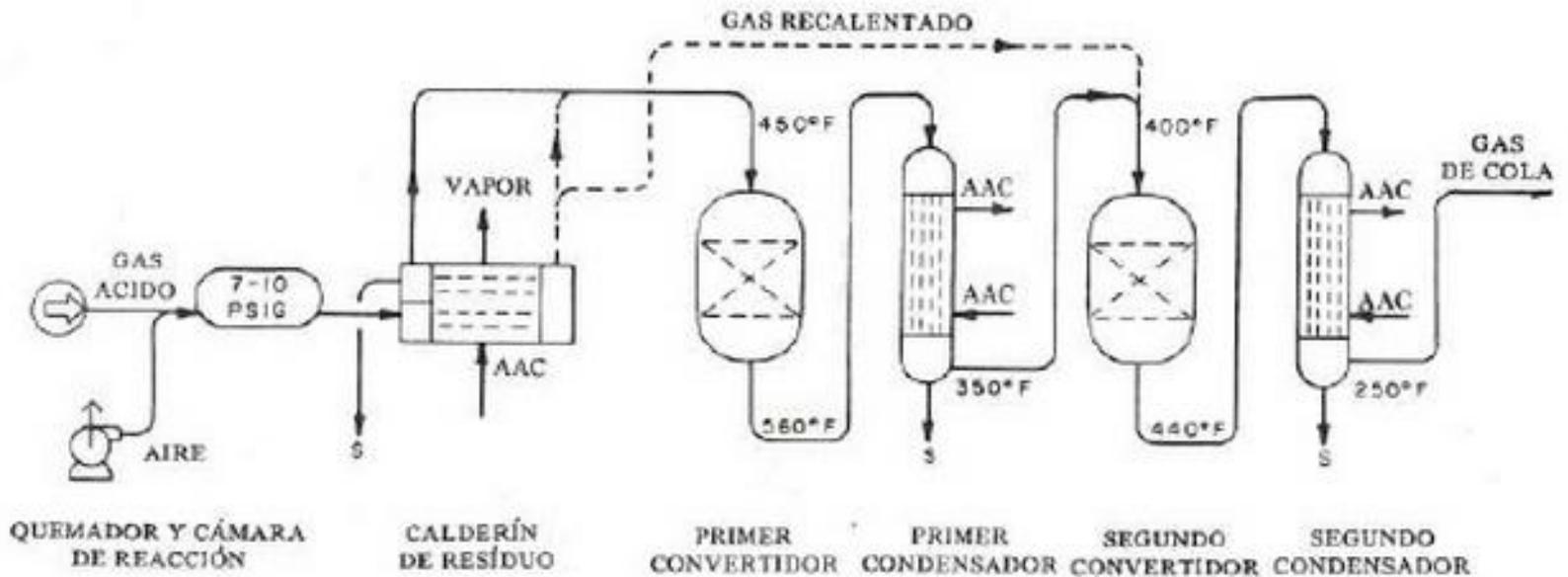
- Este proceso se emplea comúnmente para saturar compuestos orgánicos alquenos. hidrógeno se añade a dobles y triples enlaces en hidrocarburos, a diferencia de la hidrogenólisis aquí solamente se añade el hidrogeno sin romper enlaces.

# Proceso de superclaus

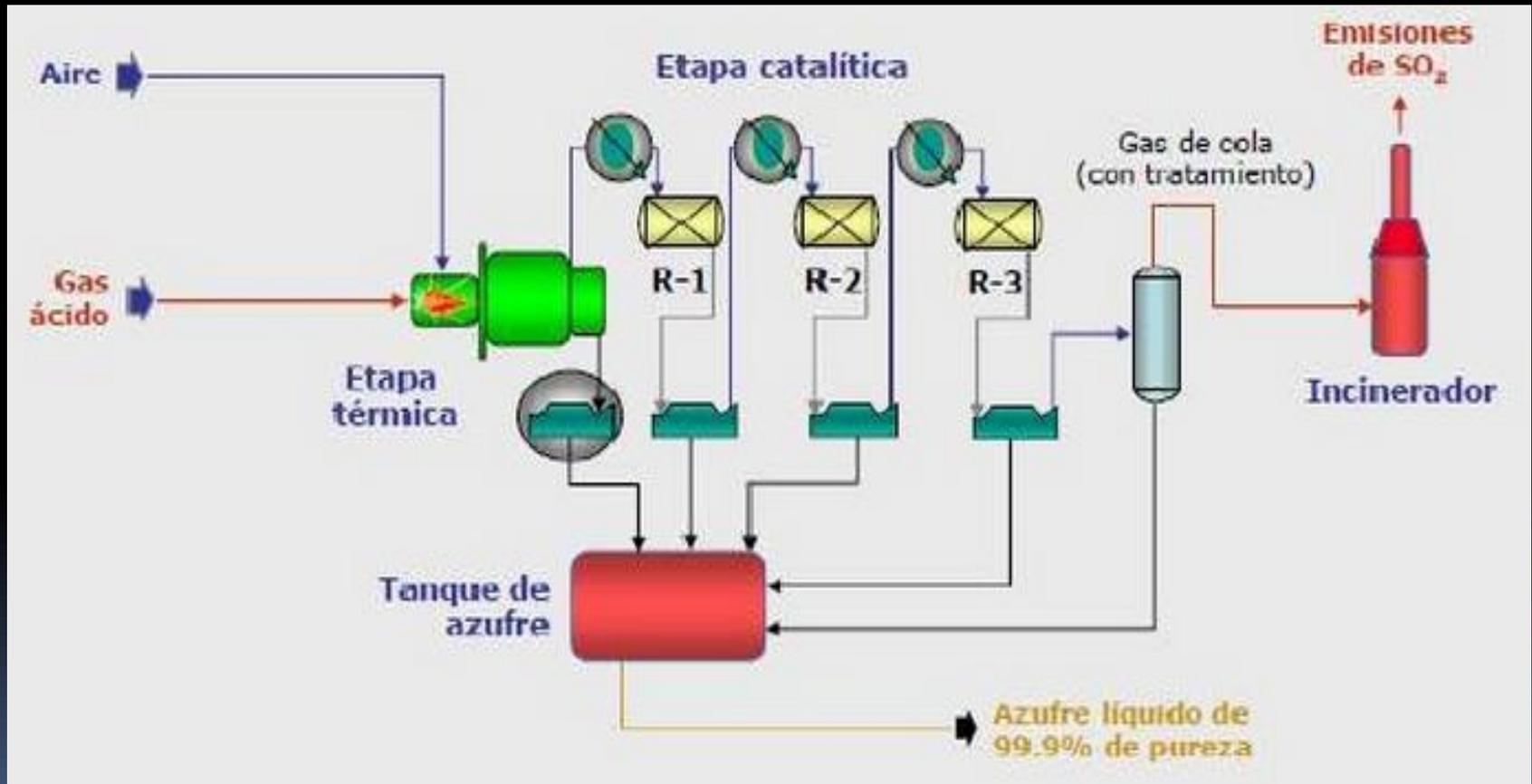
El objetivo principal de este proceso es convertir el  $H_2S$  en azufre elemental. Las plantas recuperadoras de azufre que cuentan con el proceso de superclaus tienen un rendimiento de recuperación de azufre de 98.5% a diferencia de las plantas de Claus que no supera el 95%.

En el proceso de superclaus se usa alúmina ( $Al_2O_3$ ) mismo catalizador que se usa con Claus con la diferencia de que en el proceso de Claus solo pasa por un catalizador mientras que en superclaus pasa por 3, los 2 primeros son de  $Al_2O_3$  y el tercero es por un catalizador de oxidación selectiva, por lo que con el tercer catalizador se alcanza una pureza del 99.9% de pureza pues no oxida el  $H_2S$  a azufre y a agua sino que lo deja como ácido sulfhídrico y dióxido de azufre.

# Diagrama de flujo Claus



# Diagrama de flujo Superclaus



# Nitrógeno

- La industria petrolera es la tercera generadora de óxidos de nitrógeno, los gases del óxido de nitrógeno son un grupo de gases que combinan nitrógeno y oxígeno; los óxidos de nitrógeno reaccionan con la luz solar. Estos gases son también componentes de la lluvia ácida, la exposición a altos niveles de óxidos de nitrógeno pueden causar náuseas, irritación de los ojos y la nariz, formando edemas pulmonares.

# Determinación de $N_2$ en el crudo

La cantidad de  $N_2$  en el petróleo puede medirse mediante:

- Proceso de Kjeldahl: este proceso refleja la cantidad total de nitrógeno en el agua analizada
- Proceso de quimioluminiscencia: determina trazas de nitrógeno total.

# Hidrodensnitrógeno (HDN)

Igual que en la reducción de azufre en la hidrodensnitrógeno se realiza una reacción para reducir el contenido de nitrógeno en el petróleo. (no puede exceder las 50 ppm o envenenaría el catalizador)

La reacción de hidrodensnitrógeno se ha postulado como ocurre en tres pasos:

